

Jefferson Jean do Rosário

**FABRICAÇÃO DE ESPONJAS CERÂMICAS À BASE DE MULITA
E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO EM QUEIMADORES
POROSOS RADIANTES**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica
Orientador: Prof. Dr.-Ing. Márcio Celso
Fredel

Florianópolis
2013

Rosário, Jefferson Jean do

Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mulita e avaliação de seu desempenho em queimadores porosos radiantes [dissertação] / Jefferson Jean do Rosário ; orientador, Márcio Celso Fredel - Florianópolis, SC, 2013. 126 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Inclui referências

1. Engenharia Mecânica. 2. Queimadores porosos. 3. Sinterização reativa. 4. Mulita. 5. Ensaio dinâmico. I. Fredel, Márcio Celso. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

Jefferson Jean do Rosário

**FABRICAÇÃO DE ESPONJAS CERÂMICAS À BASE DE MULITA
E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO EM QUEIMADORES
POROSOS RADIANTES**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 05 de março de 2013.

Prof. Júlio César Passos, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.
Orientador/Presidente da banca
EMC/UFSC

Prof. Amir Antônio Martins de
Oliveira Junior, Ph.D.
EMC/UFSC

Prof. Rolf Bertrand Schroeter, Dr.Eng.
EMC/UFSC

Prof. Dachamir Hotza, Dr.-Ing.
EQA/UFSC

Aos meus pais,
que sempre acreditaram
no valor da educação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Márcio Celso Fredel pela orientação.

Gostaria de agradecer ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica-UFSC e ao CNPQ pelo financiamento da minha bolsa.

À Petrobrás pelos recursos disponibilizados no projeto TERMOPOR, viabilizando a realização de toda parte experimental deste trabalho.

Aos companheiros do CERMAT, Vitrocerlab e a todos os outros, mas principalmente Diego Blaese, Rafaela do Vale Pereira, Marcela Moura, Francielly Cesconeto e Roberta Minussi, pelo apoio nos momentos fáceis e difíceis.

Agradecimento especial aos que fizeram parte do projeto, Cauê Corrêa da Silva, Mirella Leite, Rafael Paiotti Guimarães e Daphiny Pottmaier pelo bom trabalho realizado.

Aos colegas do Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET-UFSC), representados pelo Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Junior pelo apoio na realização dos ensaios, disponibilizando não apenas a estrutura laboratorial, mas também seu conhecimento.

Ao Laboratório de Vibração e Acústica, principalmente ao Luiz Lenzi Neto, pelo apoio na realização dos ensaios de ressonância.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM-UFSC), principalmente a Patrícia Prates pelo apoio na quantificação de fases pelo método de Rietveld.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC), pela disponibilização de equipamentos para a caracterização das amostras.

RESUMO

Visando a aplicação em queimadores porosos radiantes, esponjas cerâmicas de mulita com porosidade aberta foram fabricadas pelo método da réplica da esponja polimérica. A mulita é um material formado por alumina e sílica, que devido a sua estrutura apresenta alta resistência ao choque térmico e estabilidade a alta temperatura, requisitos necessários para a aplicação requerida. Em estudo de reologia conduzido para suspensões precursoras da mulita (contendo pó de alumina e sílica coloidal), definiu-se 2,00% de bentonita e 0,75 e 1,00% de CMC em peso como aditivos para as suspensões utilizadas na impregnação de esponjas poliméricas. Esponjas com dupla impregnação também foram fabricadas visando à melhora das propriedades mecânicas com a melhora do recobrimentos dos filamentos das esponjas. A formação da mulita a partir desta mistura ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) foi caracterizada utilizando quantificação de fases pelo método de Rietveld. Com tratamento a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, 90,3% das fases cristalinas foram identificadas como mulita, formada por sinterização reativa entre seus precursores. As esponjas fabricadas foram testadas por ensaios dinâmicos de avaliação do módulo elástico através da ressonância de barras para a caracterização da perda do módulo elástico por choque térmico. Na melhor condição, esponjas com simples impregnação apresentaram queda do módulo elástico em função do aumento de ciclos de choque térmico na ordem de 22% em relação àquelas com dupla impregnação que apresentaram 61%, após 12 choques térmicos. Por outro lado, a tensão de ruptura em compressão das amostras com dupla impregnação se mostrou 14 vezes superior àquelas com simples impregnação. Sendo assim, observa-se que o aumento da resistência mecânica não tem relação com o aumento da resistência ao choque térmico. Testes de operação em diferentes condições foram realizados para avaliar a perda de resistência em operação. Tempo (entre 10 min e 6 h) e temperatura (entre 1250 e $1500\text{ }^\circ\text{C}$) de operação foram variados. Nestas condições os queimadores sobreviveram aos ciclos térmicos e as temperaturas impostas, mostrando assim que este material é passível de utilização em condições reais.

Palavras-chave: queimadores porosos; sinterização reativa; mulita; ensaio dinâmico; teste de operação.

ABSTRACT

Aiming applications as porous radiant burners, mullite ceramic sponges with open porosity were fabricated by the replica method of polymeric sponges. Mullite is a material consisting of alumina and silica, which due to its structure presents high thermal shock resistance and high temperature stability, important requirements for the application as porous radiant burners. In the conducted study, the rheology of suspension of mullite precursors (containing alumina powder and colloidal silica) laid up 2.00 wt.% of bentonite and 0.75 and 1.00 wt.% CMC as additives for the suspensions used in the impregnation of polymeric sponges. Sponges with double impregnation were also made in order to improve the mechanical properties of coatings with thicker filaments. The formation of mullite from this mixture ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) was characterized using quantification of phases by the Rietveld method. After treatment at 1600 °C for 4 h, 90.3% of the crystalline phases were identified as mullite formed by reaction sintering between its precursors. The sponges were tested by dynamic tests to evaluate the elastic modulus using resonance bar to characterize the loss of elastic modulus by thermal shock. In the best condition, sponges with simple impregnation, the elastic modulus decreased with the increase of cycles of thermal shock in the order of 22% compared with those double impregnated, which showed 61%, after 12 thermal shocks. Moreover, the tensile strength in compression of the samples with double impregnation was 14 times higher than those with simple impregnation. Thus, it was observed that increasing mechanical strength is not related to the increased resistance to thermal shock. Operation tests were conducted under different conditions to evaluate the loss of strength in operation. Operation time (between 10 min and 6 h) and temperature (between 1250 and 1500 °C) were varied. The burners survived the thermal cycles and temperatures imposed, thereby showing that this material is capable to be used in real conditions.

Keywords: porous burners; reaction sintering; mullite; dynamic test; operation tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de um queimador poroso de duas camadas.	30
Figura 2 - Placa difusora a) posicionada no teste do queimador: 1- placa difusora; 2- isolamento térmico; 3- queimador poroso; b) vista de frente: 1- distribuição dos orifícios na placa.	31
Figura 3 - Principais métodos de processamento de cerâmicas macroporosas.	33
Figura 4 - Modelo de dupla camada - distribuição de cargas e potenciais superficiais. IHP e IOP: Plano interno e externo de Helmholtz, respectivamente.	35
Figura 5 - Variação do potencial superficial.	36
Figura 6 - Configuração das camadas envolvendo uma partícula em suspensão.	37
Figura 7 - Curvas de a) Fluxo e b) Viscosidade dos diferentes comportamentos reológicos.	38
Figura 8 - Esquemas das curvas de tensão-deformação para materiais celulares (a1) elastoméricos, (b1) dúcteis, (c1) frágeis; e seus respectivos modos de colapso, (a2) flambagem elástica, (b2) escoamento plástico e (c2) fratura frágil.	40
Figura 9 - Modos de fratura de espumas cerâmicas a) superficial; b) na direção de maior tensão cisalhante e c) propagação de uma única trinca... ..	42
Figura 10 - Diagrama de fase binário Al_2O_3 - SiO_2 . Linhas cheias mostram fusão incongruente (mulita eutética-corundum a 1850 °C) e linhas pontilhadas fusão congruente (peritético a 1810 °C). Várias regiões de imiscibilidade também estão indicadas.	48
Figura 11 - Estágios da formação da mulita a partir de diferentes matérias-primas: sendo RSS, sílica vítrea e $\alpha-Al_2O_3$ e RSC, cristobalita e $\alpha-Al_2O_3$. ..	50
Figura 12 - (a) Sinterização por fase líquida e (b) Sinterização no estado sólido.	51
Figura 13 - Modos de vibração (a) flexional e (b) torcional para uma barra com as linhas nodais indicadas. Barra de secção retangular excitada para captação das frequências (c) flexionais e (d) flexionais.	53
Figura 14 - Posicionamento do corpo de prova na medida das frequências de ressonância flexional e torcional usando suporte direto e transdutores diretos.	54
Figura 15 - Curvas de tratamento térmico de sinterização em diferentes temperaturas. Todas as curvas seguem com resfriamento natural na atmosfera do forno.	60

Figura 16 - Curva de tratamento térmico de pré-sinterização. A curva segue com resfriamento natural na atmosfera do forno.	63
Figura 17 - Choque térmico realizado nas barras cerâmicas, a) retirada das amostras do forno e b) resfriamento com fluxo de ar forçado.	67
Figura 18 - Configuração da bancada de teste no LVA-UFSC. Excitação por impulso, parte 1.	68
Figura 19 - Configuração da bancada de teste no LVA-UFSC. Excitação por impulso, parte 2.	68
Figura 20 - Bancada de testes a: 1) suporte da amostra 2) termopar 3) sistema de aquisição de dados 4) monitoramento da temperatura em função do tempo 5) entradas de ar e gás; b: controle das vazões de ar e gás.	70
Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula da alumina, bentonita e sílica.	73
Figura 22 - Morfologia do pó de alumina.	74
Figura 23 - Morfologia do pó de bentonita.	74
Figura 24 - Potencial zeta dos pós de alumina, bentonita e sílica coloidal em função do pH.	75
Figura 25 - Espectros de difração de raios-x da alumina, bentonita e sílica coloidal e identificação das fases cristalinas.	76
Figura 26 - Gráficos de comportamento reológico. Tensão de cisalhamento (Pa) vs. taxa de cisalhamento (s^{-1}). a) 1,00 e b) 2,00% em peso de bentonita variando a quantidade de CMC.	78
Figura 27 - Gráficos de comportamento reológico. Viscosidade (Pa.s) vs. taxa de cisalhamento (s^{-1}). a) 1,00 e b) 2,00% em peso de bentonita variando a quantidade de CMC.	79
Figura 28 - Viscosidade (Pa.s) em função da quantidade de CMC (% em peso) para suspensões com 1,00 e 2,00% de bentonita em uma taxa de cisalhamento de $100 s^{-1}$	80
Figura 29 - Densidade geométrica em função da quantidade de CMC (% em peso) para suspensões com 1,00 e 2,00% de bentonita.	81
Figura 30 - Esponjas impregnadas com as diferentes suspensões produzidas.	82
Figura 31 - Etapas de fabricação de esponjas. a) esponja polimérica, b) esponja polimérica impregnada, c) esponja pré-sinterizada e d) esponja sinterizada.	82
Figura 32 - Análise dilatométrica da mistura precursora da mulita.	84
Figura 33 - Porosidade total (%) em função das condições de tratamento térmico.	85

Figura 34 - Porosidade fechada (%) em função das condições de tratamento térmico.....	86
Figura 35 - Retração térmica linear (%) em função das condições de tratamento térmico.....	87
Figura 36 - Espectros de difração de raios-x da mistura precursora da mulita pré-sinterizada e sinterizada a 1350 °C por 2 h e identificação das fases cristalinas.....	89
Figura 37 - Quantificação das fases cristalinas presentes para condições pré-sinterizada e sinterizada a 1350 °C por 2 h.....	89
Figura 38 - Espectros de difração de raios-x da mistura precursora da mulita sinterizada a várias temperaturas por 2 h e identificação das fases cristalinas.....	90
Figura 39 - Espectros de difração de raios-x da mistura precursora da mulita sinterizada a 1600 °C por 2 h e 4 h e identificação das fases cristalinas. ...	90
Figura 40 - Quantificação das fases cristalinas presentes em função das condições de tratamento térmico.....	91
Figura 41 - Quantificação das fases cristalinas presentes em função das condições de tratamento térmico.....	91
Figura 42 - Imagem de MEV de esponja impregnada com a suspensão F.	92
Figura 43 - Imagem de MEV de esponja impregnada com a suspensão G.	93
Figura 44 - Imagem de MEV de esponja com dupla impregnação.....	93
Figura 45 - Imagem de MEV do ponto de intersecção de 3 filamentos em esponja a) impregnada com a suspensão G e b) com dupla impregnação. .	94
Figura 46 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra pré-sinterizada (1150 °C por 2 h).....	95
Figura 47 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra sinterizada (1600 °C por 4 h).....	96
Figura 48 - Tensão de ruptura (MPa) em função das condições de tratamento térmico para esponjas impregnadas com a suspensão G.	97
Figura 49 - Tensão de ruptura (MPa) para esponjas impregnadas com a suspensão F, suspensão G e com dupla impregnação.....	98
Figura 50 - Queda da frequência fundamental de ressonância (Hz) para uma amostra impregnada com a suspensão F.....	99
Figura 51 - Evolução do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para 5 amostras diferentes impregnadas com a suspensão F.....	100
Figura 52 - Evolução do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para 5 amostras diferentes impregnadas com a suspensão G.....	100

Figura 53 - Evolução do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para 5 amostras diferentes com dupla impregnação.	101
Figura 54 - Evolução da média do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para amostras impregnadas com a suspensão F, suspensão G e com dupla impregnação.	102
Figura 55 - Imagem de MEV da evolução do dano por choque térmico. Amostra impregnada com a suspensão F. a) Sem choque térmico, b) após 1 e c) após 12 choques térmicos.....	104
Figura 56 - Imagem de MEV da evolução do dano por choque térmico. Amostra impregnada com a suspensão G. a) Sem choque térmico, b) após 1 e c) após 12 choques térmicos.....	105
Figura 57 - Imagem de MEV da evolução do dano por choque térmico. Amostra com dupla impregnação. a) Sem choque térmico, b) após 1 e c) após 12 choques térmicos.	106
Figura 58 - Comparação do parâmetro D_E após 12 choques térmicos entre amostras de mulita e dados da literatura.	108
Figura 59 - Cerâmica porosa acoplada ao sistema: a) desligado, b) logo após a ignição e c) após a estabilização da chama dentro do queimador poroso.....	110
Figura 60 - Tensões de ruptura em compressão para as diversas condições de operação testadas (condições de 1 a 6) e amostras não testadas em operação (condição 0).	111
Figura 61 - Imagem de MEV de uma amostra testada na condição 6, a) fratura resultante do ensaio de compressão e b) mulita apresentando microestrutura equiaxial.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades importantes de alguns materiais utilizados em queimadores porosos.	39
Tabela 2 - Correlações matemáticas entre módulo elástico e porosidade... 44	44
Tabela 3 - Valores comparativos de algumas propriedades entre de Al_2O_3 e mulita 3:2.....	47
Tabela 4 - Materiais a serem usados na preparação das suspensões.....	57
Tabela 5 - Características do pó de alumina utilizado.	58
Tabela 6 - Propriedades da sílica coloidal.	58
Tabela 7 - Análise química da bentonita.	58
Tabela 8 - Especificações da carboximetil celulose.	59
Tabela 9 - Teor de aditivos na composição das suspensões testadas, porcentagem em peso.	61
Tabela 10 - Dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para as estruturas analisadas.	64
Tabela 11 - Parâmetros estudados nos testes dos queimadores.	71
Tabela 12 - Módulo elástico (GPa), D_E após 12 choques térmicos e densidade geométrica (g/cm^3) para amostras impregnadas com a suspensão F, suspensão G e com dupla impregnação.....	103
Tabela 13 - Parâmetros de funcionamento dos queimadores porosos.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3YSZ - zircônia estabilizada com 3% de ítria
Al₂O₃ - alumina
BSE - elétrons retro-espalhados (*back-scatter eletrons*)
CERMAT - Núcleo de pesquisa em materiais cerâmico
CMC - carboximetil celulose
CO - monóxido de carbono
CO₂ - dióxido de carbono
H⁺ - hídrón
H₂O - água
ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
IHP - plano interno de Helmholtz
IOP - plano externo de Helmholtz
LabCET - Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos
LVA - Laboratório de Vibração e Acústica
Mulita 2:1 - 3Al₂O₃ · 2SiO₂
Mulita 3:2 - 2Al₂O₃ · SiO₂
NO_x - óxidos de nitrogênio
OH⁻ - hidroxíla
P3221 - grupo espacial, sistema cristalino tetragonal, fase sílica low quartz
P41212 - grupo espacial, sistema cristalino tetragonal, fase cristobalita
Pbma - grupo espacial, sistema cristalino ortorrômbico, fase mulita
pH - potencial hidrogeniônico
PMC - Combustão em meio poroso (*porous media combustion*)
PU - poliuretano
R3cH - grupo espacial, sistema cristalino tetragonal, fase alumina alpha
RSC - mistura de cristobalita e α-Al₂O₃
RSS - mistura de sílica vítria e α-Al₂O₃
SiC - carbetto de silício
SiO₂ - sílica
SOFC - célula combustível de oxido sólido (*solid oxide fuel cell*)
TGA - análise termogravimétrica
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
ZPC - ponto de carga zero
ZrO₂ - zircônia
YSZ - zircônia

LISTA DE SIMBOLOS

Alfabeto latino

a , m e s - parâmetros relacionados à forma e orientação dos poros	
b , b' , k , u , p e q - parâmetros de ajuste não relacionados com a estrutura porosa	
D_E - parâmetro de dano por choque térmico para cerâmicas porosas	
d_{10} , d_{50} e d_{90} - diâmetro máximo de 10, 50 e 90% da partículas, respectivamente.	[μm]
d_i - dimensão da espuma impregnada	[m]
d_t - dimensão da espuma após tratamento térmico	[m]
b - Largura da amostra	[m]
E - módulo elástico	[Pa]
E_0 - módulo elástico da matriz isenta de porosidade	[Pa]
E_a - energia de ativação para a nucleação e nucleação-crescimento	
E_a e E_b - módulos elásticos de constituintes de uma mistura	[Pa]
F - Direção da força aplicada	
f_f - Frequência fundamental de ressonância em flexão	[Hz]
K_{IC} - tenacidade à fratura	[Pa/m]
L - Comprimento da amostra	[m]
m - massa da amostra	[kg]
P - fração volumétrica de porosidade	
R_1 - parâmetro de resistência ao choque térmico	[K]
R_L - retração linear	[%]
T - Temperatura	[K, °C]
T_1 - Fator de correção para consideração de uma espessura finita	
t - Espessura da amostra	[m]
u_{ch} - velocidade de chama	[m/s]
V_a e V_b - frações volumétricas constituintes de uma mistura	

Alfabeto grego

α - expansão térmica	[K ⁻¹]
ΔT - temperatura crítica para o choque térmico	[K, °C]
ϵ_F - porosidade fechada	
ϵ_T - porosidade total	
θ - intervalo de medida de difração de raios-x	[°]

λ - condutividade térmica	[W/m.K]
ν - coeficiente de Poisson	
ν_0 - coeficiente de Poisson da matriz sem poros	
ρ^* - densidade da espuma	[kg/m ³]
ρ_g - densidade geométrica	[kg/m ³]
ρ_s - densidade do sólido	[kg/m ³]
ρ_a - densidade pelo método de Arquimedes	[kg/m ³]
ρ_p - densidade picnométrica	[kg/m ³]
ρ_r - densidade relativa	[kg/m ³]
σ - tensão limite de escoamento	[Pa]
Φ - razão de equivalência	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1	QUEIMADORES POROSOS RADIANTES.....	29
3.2	MATERIAIS CELULARES.....	32
3.2.1	Definição	32
3.2.2	Processos de fabricação de espumas	32
3.2.3	Suspensões cerâmicas	34
3.2.3.1	Definição.....	34
3.2.3.2	Estabilização.....	34
3.2.3.3	Comportamento reológico.....	37
3.2.4	Seleção de materiais	38
3.2.5	Propriedades mecânicas de cerâmicas celulares	39
3.2.6	Resistência ao choque térmico	44
3.3	MULITA.....	46
3.3.1	Características gerais da mulita	46
3.3.2	Síntese da Mulita	48
3.3.2.1	Mulita derivada de reações no estado sólido.....	49
3.3.2.2	Sinterização reativa de Alumina e Sílica.....	49
3.4	CARACTERÍSTICAS GERAIS DA SINTERIZAÇÃO.....	50
3.5	ENSAIO DINÂMICO DE AVALIAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO.....	52
3.5.1	Métodos experimentais	53
3.5.2	Relações matemáticas	55
3.5.3	Avaliação da perda do módulo elástico devido ao choque térmico	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	FABRICAÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS.....	57
4.1.1	Seleção de materiais	57
4.1.2	Estudo sobre a formação da Mulita	59
4.1.3	Processamento	60
4.1.3.1	Preparação da suspensão cerâmica.....	60
4.1.3.2	Estudo reológico das suspensões.....	61
4.1.3.3	Impregnação da espuma polimérica.....	61
4.1.3.4	Tratamento térmico.....	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	63
4.2.1	Distribuição de tamanho de partícula	63
4.2.2	Potencial Zeta e pH	63
4.2.3	Difratometria de raios-X (DRX)	64
4.2.4	Análise dilatométrica	65
4.2.5	Densidade	65

4.2.6	Retração térmica linear	66
4.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
4.2.8	Ensaio mecânico de compressão	66
4.3	ENSAIO DE PERDA DO MÓDULO ELÁSTICO POR CHOQUE	
	TÉRMICO	66
4.4	TESTES DE OPERAÇÃO DOS QUEIMADORES	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	73
5.1.1	Distribuição de tamanho de partícula	73
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	74
5.1.3	Potencial zeta e pH	75
5.1.4	Difratometria de raios-x	76
5.2	FABRICAÇÃO DE ESPUMAS	77
5.2.1	Comportamento reológico	77
5.2.2	Escolha do ciclo de tratamento térmico	83
5.2.2.1	Formação da mulita	87
5.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	92
5.2.2.3	Propriedades mecânicas	96
5.3	ENSAIO DE PERDA DO MÓDULO ELÁSTICO POR CHOQUE	
	TÉRMICO	99
5.4	TESTES DE OPERAÇÃO DOS QUEIMADORES	108
6	CONCLUSÃO	113
7	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	115
	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

O calor obtido por combustão tem sido utilizado pela civilização humana para diversos tipos de processos de aquecimento. No último século o aumento da eficiência desses processos e a redução de poluentes têm sido buscados continuamente como forma de conservação de combustíveis fósseis e proteção ao meio ambiente e à saúde humana. O gás natural é extensivamente utilizado em processos de combustão devido ao seu relativamente simples transporte e manuseio e relativamente alto poder calorífico, facilidade de combustão e possibilidade de combustão com ausência de emissões. Os queimadores porosos radiantes apresentam uma possibilidade de queima de gás natural com alta eficiência, levando a uma menor emissão de CO_2 por quilowatt térmico gerado, além de baixa emissão de poluentes como CO , NO_x , e hidrocarbonetos não queimados¹.

Os materiais normalmente utilizados para queimadores porosos radiantes são carbetos de silício (SiC), zirconia (ZrO_2), alumina (Al_2O_3), assim como compósitos a partir destes materiais, como por exemplo com a adição de fibras. Estudos prévios no CERMAT-UFSC foram realizados com composições à base de Al_2O_3 ², de $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ ^{3; 4; 5}, além de composições baseadas em ZrO_2 para aplicação em queimadores ligados a células combustíveis de óxido sólido (SOFC)⁶.

Nesse contexto de desenvolvimento, propõe-se utilizar composições que levem à otimização da temperatura de operação dos queimadores, mantendo as propriedades do material utilizado dentro de intervalos de valores que possibilitem uma operação eficiente. Como muitos materiais limitam a operação, tanto em relação à temperatura de trabalho quanto em relação à resistência ao choque térmico, a mulita se mostra um material promissor em relação a estas propriedades. Isto se dá porque a mulita apresenta uma temperatura de trabalho na faixa requerida (1000 – 1600 °C) e por sua alta resistência ao choque térmico. Por exemplo, o parâmetro de resistência ao choque térmico, R_1 , da alumina, carbetos de silício e mulita são: 52, 200 e 140 K, respectivamente. O carbetos de silício tem um valor mais elevado que a mulita, mas observou-se que, devido a sua reatividade, em operação a temperaturas próximas de 1400 °C ele sofre deterioração devido ao efeito térmico combinado às possíveis reações com os produtos e sub-produtos da combustão. Isso limita o uso em temperaturas mais altas, o que não acontece no caso da mulita, pois esta tem uma alta estabilidade^{3; 7}.

Além disso, a mulita pode ser formada a partir de diversas rotas e através de diversas matérias-primas. Entre as possíveis rotas estão a mulita

derivada do estado sólido ou líquido, via sol-gel, sol-sol, entre outras. As matérias-primas podem variar desde aluminossilicatos como cianita, andaluzita e silimanita até precursores sintéticos e de alta pureza. Pode-se utilizar materiais de simples processamento e de baixo custo, como alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), possibilitando o controle da composição e relativa pureza da fase formada⁷.

A execução deste projeto é uma parceria entre LabCET-UFSC e CERMAT-UFSC e está ligada ao projeto TERMOPOR - “Desenvolvimento de cerâmicas porosas e aplicações da tecnologia de combustão em meios porosos”, convênio SAP nº 4600300067 (0050.0051832.09.9), financiado pela Petrobrás e SCGAS.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de queimadores porosos radiantes para aplicação a alta temperatura ($T > 1200$ °C). Focou-se na fabricação de queimadores cerâmicos de mulita a partir de sinterização reativa entre alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) através do método da réplica de espuma polimérica e subsequente avaliação do dano ao choque térmico e da evolução das propriedades mecânicas em operação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a cinética de formação da mulita através de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) (temperatura e tempo) e caracterização das fases formadas via difratometria de raio-X;
- Fabricar as espumas cerâmicas através do método da réplica da esponja polimérica;
- Avaliar o dano ao choque térmico através de um parâmetro de perda do módulo elástico das espumas fabricadas, utilizando o método de ressonância de barras;
- Testar as espumas fabricadas em operação como queimadores porosos radiantes em diferentes ciclos de operação, assim analisando sua influência na estrutura do material e nas propriedades mecânicas;
- Comparar os resultados de resistência ao choque térmico entre as espumas de mulita e resultados prévios do CERMAT/UFSC com espumas de carbetto de silício-alumina ($\text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3$) e zircônia estabilizada com ítria.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUEIMADORES POROSOS RADIANTES

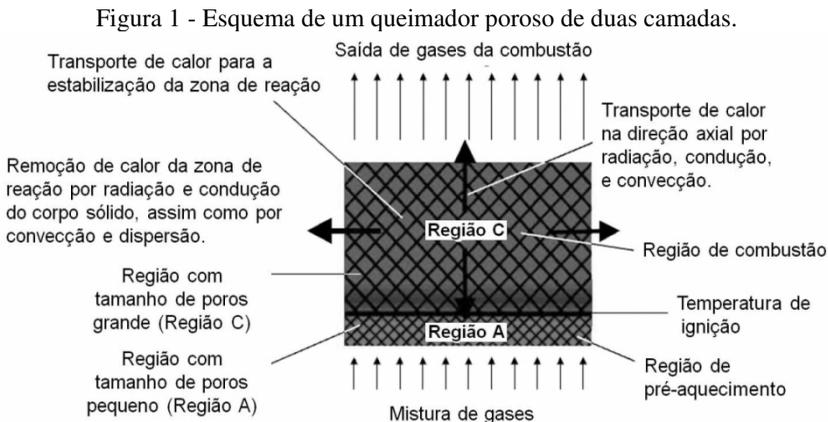
O rápido esgotamento das reservas e a poluição ambiental são os principais problemas causados pelo uso abundante de combustíveis fósseis. A busca de processos com maior eficiência energética para os setores industrial, comercial e residencial torna-se uma importante estratégia de mitigação destes efeitos. A combustão em meio poroso, abreviado como PMC (*porous medium combustion*), mostra-se uma das opções viáveis para aumento da eficiência de queima de combustíveis gasosos, com emissão de poluentes abaixo dos níveis mínimos exigidos pela legislação, utilizando tecnologias e materiais que tem se provado economicamente viáveis em várias aplicações, principalmente, de aquecimento radiante, como secagem, cura, amolecimento, fusão e tratamento térmico⁸.

A combustão de gases de baixo poder calorífico é também uma estratégia de aumento de eficiência, mas pode apresentar dificuldades relacionadas à estabilidade da chama e à eficiência da combustão. Sistemas com altas taxas de recirculação de calor podem aumentar a faixa de estabilidade e levar a uma queima efetiva destes gases. Os queimadores porosos apresentam um mecanismo interno de recirculação de calor através da cerâmica porosa. A presença da fase sólida aumenta a transferência de calor por condução e radiação para regiões à montante da chama em um processo de recirculação do calor. É possível obter temperaturas de chama superiores às temperaturas de chama adiabática, para a mesma condição inicial, devido à recirculação de calor⁹. Como resultado, a combustão pode operar com razão de equivalência (ϕ) menor quando comparada com uma chama livre na mesma temperatura de reagentes.

Sistemas PMC podem trabalhar com um fluxo pré-misturado (combustível e ar forçados através de uma extremidade), ou, mais raramente, com um fluxo de combustível não pré-misturado. Queimadores porosos para misturas reagente pré-misturadas são normalmente fabricados com uma estrutura envolvendo duas regiões: a região de pré-aquecimento, formada por uma estrutura com poros pequenos (Região A) cuja função é aquecer a mistura reagente até a temperatura de ignição, seguida por uma região de estabilização de chama (Região C) formada por poros com tamanho maior a qual facilita o equilíbrio térmico entre os produtos de combustão e a matriz sólida, permitindo a transferência de calor para a região de pré-aquecimento e a transferência de calor para a carga por

radiação térmica a partir da superfície do meio poroso. Nessas estruturas a chama normalmente se estabiliza na interface entre as regiões A e C. Dependendo da aplicação, um trocador de calor compacto, pode ser adicionado diretamente ao queimador⁸. O esquema de um queimador de duas camadas pré-misturado é mostrado na Figura 1. Howell *et al.*¹⁰ apresenta uma revisão detalhada dos desenvolvimentos iniciais em queimadores porosos radiantes.

Estes queimadores, durante operação, apresentam uma alta temperatura na região da chama (normalmente, estacionada na interface entre as regiões A e C) resultando em baixa emissão de CO, NO_x, e hidrocarbonetos não queimados. Isto ocorre porque as maiores temperaturas na zona de combustão aumentam as taxas de reação, aumentando a conversão dos hidrocarbonetos em CO e posteriormente de CO para CO₂. Porém, o controle dessa temperatura máxima deve ser feito de forma cuidadosa, pois temperaturas excessivas levam ao aumento da formação de NO_x^{1; 11; 12} e podem causar a deterioração da matriz sólida.

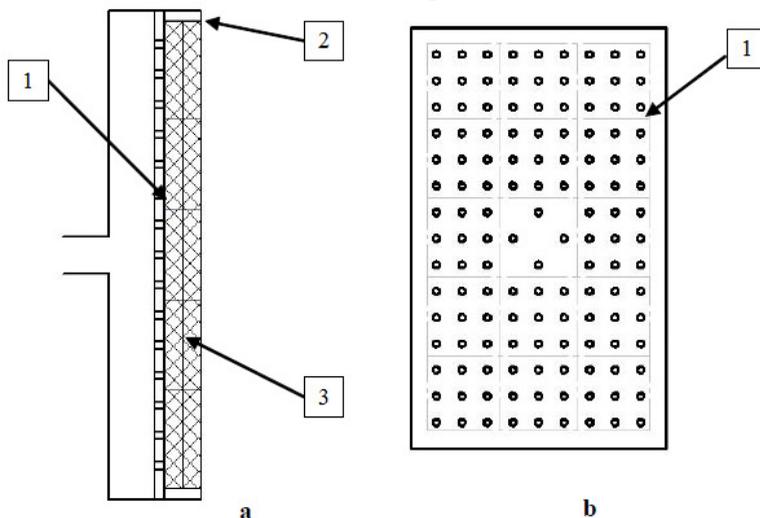


Adaptado de Durst e Trimis¹³.

A Figura 2 mostra esquematicamente o uso de uma placa difusora no estudo desenvolvido por Moser *et al.*¹⁴, e depois estudado sistematicamente por Catapan *et al.*¹⁵, onde outro possível mecanismo de estabilização de chama é usado. Este consiste no uso de orifícios igualmente espaçados que provocam a aceleração local do escoamento de mistura reagente dificultando o retorno de chama e permitindo o aumento da potência do

queimador¹². Em cada orifício ocorre um aumento da velocidade da mistura ar/gás, o que dificulta o retorno de chama.

Figura 2 - Placa difusora a) posicionada no teste do queimador: 1- placa difusora; 2- isolamento térmico; 3- queimador poroso; b) vista de frente: 1- distribuição dos orifícios na placa.



Adaptado de Moser *et al.*¹⁴.

Nos estudos da área de energia, a combustão em meios porosos tem mostrado cada vez mais versatilidade. Estes podem ser utilizados para aumentar a eficiência térmica de motores de combustão interna¹⁶, em turbinas de gás de baixa emissão de poluentes, para aumentar sua faixa de operação e capacidade de ignição¹⁷, como unidades trocadoras de calor acopladas a caldeiras¹⁸ e ainda podem substituir aquecedores elétricos em uma ampla faixa de potências, com uma diminuição significativamente vantajosa de gastos¹⁹.

O aquecimento infravermelho é utilizado nos queimadores porosos radiantes, este sendo necessário para a indústria para diversos processos de fabricação. As taxas de transferência de calor para aquecimento no infravermelho são determinadas pela temperatura da fonte e as características do produto a ser aquecida. A radiação é proporcional à quarta potência da temperatura, então, a temperatura da fonte controla a taxa de transferência de calor no aquecimento por radiação. Esta

temperatura depende da emissividade da matriz porosa, da taxa de reação, e das taxas de transferência de calor entre os produtos de combustão quentes e o meio poroso. Outra vantagem do aquecimento infravermelho é que ele pode apresentar tempos de aquecimento muito mais rápidos do que aqueles que têm apenas transferência de calor convectiva, na qual a taxa de transferência de calor é função da diferença de temperatura entre o ar aquecido e a superfície do meio poroso¹⁰.

3.2 MATERIAIS CELULARES

3.2.1 Definição

Materiais celulares apresentam uma rede interconectada de filamentos ou paredes que formam arestas e faces das células. Três estruturas típicas são conhecidas. Uma bidimensional formada por polígonos de maneira a cobrir uma área plana com células hexagonais, conhecida como favo de mel (*honeycomb*). Mais comumente, encontra-se poliedros que se arranjam de maneira tridimensional, ligados apenas pelas arestas, tendo suas faces abertas, conhecido como espuma (*foam*) ou esponja de célula aberta. Se as faces forem sólidas isolando uma célula da outra, é conhecido como espuma de célula fechada^{20; 21}.

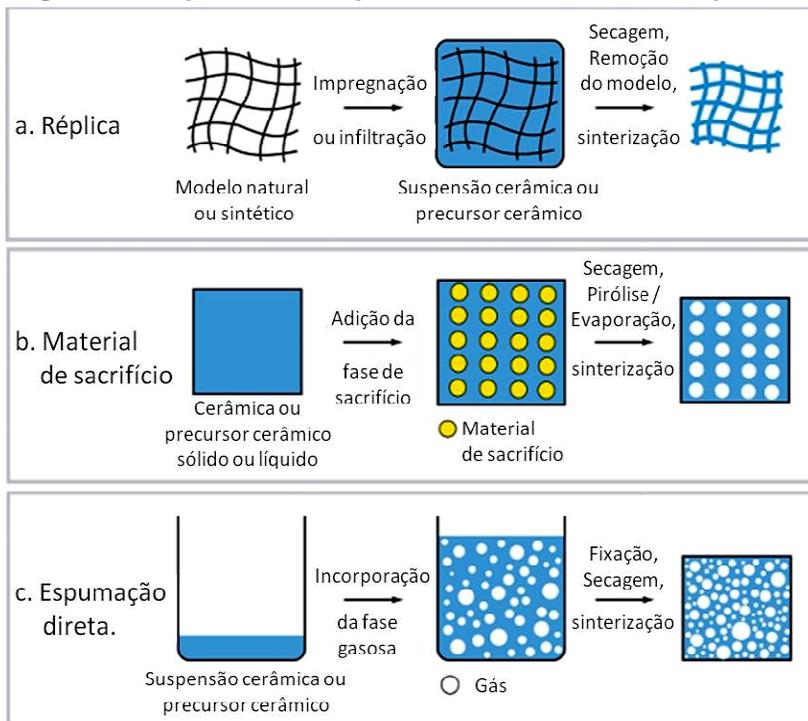
Cerâmicas macroporosas com tamanho de poros de 400 nm a 4 mm e porosidade na faixa de 20 a 97% têm sido desenvolvidas para uma ampla gama de aplicações bem estabelecidas, assim como para novas tecnologias. Entre estas, filtragem de metal fundido, catálise, isolamento refratário e filtragem de gases quentes. Estas aplicações se apropriam das propriedades destes materiais, que estão estritamente ligadas à presença de porosidade fechada ou aberta, distribuição dos poros e morfologia dos poros²².

3.2.2 Processos de fabricação de espumas

As técnicas de fabricação de cerâmicas macroporosas mais utilizadas são: réplica, material de sacrifício e espumação direta. O método da réplica (Figura 3a) consiste na impregnação de uma estrutura celular com uma suspensão ou solução precursora para produzir uma cerâmica macroporosa com a mesma estrutura porosa que a estrutura original. Várias estruturas, tanto naturais quanto sintéticas, podem ser utilizadas como base para impregnação^{22; 23}.

O método do material de sacrifício (Figura 3b) consiste na preparação de um composto bifásico de uma matriz cerâmica ou precursor cerâmico contínuo e uma fase dispersa de material de sacrifício. Durante o tratamento térmico o material de sacrifício é extraído levando a uma matriz porosa. Este método leva a uma replica negativa do material de sacrifício²².

Figura 3 - Principais métodos de processamento de cerâmicas macroporosas.



Adaptado de Studart *et al.*²².

Já o método da espumação direta (Figura 3c) consiste no processo de incorporar ar na suspensão para gerar poros. O material é sinterizado e assim mantém a morfologia imposta pela espumação^{20; 22}.

Em esponjas com porosidade aberta (principalmete aquelas fabricadas pelo método da réplica), pode-se aplicar um segundo recobrimento^{24; 25} a fim de melhorar o recobrimento dos filamentos, aumentando a quantidade de material retido, assim aumentando as

propriedades mecânicas. Em contra partida, a porosidade diminui, o que pode ser prejudicial para algumas aplicações.

3.2.3 Suspensões cerâmicas

3.2.3.1 Definição

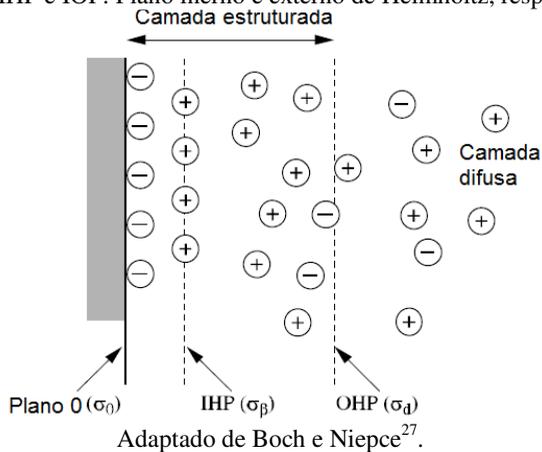
Uma suspensão coloidal se define como um sistema de um ou mais componentes, cujas dimensões são de até 1 μm . Esta definição é válida para descrever tanto suspensões de pós cerâmicos quanto dissoluções de polímeros de alto peso molecular²⁶. A desaglomeração e dispersão de partículas cerâmicas são estágios fundamentais quando se pretende dar forma a um material cerâmico a partir do pó. Visa-se homogeneizar e estabilizar o sistema de partículas dispersas em um meio líquido, normalmente orgânico. A reologia do sistema pode ser caracterizada para determinar o estado de dispersão das partículas. No sistema formado, o líquido é denominado solvente²⁷.

A dispersão do pó no solvente está dividida em três estágios: molhar a superfície das partículas com o líquido; desaglomeração, normalmente com alguma fonte de energia mecânica; e estabilização do estado disperso. A utilização de algum dispersante ou surfactante melhora estes fenômenos, baixando a energia de interface sólido/líquido, tornando a moagem mais efetiva e estabilizando a suspensão evitando reaglomeração e sedimentação²⁷.

3.2.3.2 Estabilização

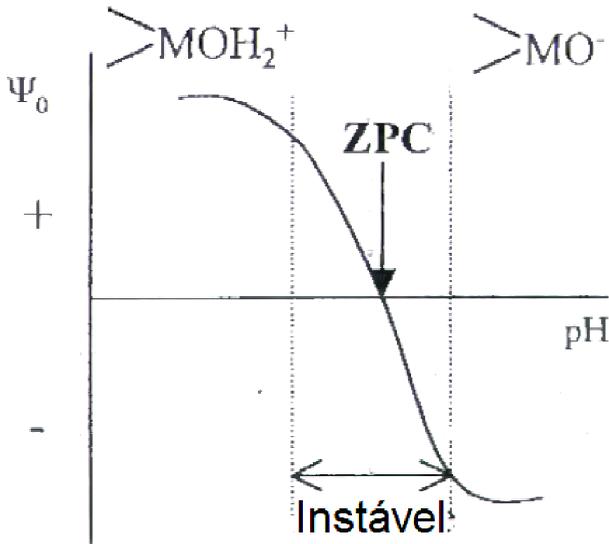
Agem sobre as partículas dispersas em um solvente diversas forças de interação. Estas são forças superficiais (van der Waals, repulsão eletrostática, impedimento estérico ou as forças brownianas) e as gravitacionais e inerciais. Quando um sistema é disperso por um líquido polar é formada uma dupla camada ao redor da partícula (Figura 4). A superfície dos óxidos são anfóteras, onde os prótons e os íons hidróxido podem se absorver. Assim, os íons H^+ e OH^- são íons determinantes de potencial^{26; 27}.

Figura 4 - Modelo de dupla camada - distribuição de cargas e potenciais superficiais. IHP e IOP: Plano interno e externo de Helmholtz, respectivamente.



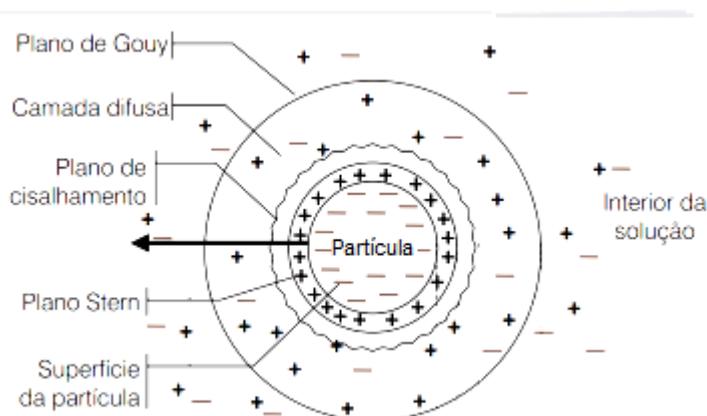
A carga superficial é negativa em altos valores de pH e então os prótons são atraídos. Quando a concentração de íons é alterada, a adsorção relativa dos íons muda. O ponto de carga zero (ZPC) define a concentração na qual o número de cargas negativas e positivas é igualado, como pode ser observado na Figura 5²⁶.

Figura 5 - Variação do potencial superficial.

Adaptado de Moreno Botella²⁶.

Quando uma partícula se move em um líquido, as cargas superficiais da partícula até parte da capa difusa se movem com ela, o potencial neste plano de cisalhamento entre a capa de Stern e a difusa se denomina potencial zeta, a configuração das camadas pode ser vista na Figura 6. O potencial zeta é importante, pois mede a repulsão entre as partículas, o que afeta diretamente na estabilidade da suspensão. O ponto isoelétrico define o pH em que o potencial zeta é zero: neste pH não há forças repulsivas atuando sobre as partículas, o que pode levar a aglomeração.

Figura 6 - Configuração das camadas envolvendo uma partícula em suspensão.



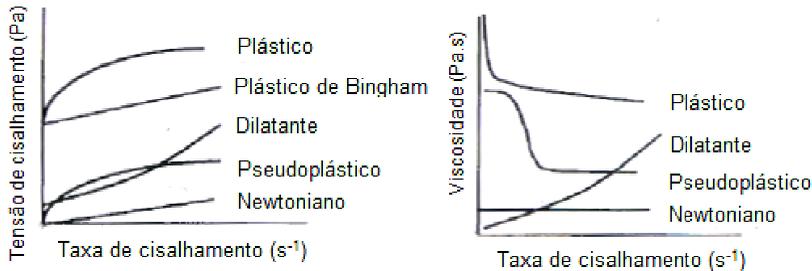
Adaptado de Jafelicci Junior e Varanda²⁸.

3.2.3.3 Comportamento reológico

A reometria descreve a forma de fazer medidas reológicas. Estas são fundamentais para avaliar o comportamento da suspensão visando entender seu comportamento, assim como provendo conhecimento para que mudanças sejam realizadas para adaptar aos requerimentos do processo²⁶.

Medindo o comportamento de fluidos, usando um reômetro ou viscosímetro, pode-se classificá-los em newtonianos e não newtonianos. Os não newtonianos ainda são divididos em pseudoplástico, dilatante, plástico e plástico de Bingham. Figura 7 mostra o comportamento destes fluidos em gráficos de tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento e viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Figura 7 - Curvas de a) Fluxo e b) Viscosidade dos diferentes comportamentos reológicos.



Adaptado de Moreno Botella²⁶.

Os trabalhos de Zhu *et al.*^{24; 29; 30} mostram a relação das propriedades reológicas com o processo de impregnação de espumas poliméricas, assim otimizando tal processo.

3.2.4 Seleção de materiais

A seleção do material é de vital importância, pois determina parâmetros de aplicação como emissividade, temperatura e atmosfera sob as quais o queimador estará submetido durante seu tempo de vida útil³¹.

O material poroso para aplicação como queimador é um material com porosidade interconectada, onde o fluxo pode facilmente penetrar pelo meio. Este material tem como principal característica o fato de trabalhar a altas temperaturas. Alguns materiais metálicos como ligas Fe-Cr-Al ou ligas à base de níquel podem ser aplicadas em alguns queimadores quando se necessita menor resistência à temperatura, mas materiais cerâmicos são normalmente selecionados para este tipo de aplicação. Alguns, como alumina, cordierita, zircônia e carbetto de silício são comumente utilizados em aplicações para combustão^{1; 11; 32}.

O desempenho de queimadores porosos depende intrinsecamente do material de que são feitos e da estrutura macroscópica. As propriedades térmicas mais relevantes de alguns materiais cerâmicos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades importantes de alguns materiais utilizados em queimadores porosos.

Propriedade	Unidade	Al ₂ O ₃	SiC	ZrO ₂	Mulita
Ponto de fusão	°C	2054 ± 6	2837	2677	1850
Máxima temperatura de uso em ar	°C	1900	1650	1800	1650
Emissividade total a 2000 K	-	0,28	0,9	0,31	-
Condutividade térmica λ	W m ⁻¹ K ⁻¹	25	70	3	4,8
Expansão térmica α	10 ⁻⁶ K ⁻¹	8	4,6	9	5
Parâmetro de resistência ao choque térmico, R ₁	10 ² K	0,52	2	3,1	1,4

Adaptado de Scheffler e Colombo²⁰ e Barsoum³³.

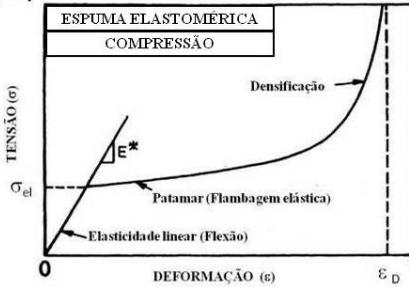
Alumina é empregada na fabricação de queimadores porosos devido as suas propriedades de resistência à alta temperatura e estabilidade química, sendo um material relativamente barato. Contudo, seu uso é limitado por apresentar baixas condutividade térmica, resistência ao choque térmico e emissividade radiativa. Assim, queimadores cujo material base é alumina são considerados mais apropriados para as regiões de pré-aquecimento. Meios porosos de zircônia, zircônia estabilizada com ítria e zircônia estabilizada combinada com alumina têm uso como queimadores de alta resistência à temperatura. Não obstante, suas propriedades de transferência de calor e resistência ao choque térmico limitam sua faixa de operação³¹.

3.2.5 Propriedades mecânicas de cerâmicas celulares

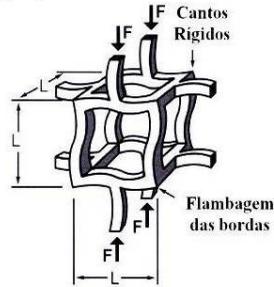
Mesmo quando o sólido celular não é utilizado para aplicações onde as propriedades mecânicas sejam sua principal característica, como em queimadores radiantes, filtros ou isoladores, a compreensão do comportamento mecânico é importante. É desejável que o meio poroso mantenha suas propriedades mecânicas em operação para que continue a desenvolver sua função não mecânica^{20; 21}.

Figura 8 - Esquemas das curvas de tensão-deformação para materiais celulares (a1) elastoméricos, (b1) dúcteis, (c1) frágeis; e seus respectivos modos de colapso, (a2) flambagem elástica, (b2) escoamento plástico e (c2) fratura frágil.

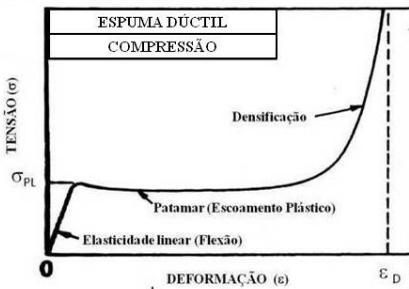
(a1)



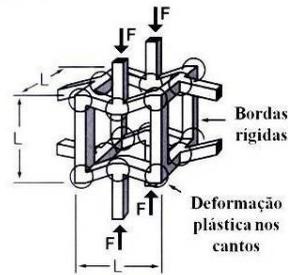
(a2)



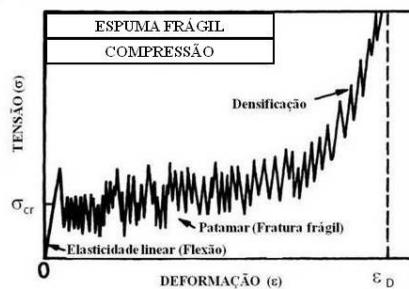
(b1)



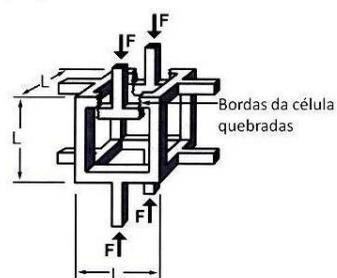
(b2)



(c1)



(c2)



Adaptado de Gibson e Ashby²¹.

Em geral, as propriedades das espumas estão relacionadas com:

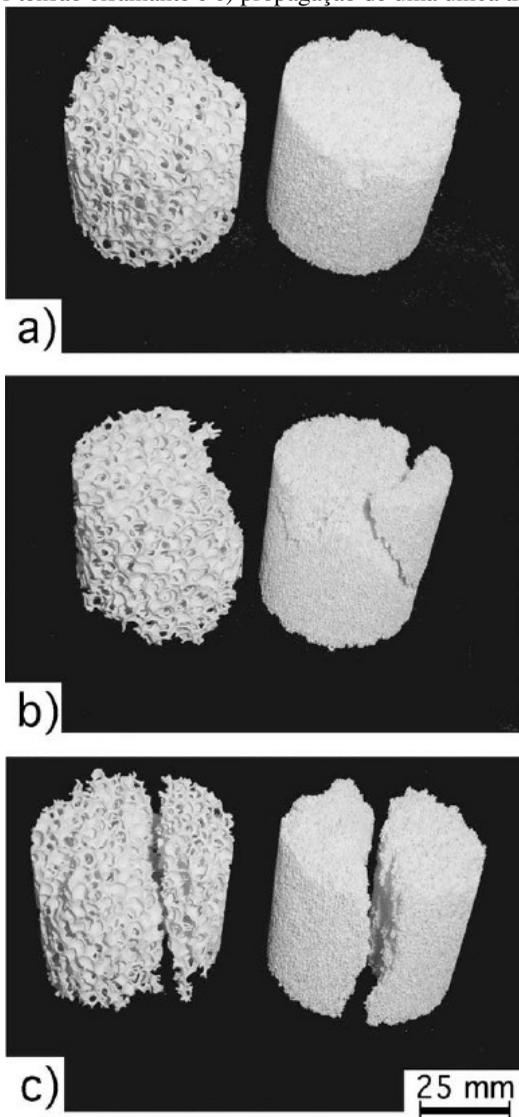
- sua estrutura e as propriedades do material do qual é feito;
- relações estruturais como densidade relativa ρ^*/ρ_s , onde ρ^* é a densidade da espuma e ρ_s a densidade do sólido do qual ela é feita;
- grau de células fechadas e abertas;
- razão de anisotropia de forma.

Na maioria das aplicações, as espumas são carregadas em compressão, isso acarreta em um maior estudo das propriedades em compressão que das propriedades sob tração²¹.

Referente às propriedades sob compressão, segundo Gibson e Ashby²¹, a elasticidade linear é controlada pela flexão das paredes das células (*cell wall bending*) e se as células forem fechadas, pelo alongamento das faces da célula (*cell face stretching*). Figura 8 mostra o comportamento em compressão de espumas elastoméricas, dúcteis e frágeis. As curvas são caracterizadas por um início de elasticidade linear, módulo de Young (E), seguido por um longo patamar de colapso das células e terminando em uma região de densificação onde a tensão aumenta significativamente. O patamar de colapso acontece por diferentes mecanismos para diferentes materiais: por flambagem elástica (*elastic buckling*) para espumas elastoméricas; por formação de dobras plásticas (*plastic hinges*) em espumas que escoam plasticamente; e por amassamento frágil (*brittle crushing*) em espumas frágeis. Quando as células foram quase completamente colapsadas, estas começam a se tocar, e com o aumento da deformação, ocorre um rápido aumento da tensão devido à densificação.

Um estudo³⁴ propôs que, dadas as condições de choque térmico de cerâmicas celulares, o fenômeno da fratura sob ensaio de compressão se explicita predominantemente em um dentre três modos. A fratura de corpos de prova expostos a condições brandas de tensões térmicas ocorreu através do colapso de muitos filamentos na superfície do corpo de prova de forma aproximadamente homogênea (modo 1, Figura 9a). O aumento do gradiente de tensões térmicas imposto aos corpos de prova induziu durante o ensaio de compressão a propagação de trincas a 45° do eixo de aplicação da força, direção da máxima tensão de cisalhamento (modo 2, Figura 9b). Para casos extremos de gradiente de temperatura a propagação de uma única trinca se dá paralelamente em relação ao eixo de aplicação da força de compressão (modo 3, Figura 9c).

Figura 9 - Modos de fratura de espumas cerâmicas a) superficial; b) na direção de maior tensão cisalhante e c) propagação de uma única trinca.



Adaptado de Elverum *et al.*³⁴.

Diversos materiais utilizados na engenharia são constituídos por mais de um composto ou fase e apresentam propriedades intermediárias às dos constituintes, por exemplo, módulo elástico (E), coeficiente de Poisson (ν), etc³⁵. Caso o módulo elástico não seja conhecido, esse pode ser estimado pela lei das misturas:

$$E = E_a V_a + E_b V_b \quad (1)$$

onde E_a e E_b são os módulos elásticos dos constituintes, V_a e V_b suas respectivas frações volumétricas e E o módulo elástico estimado da mistura³⁵. De maneira análoga, para o coeficiente de Poisson³⁶, tem-se:

$$\nu = \nu_a V_a + \nu_b V_b \quad (2)$$

Apesar de a propagação de trincas em espumas cerâmicas ser atenuada pela falha de retículos individuais³⁴ a porosidade sempre causa um decréscimo no módulo elástico do corpo^{35; 37}.

A Tabela 2 traz um resumo de algumas equações que modelam a influência da porosidade sobre o módulo elástico, onde E é o módulo elástico do material poroso, E_0 é o módulo elástico da matriz isenta de porosidade, P é a fração volumétrica de porosidade, ν_0 é o coeficiente de Poisson da matriz sem poros, b , b' , k , u , p e q são parâmetros de ajuste não relacionados com a estrutura porosa e a , m e s são parâmetros relacionados à forma e orientação dos poros. Para a aplicação desejada, estas equações foram previamente discutidas por Corrêa da Silva⁴.

Uma das primeiras equações que relacionou a perda de módulo elástico com a porosidade foi a de Mackenzie^{35; 37}, porém sua validade é restrita apenas a materiais cuja porosidade é menor que 50% e o coeficiente de Poisson está em torno de 0,3, o que não se aplica ao caso de queimadores porosos. Então se tornou evidente a influência de outros parâmetros além do volume de porosidade, alguns como: distribuição, forma, orientação dos poros. Posteriormente foi introduzido o conceito de *contiguidade*, que descreve o grau de contato entre as partículas de uma fase em uma microestrutura bifásica³⁸.

Tabela 2 - Correlações matemáticas entre módulo elástico e porosidade.

Equação	Constante	Porosidade válida	Nº da equação
$E = E_0 e^{-bP}$	-	$P \leq 0,5$	(3)
$E = E_0 e^{-b(1-P)}$	-	$P \geq 0,5$	(4)
$E = E_0 \frac{(1-P)}{(1+kP)}$	$k = \frac{(1+\nu_0)(13-15\nu_0)}{2(7-5\nu_0)}$	-	(5)
$E = E_0(1-aP^{2/3})$	$a = f(x/z)$	-	(6)
$E = E_0(1-mP)$	$m = g(x/z)$	$P \leq 0,5$	(7)
$E = E_0(1-P^{2/3})^{1,21s}$	$s = h(x/z)$	$P \leq 0,5$	(8)
$E = E_0 \left(1 - \frac{uP}{1+ u-1 P} \right)$	-	-	(9)
$E = E_0 \frac{(1-P)^2}{(1+k_\epsilon P)}$	$k_\epsilon = 2 - 3\nu_0$	-	(10)
$E = E_0(1-pP)^q$	-	-	(11)
$E = E_0(1-1,9P+0,9P^2)$	-	-	(12)

Adaptado de Callister³⁷ e Boccaccini e Fan³⁸.

As propriedades mecânicas de materiais celulares podem ser investigadas de diversas formas. Pode-se utilizar desde simples ensaios mecânicos destrutivos, com de compressão^{39; 40} ou flexão⁴¹, como observado em diversos trabalhos. Muitos trabalhos também utilizam métodos não destrutivos baseados em excitação por impulso, o que apresenta bons resultado^{42; 43}.

3.2.6 Resistência ao choque térmico

O choque térmico ocorre quando mudanças na temperatura levam a tensões térmicas devido à diferença na expansão térmica em diferentes regiões do material. O comportamento de materiais cerâmicos celulares em

função de ciclos térmicos tem sido amplamente estudado^{43; 44; 45; 46}. Devido à pobre tenacidade à fratura K_{IC} da maioria das cerâmicas, a resistência ao choque térmico de cerâmicas celulares é baixa comparada com materiais metálicos. A resistência ao choque térmico aumenta como aumento da resistência σ_c , e diminui com o módulo elástico E e expansão térmica α_l . Se o fluxo de calor for considerado, a condutividade térmica λ influencia no comportamento ao choque térmico. Há também uma dependência da resistência ao choque térmico com o tamanho de célula e de maneira menos pronunciada com a densidade. O choque térmico leva a propagação de trincas pré-existentes. A fonte principal de tensão é a diferença de temperatura através do corpo e não através das filamentos (*struts*) individualmente. Quando choques térmicos cíclicos são aplicados a espumas cerâmicas há maior dano quando maiores temperaturas e maiores taxas de resfriamento são aplicadas²⁰.

De acordo com Hasselman⁴⁷, a avaliação da resistência ao choque térmico de um material pode ser realizada de duas formas. A primeira, através da capacidade do material em evitar a iniciação de trincas, e a segunda, através da capacidade do material de minimizar a propagação destas trincas quando a sua ocorrência é inevitável.

Para avaliar a resistência ao choque térmico pode-se utilizar o método do resfriamento em água. Este método leva a uma diferença de temperatura crítica para o choque térmico (ΔT), mas não traz informações diretas sobre a resistência ao choque térmico. A temperatura crítica para o choque térmico está relacionada com a resistência (σ), coeficiente de Poisson (ν), módulo de elasticidade (E) e coeficiente de expansão térmica (α), pela equação (13)^{7; 20}.

$$\Delta T = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E} \quad (13)$$

Mas deve-se levar em conta que os valores de ΔT oriundos desta equação normalmente diferem dos valores experimentais⁷.

Segundo os trabalhos de Vedula *et al.*^{43; 45; 46} pode-se definir um parâmetro de dano por choque térmico para cerâmicas porosas (D_E), sendo este:

$$D_E = 1 - \frac{E}{E_0} \quad (14),$$

onde E é o módulo elástico após o choque térmico e E_0 é o módulo elástico do material inicial. Este parâmetro pode ser avaliado em relação a diferenças de processo e de composição da espuma cerâmica, assim como em função de diferentes parâmetros de choque térmico (como temperatura, severidade do resfriamento e número de ciclos).

3.3 MULITA

3.3.1 Características gerais da mulita

A mulita é certamente um dos mais proeminentes materiais cerâmicos. Devido à alta temperatura e baixa pressão para sua formação ela raramente ocorre na natureza e quando ocorre é devido ao contato de lavas superquentes com sedimentos ricos em alumina (Al_2O_3). Apesar de ser rara em rochas naturais, mulita é talvez a fase mais frequente em cerâmicas convencionais, principalmente em materiais argilosos.

Apesar de sua importância em cerâmicas convencionais, a mulita se mostrou uma forte candidata na classe de cerâmicas avançadas estruturais e funcionais nos últimos anos. A razão para este desenvolvimento é suas propriedades características, tais como: baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, excelente resistência à fluência, resistência mecânica a alta temperatura, estabilidade frente a ambientes químicos agressivos e boa resistência ao choque térmico. Recentemente, a estabilidade a alta temperatura em ambientes químicos corrosivos, especialmente na presença de vapor de água, ganhou grande importância⁷.

Uma das mais importantes propriedades da mulita é seu baixo coeficiente de expansão térmica que resulta em uma alta resistência ao choque térmico. Excelentes propriedades como alto ponto de fusão, resistência a alta temperatura e a fluência, boa estabilidade térmica e química e boas propriedades dielétricas fazem da mulita um ótimo candidato a aplicações eletrônicas, óticas, estruturais e à alta temperatura.⁴⁸ Na Tabela 3 algumas propriedades da mulita são comparadas com a alumina.

Para a fabricação e aplicação técnica de compostos cerâmicos a base de mulita é importante o conhecimento do diagrama $Al_2O_3 - SiO_2$. Mulita, normalmente $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, é a única fase estável neste sistema binário a atmosfera ambiente acima de 700 °C, tem sido foco de numerosos estudos sobre estrutura cristalina e química cristalina. A mulita forma uma série de solução sólida entre as composições $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mulita 3:2) com 72%

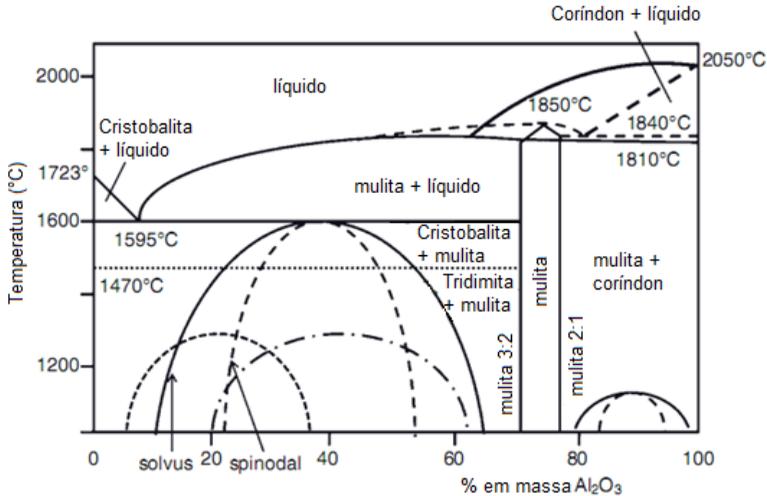
em massa de alumina e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (mulita 2:1) com 78% em massa de alumina⁴⁹.

Tabela 3 - Valores comparativos de algumas propriedades entre de Al_2O_3 e mulita 3:2.

Propriedade	Unidade	Al_2O_3	Mulita 3:2
Densidade teórica	g/cm^3	3,98	3,20
Expansão térmica, α (25-1000 °C)	10^{-6}K^{-1}	7,2 - 8,8	5,1
Parâmetro de resistência ao choque térmico, R_1	10^2K	0,52	1,4
Modulo de Elasticidade, E	GPa	390	230
Coefficiente de Poisson, ν	-	0,20 - 0,25	0,24
Tenacidade à fratura, K_{IC}	$\frac{\text{MPa}}{\text{m}^{1/2}}$	2,0 - 6,0	2,0 - 4,0
Dureza Vickers	GPa	19,0 - 26,0	15,0
Ponto de Fusão	°C	2054 ± 6	1850

Adaptado de Schneider e Komarneni⁷ e Barsoum³³.

Figura 10 - Diagrama de fase binário Al_2O_3 - SiO_2 . Linhas cheias mostram fusão incongruente (mulita eutética-corundum a 1850°C) e linhas pontilhadas fusão congruente (peritético a 1810°C). Várias regiões de imiscibilidade também estão indicadas.



Adaptado de Heimann⁴⁹.

Existe uma discussão referente ao fato da mulita fundir de maneira congruente ou incongruente. Estudos mostram evidências que a fusão estável incongruente e a fusão metaestável incongruente são termodinamicamente possíveis à pressão atmosférica. O controle destas características parece vir da posição da linha *liquidus* da alumina alfa que determina se a fusão congruente ou incongruente é observada. Se a linha *liquidus* alumina alfa mais sílica intercepta a linha de temperatura de fusão da mulita em uma quantidade de alumina menor que a composição da mulita então a mulita funde de maneira incongruente. Se o ponto de intersecção for em uma quantidade de alumina maior que a composição da mulita, então a mulita funde de maneira congruente⁷.

3.3.2 Síntese da Mulita

A mulita pode ser preparada a partir de várias matérias-primas, as quais seguem mais ou menos diferentes rotas durante o tratamento térmico⁵⁰. A síntese da mulita pode ser classificada como um processo no estado sólido, estado líquido ou estado gasoso. Reações no estado sólido e

no estado líquido são chamadas respectivamente de *sinter-mullite* e *fused-mullite* dependendo da temperatura na qual as matérias-primas são tratadas. A *sinter-mullite* é sintetizada abaixo da temperatura de fusão para cristalizar e densificar a mulita enquanto a *fused-mullite* é produzida aquecendo a mistura de alumina e sílica acima da temperatura de fusão seguido de resfriamento para cristalizar a mulita⁷.

A pureza, homogeneidade, temperatura de cristalização, densificação e propriedades da mulita são altamente dependentes do método de síntese.

Muitos pesquisadores investigaram a cinética da mulitização, todos relatando que a mulitização ocorre por mecanismos de nucleação-crescimento. Entretanto, existem diferentes opiniões referentes à etapa que controla a taxa de mulitização, dentre as quais pode-se citar: difusão na interface, difusão, nucleação, separação de fase, liberação ou dissolução de Al, entre outras. A alta energia de ativação (E_a) para a nucleação e nucleação-crescimento da mulita foi atribuída à combinação de razões como uma sobreposição das barreiras cinéticas e termodinâmicas para a nucleação e cristalização, baixa mobilidade iônica no estado amorfo e baixa difusão dos íons de Si no sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ ⁵⁰.

3.3.2.1 Mulita derivada de reações no estado sólido

Mulita derivada de reações no estado sólido pode ser obtida a partir de diversos materiais como aluminossilicatos naturais e muitos tipos de óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos, sais inorgânicos e compostos organometálicos como alumina e sílica⁷. Das rotas mais estudadas estão a reação a partir da kaolinita^{51; 52; 53; 54; 55}, a reação entre alumina e carvão de silício^{56; 57; 58} e entre alumina e sílica^{59; 60; 61; 62}.

3.3.2.2 Sinterização reativa de Alumina e Sílica

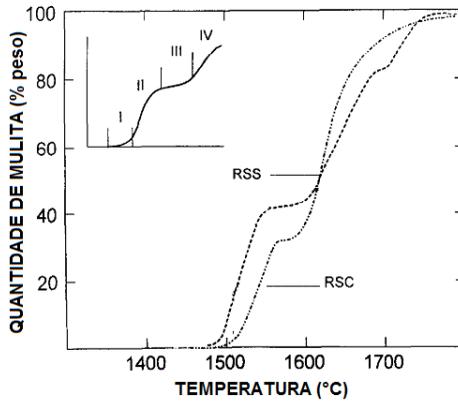
Pode-se obter mulita a partir de alumina e sílica sinterizadas no estado sólido, sendo chamada de sinterização reativa. Neste caso, a temperatura de formação da mulita é função da estabilidade, cristalinidade, tamanho de partícula e impurezas dos precursores de sílica e alumina. Outro fator que também pode influenciar é o grau de mistura dos precursores⁷.

Por exemplo, como observado por Rana *et al.*⁶³ o comportamento sinterização de uma série de misturas de alumina alfa e cristobalita, e alumina alfa e sílica amorfa apresentam a formação de fase líquida a baixas temperaturas. No caso do quartzo a fase líquida transiente é formada em um

processo de conversão em cristobalita. No caso da cristobalita um líquido eutético metaestável é formado na reação com a alumina alfa.

Processos de multização foram documentados podendo passar-se tanto a baixa quanto a altas temperaturas dependendo do processamento e matérias-primas⁶⁴. Também se observa que diferentes rotas de multização foram documentadas e que estágios podem ser definidos para diferentes temperaturas de tratamento térmico como observado na Figura 11⁶⁵.

Figura 11 - Estágios da formação da mulita a partir de diferentes matérias-primas: sendo RSS, sílica vítrea e α -Al₂O₃ e RSC, cristobalita e α -Al₂O₃.



Adaptado de Saruhan *et al.*⁶⁵.

She *et al.*⁶⁰ documentaram que a multização retarda a densificação e que para alcançar altas densidades a melhor rota seria obter densificação antes do início da multização, o que dá diretrizes para avaliar o processo de multização/densificação de outras misturas.

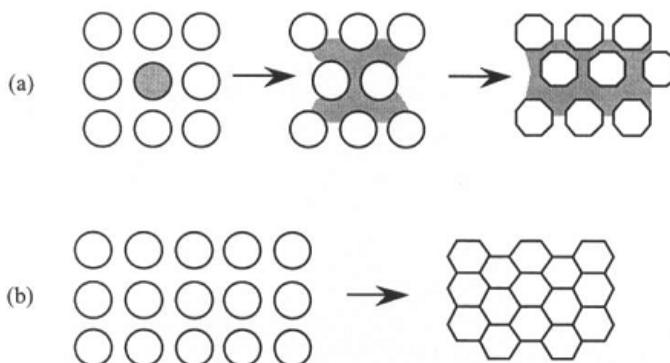
3.4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA SINTERIZAÇÃO

German⁶⁶ define sinterização como um tratamento térmico para a união de partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida, através mecanismos de transporte de massa que normalmente ocorrem em escala atômica e que esta união leva ao aumento da resistência e menor energia ao sistema.

Pós cerâmicos, após terem sido moldados na forma desejada por processos de conformação como injeção, extrusão, colagem de barbotina e etc., podem ser submetidos a um processo de tratamento térmico visando a

sinterização. Sinterização visa transformar um compactado de pó em um corpo resistente e denso. Na escala microestrutural, a união das partículas através deste processo é observada quando os pescoços (*necks*) crescem nas regiões de contato entre as partículas. As partículas sinterizam em nível atômico a partir de mecanismos que diminuem a energia livre do sistema, portanto, uma primeira visão do modelo envolvido na taxa de sinterização inclui energia de superfície e mobilidade atômica⁶⁶. A sinterização pode ocorrer com ou sem assistência de pressão externa; no caso de sinterização sem pressão externa, a maior distinção se dá à presença de fase líquida ou apenas de processos no estado sólido, como observado na Figura 12^{33; 66}.

Figura 12 - (a) Sinterização por fase líquida e (b) Sinterização no estado sólido.



Extraído de Barsoum³³.

Na sinterização no estado sólido a força motriz durante a sinterização é a redução da energia associada às superfícies. Isso ocorre devido à redução da superfície total resultante do crescimento do tamanho médio das partículas e/ou a eliminação das interfases sólido/vapor, além da criação de contornos de grão seguidos de seu crescimento, o que leva à densificação.

Com o aquecimento e evolução da sinterização é possível reduzir o volume de poros, levando à retração, no entanto em muitos processos mudanças dimensionais são indesejáveis. Portanto, há duas formas de sinterização no estado sólido, as que levam à densificação e as que têm o foco no aumento da resistência sem necessariamente mudar as dimensões do corpo.

A sinterização por fase líquida pode ser dividida em processos com fase líquida transiente ou permanente. Na sinterização com fase líquida

transiente, o líquido se forma, mas com a evolução da sinterização ele reage com outros componentes formando uma fase sólida ao fim da sinterização. Já na sinterização com fase líquida permanente, a fase líquida se forma e fica presente até o final da sinterização, apenas solidificando quando a temperatura é diminuída.

Este processo oferece duas vantagens principais: é muito mais rápido e resulta em uma densificação mais uniforme. Isso ocorre, pois há um aumento da taxa de transporte de massa e uma força capilar sobre as partículas, o que é equivalente a uma pressão externa. Além disso, é importante que o líquido formado tenha certa solubilidade no sólido para molhá-lo. Devido às vantagens em termos de custo e produtividade, a maior parte dos processos de sinterização comerciais tem presença de fase líquida. No caso da mulita e outros sistemas contendo sílica ou fortes formadores de fases vítreas, a fase líquida durante a sinterização é comumente presente⁶⁶.

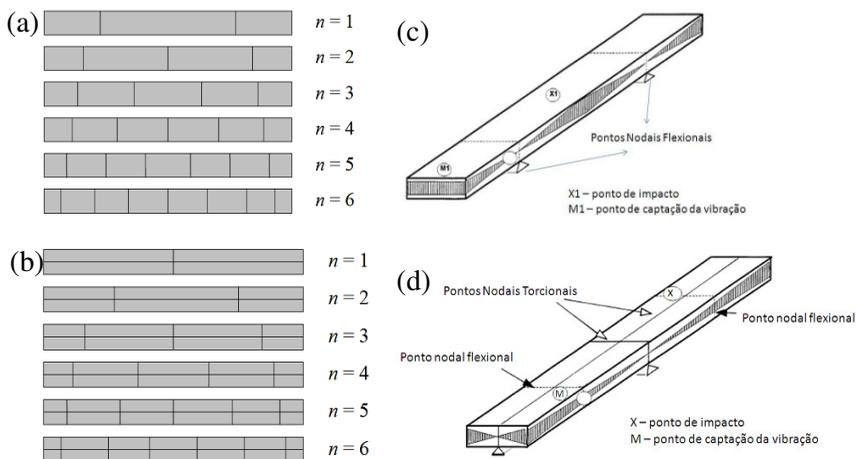
O processo de sinterização de pós de mulita passa por três diferentes estágios/temperaturas: inicial (formação e crescimento dos pescoços); intermediário (arredondamento e alongamento dos poros); e final (fechamento dos poros e densificação final). Fatores que influenciam a sinterização são as características de compactação do pó, condição de aquecimento, e proporção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. O mecanismo primário de densificação da mulita é transporte de massa ou difusão no contorno de grão e a taxa de sinterização é controlada pela presença ou não de um filme líquido entre os grãos⁷.

3.5 ENSAIO DINÂMICO DE AVALIAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO

A norma de avaliação dinâmica do módulo de Young, módulo cisalhamento e coeficiente de Poisson de cerâmicas avançadas por ressonância sônica é regida pela ASTM C 1198-01⁶⁷ (*Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance*). O método cobre a determinação das propriedades elásticas dinâmicas de cerâmicas avançadas. Os materiais têm frequências mecânicas de ressonância que são determinadas pelo módulo elástico, massa e geometria do corpo de prova. Entretanto, as propriedades elásticas dinâmicas do material podem ser calculadas se a geometria, massa e frequências mecânicas de ressonância do corpo de prova desejado do material forem medidas. O módulo de Young dinâmico é determinado usando a frequência de ressonância no modo de vibração em

flexão. O módulo de cisalhamento dinâmico, ou módulo de rigidez, é encontrado usando o modo de vibração em torção, conforme Figura 13. O módulo de Young e de cisalhamento dinâmicos são usados para calcular o coeficiente de Poisson.

Figura 13 - Modos de vibração (a) flexional e (b) torcional para uma barra com as linhas nodais indicadas. Barra de secção retangular excitada para captação das frequências (c) flexionais e (d) flexionais.



Adaptado de Cossolino e Pereira⁶⁸.

Este ensaio é apropriado para cerâmicas avançadas, sendo estas, elásticas, homogêneas e isotrópicas. Para aplicá-lo a compósitos cerâmicos, devem-se levar em conta as características do reforço como fração volumétrica, tamanho, morfologia, distribuição orientação, propriedades elásticas e coesão interfacial na interpretação das propriedades elásticas.

3.5.1 Métodos experimentais

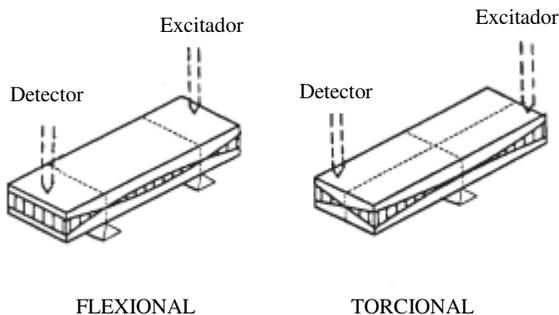
Experimentalmente, o método consiste em: (1) excitar o corpo de prova em excitação, detecção e obtenção das frequências de ressonância e (2) aplicação de relações matemáticas e de procedimentos computacionais para a obtenção dos módulos elásticos.

Existem dois métodos básicos de excitação, por impulso e por varredura de frequência. No método de excitação por impulso, o corpo de prova sofre um impacto de curta duração e responde com vibrações em suas

frequências naturais de vibração. Figura 14 mostra um esquema básico do posicionamento da amostra para medida das frequências de ressonância flexional e torcional. No princípio de excitação por impulso, o martelo é o excitador que aplica o impacto no corpo de prova para gerar as vibrações mecânicas, sem danificá-lo; e o detector é um transdutor o que capta a resposta acústica e a transforma em sinal elétrico de maneira que se pode ler as frequências de ressonância em tempo real na tela do programa de aquisição de dados conectado ao computador. O princípio do método de varredura de frequência consiste no estímulo do corpo de prova com frequência variável, buscando suas frequências naturais de vibração. Por meio de relações matemáticas, determinam-se os módulos elásticos a partir das frequências de ressonância.

Para a menor frequência de ressonância chamada de frequência flexional fundamental (ou modo fundamental) os pontos nodais (amplitude zero) ocorrem a $0,224L$ de cada extremidade (sendo L o comprimento da barra), com os anti-nós ou ventres (amplitude máxima) localizados no centro e em cada extremidade.

Figura 14 - Posicionamento do corpo de prova na medida das frequências de ressonância flexional e torcional usando suporte direto e transdutores diretos.



Adaptado de ASTM C 1198-01, 2001⁶⁷.

Analisando a Figura 13a é possível observar que quando $n = 1$, os pontos nodais aparecem nas extremidades ($0,224L$), enquanto que o máximo de amplitude localiza-se no centro da barra e em suas extremidades. Quando o ensaio é realizado com a barra biapoiada, os apoios devem encontrar-se nos pontos nodais.

3.5.2 Relações matemáticas

Seguindo a norma ASTM C 1198-01⁶⁷ com base no trabalho de Spinner *et al.*⁶⁹ para barras retangulares de materiais cerâmicos isotrópicos, o módulo dinâmico de Young é calculado pela seguinte equação:

$$E = 0,9465 \left(\frac{m f_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (15),$$

onde E = Módulo de elasticidade; f_f = Frequência fundamental de ressonância em flexão; m = massa da amostra; b = Largura da amostra; L = Comprimento da amostra; t = Espessura da amostra; T_1 = Fator de correção para consideração de uma espessura finita; μ = módulo de Poisson.

O fator de correção T_1 é representado por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1+0,2023\mu+2,173\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^4}{1,000+6,338(1+0,1408\mu+1,536\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (16)$$

O fator de correção T_1 é simplificado representado, para relações geométricas da barra a ser medida $(L/t) > 20$, pela equação:

$$T_1 = \left[1 + 6,585 \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right] \quad (17)$$

3.5.3 Avaliação da perda do módulo elástico devido ao choque térmico

Os métodos dinâmicos permitem obter informações quantitativas (módulos elásticos) quando seguindo as especificações da norma ASTM C 1198-01 como também informações qualitativas em relação à integridade de um componente, controle de suas propriedades ou mudanças de fase, por exemplo. A grande vantagem da utilização dos métodos não destrutivos é que o corpo de prova não fica inutilizado após o ensaio como em ensaios destrutivos (como de compressão ou tração). Devido a essa vantagem, o

corpo de prova pode ser reutilizado, o que é muito positivo no estudo da perda do módulo elástico com sucessivos choques térmicos, já que os ensaios podem ser realizados no mesmo corpo de prova. Isso facilita o ensaio e diminui as variáveis que influenciam o resultado, já que não há a troca do corpo de prova.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FABRICAÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS

Com o intuito de fabricar espumas de mulita pelo método da réplica, espumas poliméricas (PU) serão impregnadas com uma suspensão contendo Alumina e Sílica e posteriormente submetidas a um tratamento de sinterização reativa.

4.1.1 Seleção de materiais

Foram usadas espumas de poliuretano (PU) (Crest Foam Industries, EUA) com densidade de 30 kg/m³ e densidade linear de 7 a 10 poros por polegada linear (ppi), caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) (STA Netzsch 409 C).

Visando à formação da mulita, foram preparadas suspensões contendo seus precursores, alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂), além de bentonita sódica como ligante e carboximetil celulose (CMC) como espessante, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais a serem usados na preparação das suspensões.

Material	Descrição	Fornecedor
Fonte de Sílica/ Ligante	Sílica coloidal NALCO 98MD111	Nalco Brasil Ltda
Fonte de Alumina	Alumina APC-G	Alcoa Alumínio S/A
Ligante	Bentonita sódica	Schumacher Insumos para a Indústria
Espessante	Carboximetil celulose (CMC)	EMFAL Especialidades Químicas

As suspensões analisadas foram preparadas com razão entre alumina e sílica constante seguindo a proporção 3Al₂O₃ . 2SiO₂ em mol (72% em peso de alumina) conforme diagrama de fase para a formação de 100% de mulita. A sílica utilizada, sendo coloidal também tem a função de manter as partículas dispersas em suspensão, obtendo um comportamento reológico adequado, sem formação de agregados, floculação, entre outros efeitos indesejados. Tabela 5 e Tabela 6 listam as propriedades informadas pelos fabricantes destes materiais.

Tabela 5 - Características do pó de alumina utilizado.

Propriedade	Unidade	Valor
Pureza	%	99,6
Densidade solta	kg/cm ³	700
Área superficial	m ² /g	1,5
Retração pós-queima	%	11,5

Adaptado de Boletim de produto Alumina APC⁷⁰.

Tabela 6 - Propriedades da sílica coloidal.

Propriedade	Unidade	Valor
Teor de sílica	% em massa	30
pH (298 K)	-	10,1
Tamanho de partícula	10 ⁻⁹ m	8
Área superficial	m ² /g	375
Densidade	kg/m ³	1210

Adaptado de Boletim de produto N-98MD111⁷¹.

Para o controle reológico necessário para o processo de impregnação, foram utilizados aditivos que tem influência nas propriedades reológicas. A bentonita sódica tem a função de aumentar a viscosidade e prover a plasticidade da suspensão, além de melhorar a resistência a verde do corpo cerâmico (resistência após impregnação e secagem). Sua composição segue na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise química da bentonita.

Componente	Percentual em massa (%)
Silica	50,48
Óxido de Alumínio	19,00
Óxido de Ferro	0,82
Óxido de Magnésio	5,70
Óxido de Cálcio	0,80
Óxido de Sódio	2,80
Óxido de Potássio	0,90
Umidade	11,00

Adaptado de Boletim de produto bentonita sódica natural⁷².

Para aumentar a viscosidade e buscar um comportamento tixotrópico foi adicionado carboximetil celulose (CMC) em pó, cujas propriedades disponibilizadas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Especificações da carboximetil celulose.

Propriedade	Unidade	Valor
Nome químico	-	Sal de carboximetil celulose éter sódio
Concentração	% em massa	90-100%
Densidade	g/cm ³	1,6
Solubilidade em H ₂ O	g/mL	20

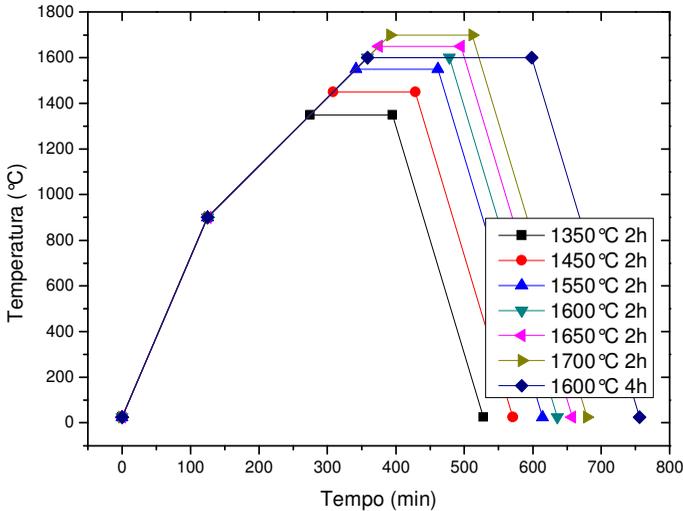
Adaptado de Boletim de produto carboximetil celulose⁷³.

4.1.2 Estudo sobre a formação da Mulita

A proporção Al₂O₃:SiO₂ foi estabelecida dentro do campo de formação da mulita. Esta faixa está compreendida entre 3Al₂O₃. 2SiO₂ (mulita 3:2) com 72% em massa de alumina e 2Al₂O₃. SiO₂ (mulita 2:1) com 78% em massa de alumina. A proporção mulita 3:2 foi escolhida por ser a mais presente na literatura e nos materiais comerciais à base de mulita. Os fatores que influenciam na formação da mulita por sinterização reativa de alumina e sílica, que sofrem influência direta da matéria-prima precursora, e que fizeram parte da análise deste trabalho, são: temperatura; e tempo de patamar de tratamento térmico.

Foram sinterizadas, após processo de pré-sinterização (Figura 16), espumas impregnadas com a suspensão precursora em diversas temperaturas de patamar: 1350, 1450, 1550, 1600, 1650 e 1700 °C por duas horas. A temperatura de 1600 °C foi escolhida para testes com patamar de quatro horas visando maior formação de mulita. Esta temperatura foi escolhida, pois é a temperatura máxima de operação do forno disponível para sinterização de maior quantidade de amostras. Os ciclos térmicos podem ser observados na Figura 15, que compreende aquecimento a 9 °C/min até 900 °C, 7 °C/min até a temperatura de patamar (temperaturas e tempos citados acima), seguido de resfriamento natural do forno.

Figura 15 - Curvas de tratamento térmico de sinterização em diferentes temperaturas. Todas as curvas seguem com resfriamento natural na atmosfera do forno.



4.1.3 Processamento

4.1.3.1 Preparação da suspensão cerâmica

Suspensões foram preparadas pela mistura das matérias-primas nas proporções desejadas em jarro cerâmico de porcelana usando bolas de alumina como meio de moagem/mistura. O volume do jarro foi preenchido por 1/3 de bolas de diferentes diâmetros, 1/3 pelos materiais da suspensão e 1/3 foi deixado livre, visando a eficiência da mistura. O objetivo foi a mistura dos materiais e não a moagem, sendo assim o tempo de processo foi fixado em 24 h para facilitar o procedimento laboratorial.

Foi fixada a proporção alumina:sílica em 3:2 em mol (72% em massa de alumina). O líquido presente na sílica sol foi usado como solvente da suspensão. A sílica coloidal tem 30% em massa de sílica, sendo assim para manter a razão a alumina:sílica em 3:2, a suspensão foi preparada com 44,6% de alumina 56,4% de sílica coloidal (em massa). Esta proporção resulta em 60,5% em massa de sólidos.

Para melhorar a impregnação das esponjas alguns trabalhos utilizam uma dupla impregnação. Esta consiste em impregnar a esponja polimérica com a suspensão desejada, promover a queima do polímero e pré-sinterização para conferir certa propriedade mecânica ao corpo e posteriormente imergir o corpo pré-sinterizado em uma suspensão de menor viscosidade para que os filamentos sejam reforçados e que os orifícios oriundos da queima da espuma polimérica sejam recobertos.

4.1.3.2 Estudo reológico das suspensões

O comportamento reológico foi avaliado diretamente após o processo de mistura em viscosímetro (Haake VT 550 Thermo Fisher Scientific, EUA). Para o estudo reológico foi variado a quantidade de ligante (bentonita) e de espessante (CMC). A Tabela 9 mostra o teor de aditivos na composição das suspensões testadas.

Tabela 9 - Teor de aditivos na composição das suspensões testadas, porcentagem em peso.

Suspensão	Bentonita (%)	CMC (%)
A		0,50
B	1	0,75
C		1,00
D		0,25
E	2	0,50
F		0,75
G		1,00

4.1.3.3 Impregnação da espuma polimérica

A impregnação foi feita manualmente mergulhando a espuma polimérica comprimida dentro da suspensão, pressionando e soltando a espuma 3 vezes para garantir a entrada da suspensão no interior dos poros. Após a retirada da suspensão a espuma passa por uma fase de retirada do excesso, para desobstruir os poros, quando a espuma é então comprimida 3 vezes.

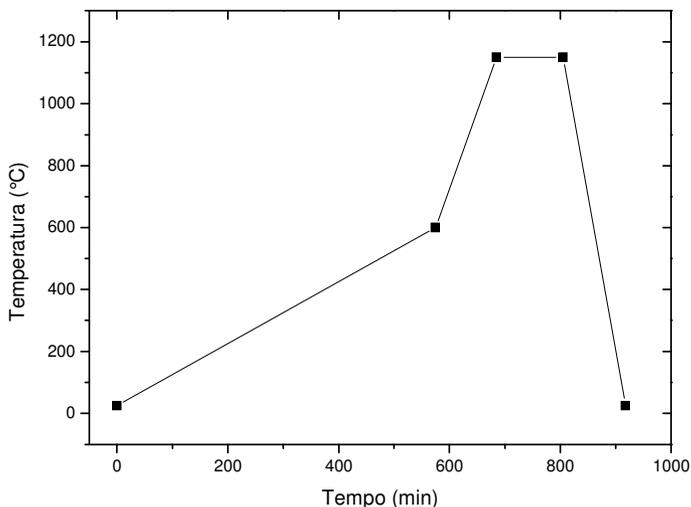
Nas amostras que foram submetidas a reimpregação, uma suspensão de baixa viscosidade foi vazada sobre a espuma impregnada e

pré-sinterizada. Este processo é positivo, pois aumenta a espessura dos filamentos da espuma final e também cobre os poros deixados pela pirólise da espuma polimérica.

4.1.3.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico se deu em duas etapas. A primeira, em forno mufla (Irmãos Sanchis & Cia Ltda., Brasil) com sistema de exaustão, realizada com o intuito de realizar a pirólise da espuma polimérica e pré-sinterizar o corpo cerâmico para conferir certa resistência. A segunda etapa, com o intuito de sinterizar o corpo cerâmico, se deu em forno *bottom loading* (Micropyretics Heaters International Inc., EUA) com patamar na temperatura de sinterização encontrada previamente. Os tratamentos térmicos foram realizados ao ar. A Figura 16 mostra o tratamento térmico de pré-sinterização (1 °C/min até 600 °C, 5 °C/min até 1150 °C com patamar de 2 h, seguido de resfriamento natural do forno) e a Figura 15 mostra os tratamentos térmicos de sinterização avaliados. No tratamento térmico de pré-sinterização a primeira rampa de 1 °C/min até 600 °C deve estar presente, pois esta taxa de aquecimento lenta permite a eliminação da espuma polimérica sem danos à estrutura conforme observado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa^{3; 4; 5; 6}.

Figura 16 - Curva de tratamento térmico de pré-sinterização. A curva segue com resfriamento natural na atmosfera do forno.



4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas foi caracterizada através da técnica de difração de laser. As análises foram realizadas em um analisador Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Reino Unido) que opera medições na faixa de 0,02-2000 μm e do analisador Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) para a faixa de 0,3 nm-10,00 μm . As amostras foram preparadas através da diluição em água e submetidas à agitação para desaglomeração das partículas conforme orientação do fabricante.

4.2.2 Potencial Zeta e pH

O potencial zeta referente às partículas dos materiais utilizados na preparação da suspensão foi analisado utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido). As partículas foram diluídas em água, conforme especificação do fabricante. O potencial zeta foi medido

em função da variação do pH, assim posteriormente comparado com o pH da suspensão final. O pH da suspensão final foi medido utilizando um pHmetro pH21 (Hanna, EUA).

4.2.3 Difractometria de raios-X (DRX)

Na identificação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas, assim como as fases formadas nas esponjas sinterizadas, utilizou-se a técnica de difração de raios-X. As análises foram realizadas em um difratômetro PW-1830 (Philips Analytical, Países Baixos), utilizando um tubo de cobre, radiação $\text{CuK}\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 40 mA. Foi empregado intervalo de medida (2θ) entre 10 e 80 °, passo de 0,017 ° e tempo por passo de 2 s como configuração padrão na análise das matérias-primas e intervalo de medida (2θ) entre 10 e 80 °, passo de 0,017 ° e tempo por passo de 5s para amostras posteriormente submetidas a quantificação da formação de mulita pelo método Rietveld.

Tabela 10 - Dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para as estruturas analisadas.

Fase	ICSD	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)
Mulita $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	23726	Ortorrômbico	Pbma	a=7,5267 b=7,6681 c=2,8785
Alumina Alpha Al_2O_3	25778	Tetragonal	R3cH	a=4,7567 b=13,0052
Sílica, low quartz SiO_2	174	Tetragonal	P3221	a=4,916 b=5,407
Cristobalita, SiO_2	30269	Tetragonal	P41212	a=4,964 b=4,964 c=6,920

Adaptado de ICSD⁷⁴.

As fases foram identificadas utilizando o software Philips X'Pert. Após identificação, o método Rietveld foi empregado utilizando o software Maud, disponível gratuitamente em <http://www.ing.unitn.it/~maud/>. Os dados cristalográficos foram adquiridos em Inorganic Crystal Structure

Database (ICSD), conforme Tabela 10, e foram utilizados para refinar os dados da estrutura a ser quantificada.

4.2.4 Análise dilatométrica

Visando caracterizar o comportamento dilatométrico durante a sinterização foi empregado o microscópio óptico de dilatometria vertical com aquecimento Misura HSML (Expert System Solutions, Itália). Amostras com dimensões, de 2 mm de diâmetro e 3 mm de altura foram aquecidas a uma taxa de 5 °C/min em até 1490 °C, visando encontrar as temperaturas características do processo para esta mistura, principalmente no início da sinterização.

4.2.5 Densidade

Três valores de densidade foram calculados visando estabelecer a densidade relativa e a porosidade aberta e fechada das esponjas. A densidade picnométrica (ρ_p) foi medida utilizando picnômetro a hélio (Multi Pycnometer MVP-4DC, QuantaChrome, EUA). Esta caracterização se deu após moer-se as esponjas em pó para garantir a menor presença de poros possível. A densidade pelo método de Arquimedes (ρ_a) foi medida usando balança adaptada. E a densidade geométrica se deu através de medição geométrica do volume e de massa ($\rho_g = m/V$). Para o cálculo das densidades geométricas e de Arquimedes foi utilizada uma média de 3 amostras para cada condição.

Porosidade total (ε_T) é função da densidade relativa (ρ_r), que diz respeito ao volume ocupado por material na estrutura, equação (18) e equação (19), respectivamente. A porosidade fechada (ε_F) também é calculada seguindo a equação (20).

$$\varepsilon_T = 1 - \rho_r \quad (18)$$

$$\rho_r = \frac{\rho_g}{\rho_p} \quad (19)$$

$$\varepsilon_F = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_p} \quad (20)$$

4.2.6 Retração térmica linear

Após cada condição de tratamento térmico, a retração linear (RL) em relação à espuma polimérica impregnada e seca foi calculada, seguindo a equação (21), onde d_i é a dimensão da espuma impregnada e d_t é a dimensão da espuma após tratamento térmico.

$$R_L(\%) = \frac{d_i - d_t}{d_i} * 100 \quad (21)$$

4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens microscópicas das amostras foram feitas utilizando o equipamento Philips XL 30 (Philips, Países Baixos), no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM, UFSC). O modo utilizado foi BSE (*Back-scatter electrons*, em português, elétrons retro-espalhados), o qual resulta em imagens em três dimensões.

4.2.8 Ensaio mecânico de compressão

Amostras com dimensões aproximadas de 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura foram testadas mecanicamente sob compressão baseando-se na metodologia de Elverum *et al.*³⁴. Para cada condição foram testados três corpos cerâmicos. Os ensaios de compressão foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas/UFSC em uma máquina de ensaios universal EMIC DL2000 (EMIC, Brasil).

4.3 ENSAIO DE PERDA DO MÓDULO ELÁSTICO POR CHOQUE TÉRMICO

Este ensaio foi realizado em conjunto com o Laboratório de Vibração e Acústica (LVA, UFSC). Através de ensaios dinâmicos de ressonância de barras por impulso, é calculado o módulo elástico utilizando a equação (15). Os corpos de prova foram dimensionados em aproximadamente 140 mm × 24 mm × 20 mm por facilitar o processo de fabricação. A metodologia estabelecida conta com medições do módulo elástico no estado inicial (sem sofrer choque térmico) e após 1, 4, 8, 12 ciclos de choque térmico. O choque térmico foi realizado conforme Figura 17, (a) retirada das amostras do forno e (b) resfriamento com fluxo de ar

forçado. O ciclo escolhido consiste em aquecer o corpo de prova por 15 min à temperatura de 1000 °C, visando homogeneização da temperatura do corpo cerâmico, com subsequente resfriamento com fluxo de ar forçado. O parâmetro de dano por choque térmico para cerâmicas porosas (D_E) será definido a partir da equação (14).

Figura 17 - Choque térmico realizado nas barras cerâmicas, a) retirada das amostras do forno e b) resfriamento com fluxo de ar forçado.

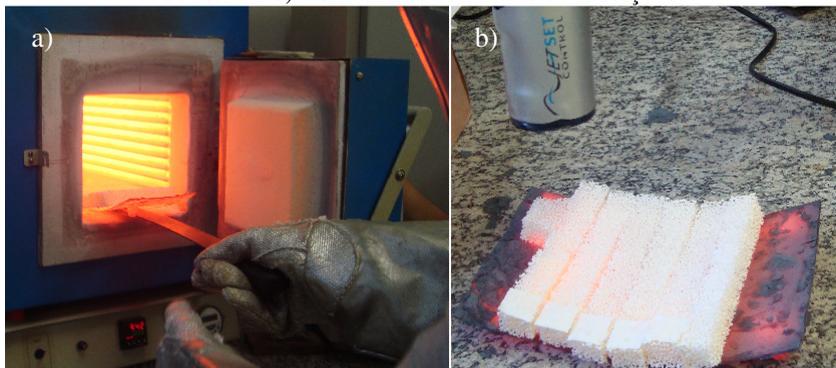


Figura 18 e Figura 19 mostram a bancada de teste no LVA-UFSC, configuração para excitação por impulso utilizando martelo excitador. O sistema é constituído de:

- A. Computador equipado com software para análise modal LMS Test 8A;
- B. Hardware para aquisição de dados. Analisador de sinais LMS Scadas III - Multicanal: força e aceleração;
- C. Acelerometro (transdutor piezoelétrico) DeltaTron®. Sensitividade: 1,012 mV/ms² e massa de 0,65g;
- D. Martelo de Impacto Tipo 8204 (Brüel & Kjær). Sensitividade a 23 °C: 24,21 mV/N;
- E. Suporte para apoio das amostras (amostra bi-apoiada de acordo com requisitos da norma ASTM C 1198-01);
- F. Amostra de espuma cerâmica dimensões aproximadas de L= 140 mm, b= 24 mm, t= 20 mm.

Figura 18 - Configuração da bancada de teste no LVA-UFSC. Excitação por impulso, parte 1.

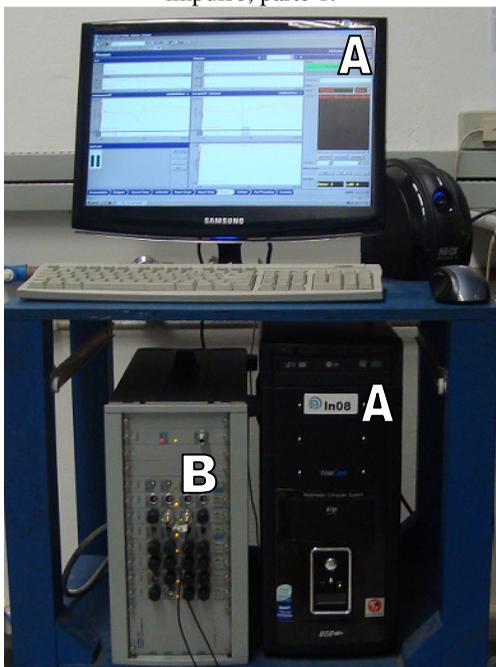
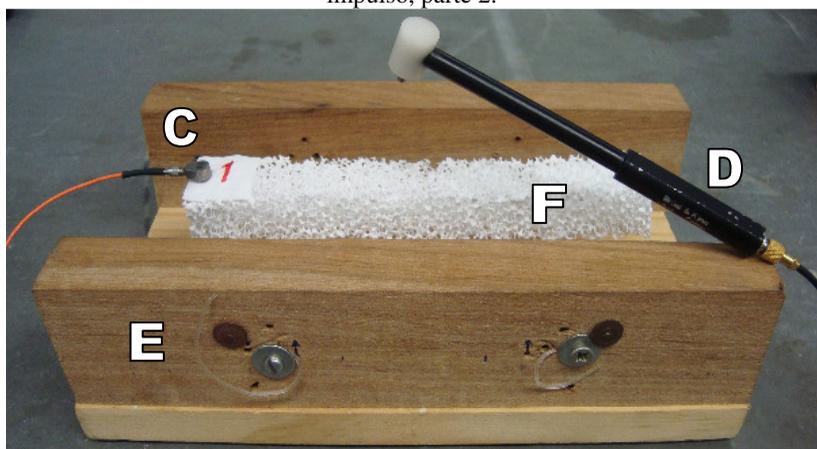


Figura 19 - Configuração da bancada de teste no LVA-UFSC. Excitação por impulso, parte 2.



Ensaio de caracterização do módulo elástico nominal utilizando esta técnica foram realizados pela IMCE, Bélgica que é fabricante de equipamentos utilizando esta técnica de caracterização.

4.4 TESTES DE OPERAÇÃO DOS QUEIMADORES

Cerâmicas celulares de dimensões aproximadas de 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura foram submetidas ao teste de operação no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET, UFSC). As amostras foram envoltas em manta isolante (alumina e sílica) para que o queimador pudesse atingir a temperatura de trabalho. Então foram inseridas em um cilindro metálico com placa isolante térmica rígida para suporte da amostra contendo orifícios para direcionar a vazão de mistura reagente (ar e gás natural pré-misturados), em determinada razão de equivalência (Φ). A razão de equivalência é definida como a razão entre as vazões mássicas de combustíveis e ar dividido pela condição estequiométrica. Assim, esta razão representa misturas de reagentes com excesso de ar, quando seu valor é menor que 1 (um) e misturas com excesso de combustível, quando seu valor é maior que 1 (um)⁷⁵.

A Figura 20 ilustra a bancada de testes. O escoamento de ar/gás é liberado e a ignição da chama é feita manualmente, na superfície do queimador. A estabilização da chama dentro da amostra, e consequentemente da temperatura da matriz cerâmica, se dá aproximadamente 10 minutos após a ignição e a partir da estabilização se inicia a contagem do tempo de patamar. Após o queimador ser submetido ao teste durante o tempo de patamar desejado, o escoamento de gás é cortado, permitindo que o escoamento de ar promova resfriamento em taxas mais acentuadas que a ambiente, viabilizando um tempo aceitável de teste. Um ciclo de teste é considerado o processo entre o momento em que ocorre a ignição da chama e o momento em que a amostra atinge novamente a temperatura próxima a ambiente.

Figura 20 - Bancada de testes a: 1) suporte da amostra 2) termopar 3) sistema de aquisição de dados 4) monitoramento da temperatura em função do tempo 5) entradas de ar e gás; b: controle das vazões de ar e gás.



Extraído de Corrêa da Silva⁴.

Conhecer o comportamento do material do queimador durante o processo de combustão em meio poroso, influência na estrutura devido ao ligar/desligar (choque térmico) e as possíveis reações dos produtos da combustão e da temperatura, é importante para definir um critério de fim de vida dos mesmos. Visando estabelecer um parâmetro de fim de vida testes de operação serão realizados variando, conforme Tabela 11:

- Razão de equivalência dos reagentes (influência direta na temperatura adiabática de combustão);
- Tempo de operação (tempo após estabilização da chama).

As condições de teste foram numeradas de 1 a 6, sendo que esponjas que não foram submetidas a nenhum ciclo foram definidas como condição zero “0”, para fins de comparação.

Tabela 11 - Parâmetros estudados nos testes dos queimadores.

Razão de equivalência (Φ)	Temperatura adiabática calculada (K/°C)*	Tempo de patamar (min)	Número de ciclos	Condição [§]
0,6	1335/1062	10	1	1
			5	2
		360	1	3
0,8	1779/1506	10	1	4
			5	5
		360	1	6

*O cálculo da temperatura adiabática foi realizado através do programa STANJAN para uma reação entre metano e ar para reagentes a 300 K em pressão atmosférica;

[§]A Condição zero "0" corresponde às amostras que não sofreram nenhum tipo de teste, amostras pós-fabricação.

Em trabalhos anteriores realizados no LabCET-UFSC já foi estudada a eficiência de queimadores porosos radiantes⁴ através da análise da potência do queimador como função da razão de equivalência (Φ) e da velocidade de chama (u_{ch}), sendo a velocidade de chama definida como a vazão volumétrica dos gases (m^3/s) na temperatura e pressão de entrada dos reagentes (ambiente, nos testes desse trabalho) dividida pela área (m^2) da seção transversal do queimador, sendo, portanto, uma medida indireta da potência do queimador.

A temperatura de operação para uma mesma razão de equivalência e velocidade de chama modifica-se para diferentes espumas cerâmicas devido às suas diferentes propriedades térmicas e de escoamento que, por sua vez, depende dos materiais utilizados e da manufatura. Por exemplo, a variabilidade da qualidade de impregnação entre as amostras pode resultar em comportamentos de operação distintos. Assim sendo, para manter a razão de equivalência e a temperatura pré-estabelecida para cada amostra, foi necessário algumas vezes variar a velocidade de chama e, conseqüentemente, a potência emitida pelo queimador.

Posteriormente os cilindros foram testados mecanicamente sob compressão conforme seção 4.2.8.

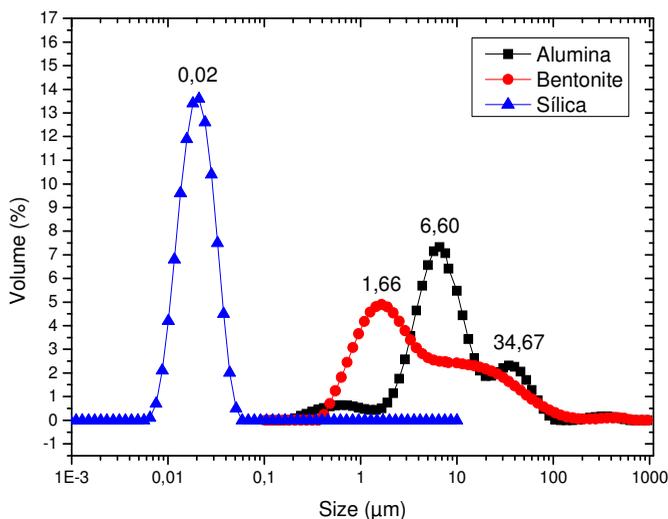
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1 Distribuição de tamanho de partícula

Os resultados de tamanho de partícula da matéria-prima (pós de alumina e bentonita e sílica coloidal) podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula da alumina, bentonita e sílica.



O pó de alumina tem uma distribuição bimodal apresentando o maior pico em 6,6 μm e o segundo pico em 37,7 μm . Para este material os parâmetros d_{10} , d_{50} e d_{90} são 2,6, 7,8 e 39,1 μm , respectivamente. O pó de bentonita tem também uma distribuição bimodal apresentando o maior pico em 1,6 μm . Para este material os parâmetros d_{10} , d_{50} e d_{90} são 1,0, 3,4 e 32,2 μm , respectivamente.

A sílica coloidal tem área superficial de 375 m^2/g conforme relatório técnico⁷¹. A distribuição de tamanho de partícula é monomodal com o pico em 21,08 nm e valor médio de 25,08 nm. O CMC se apresenta na forma de um pó fino e seu tamanho de partícula não necessitou caracterização.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os pós de alumina (Figura 22) e bentonita (Figura 23) foram caracterizados para averiguar morfologia e comparar o tamanho observado com os resultados de tamanho de partícula.

Figura 22 - Morfologia do pó de alumina.

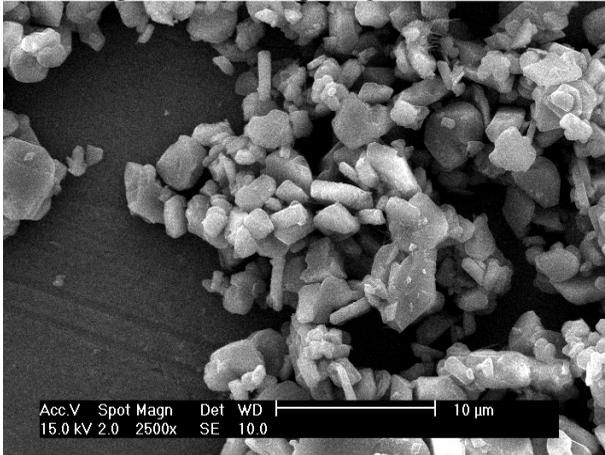
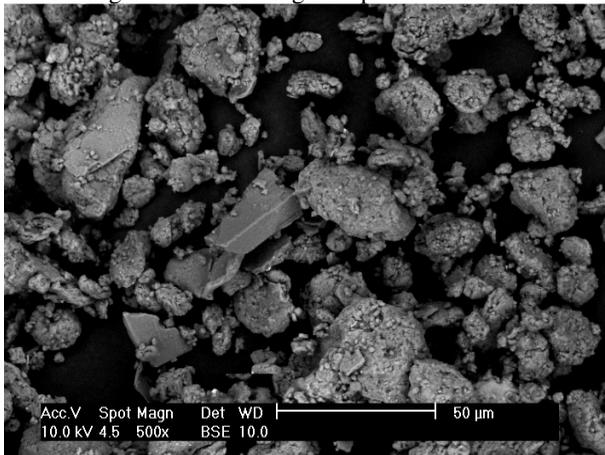


Figura 23 - Morfologia do pó de bentonita.

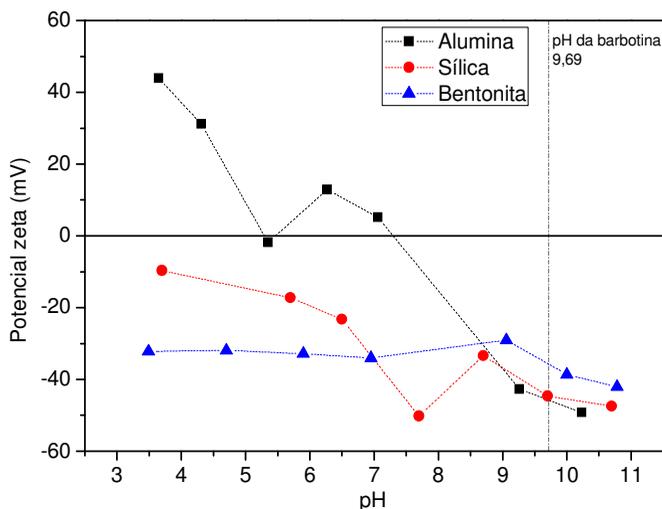


Para o pó de alumina pode-se constatar que o tamanho médio se aproxima da caracterização prévia de tamanho de partícula. Para o pó de bentonita sódica, o tamanho observado também se assemelha ao medido anteriormente. Para a bentonita, algumas diferenças podem ser observadas devido à característica desta argila, que é formada principalmente de montmorilonita e que em presença de água apresenta separação das camadas que a formam, mas também possível aglomeração.

5.1.3 Potencial zeta e pH

As medidas de potencial zeta dos pós de alumina e bentonita assim como da sílica coloidal em função do pH podem ser observadas na Figura 24.

Figura 24 - Potencial zeta dos pós de alumina, bentonita e sílica coloidal em função do pH.



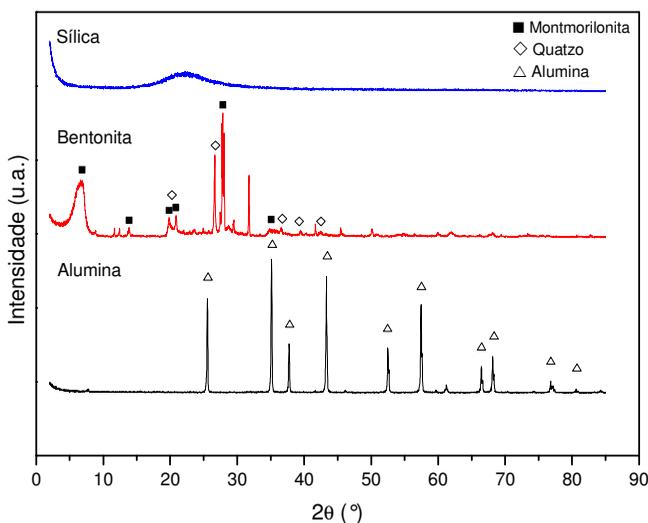
O pH da barbotina também foi medido para que se possa correlacionar o valor do potencial zeta com a estabilidade da suspensão. O valor de pH encontrado foi 9,69 para uma suspensão contendo uma mistura destas matérias-primas. Para o pH em questão, o potencial zeta das

matérias-primas está entre -30 e -50 mV, o que está em uma faixa de estabilidade de acordo com a literatura²⁶. Assim, pode-se afirmar que a suspensão tem sua estabilidade garantida, otimizando a mistura dos componentes e evitando a aglomeração.

5.1.4 Difratometria de raios-x

Os espectros de difração de raios-x da alumina, bentonita e sílica coloidal são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Espectros de difração de raios-x da alumina, bentonita e sílica coloidal e identificação das fases cristalinas.



O espectro da alumina mostra a presença apenas de alumina alfa e o espectro da bentonita apresenta montmorilonita e quartzo. Já o espectro da sílica coloidal não apresenta picos, o que é característica de materiais amorfos, como já era esperado para este material.

5.2 FABRICAÇÃO DE ESPUMAS

5.2.1 Comportamento reológico

Os gráficos de comportamento reológico (Figura 26) das suspensões preparadas mostram um comportamento pseudoplástico, dado pelo aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento assim como um comportamento tixotrópico, que pode ser caracterizado pela histerese nesta mesma curva. Nas curvas, pode-se observar que no sentido do aumento da taxa de cisalhamento há uma tensão de cisalhamento, para uma dada taxa, maior que no sentido da diminuição da taxa, assim confirmando o comportamento tixotrópico (viscosidade decrescente com o tempo para uma dada tensão).

Os gráficos (Figura 27) mostram o comportamento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Os comportamentos pseudoplástico e tixotrópico também podem ser observados nestas curvas devido à queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento e pela presença da histerese, conforme explicado anteriormente.

Figura 26 - Gráficos de comportamento reológico. Tensão de cisalhamento (Pa) vs. taxa de cisalhamento (s^{-1}). a) 1,00 e b) 2,00% em peso de bentonita variando a quantidade de CMC.

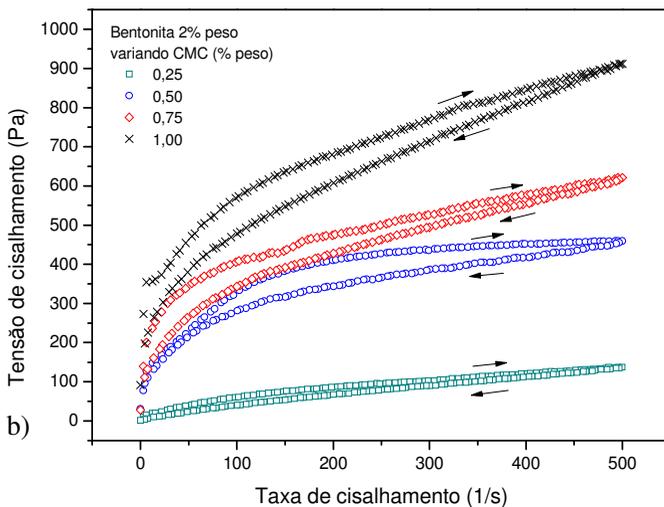
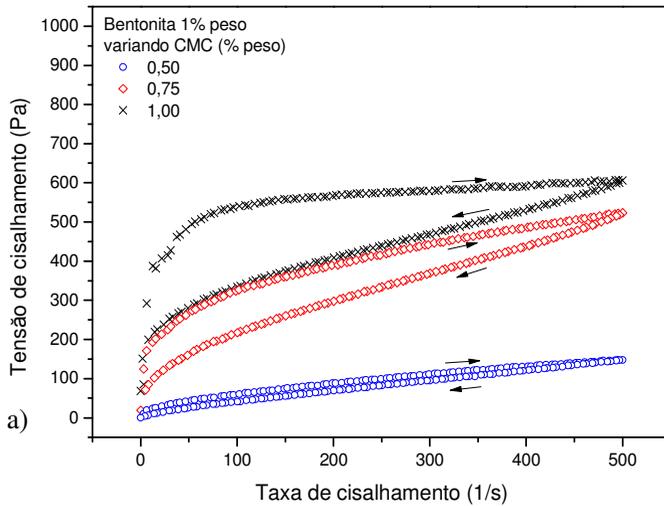
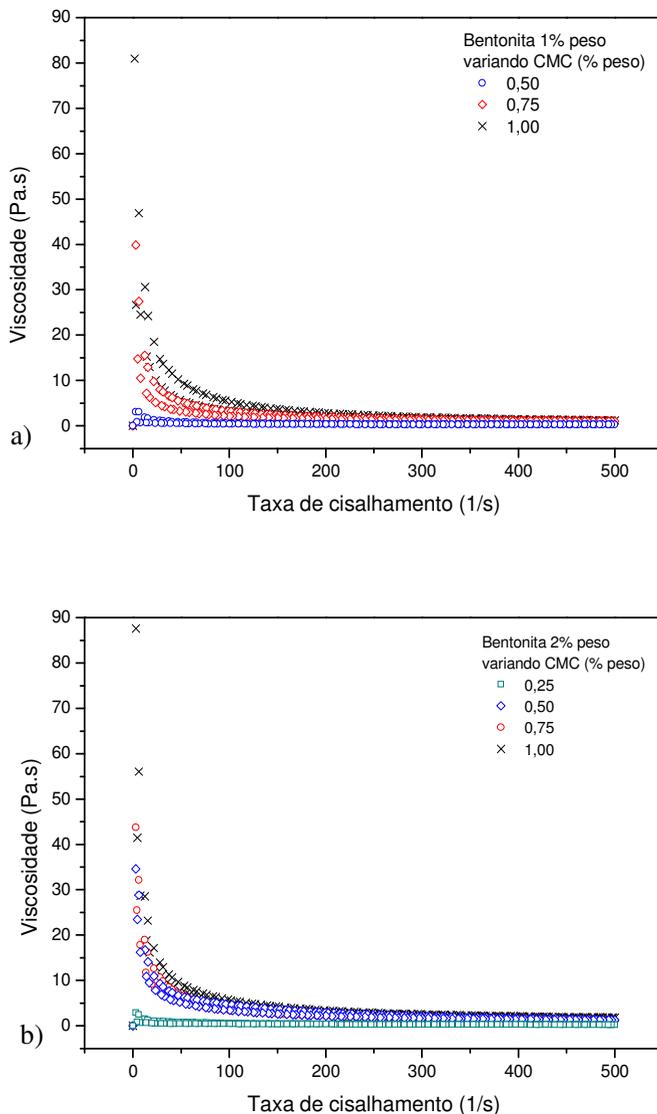


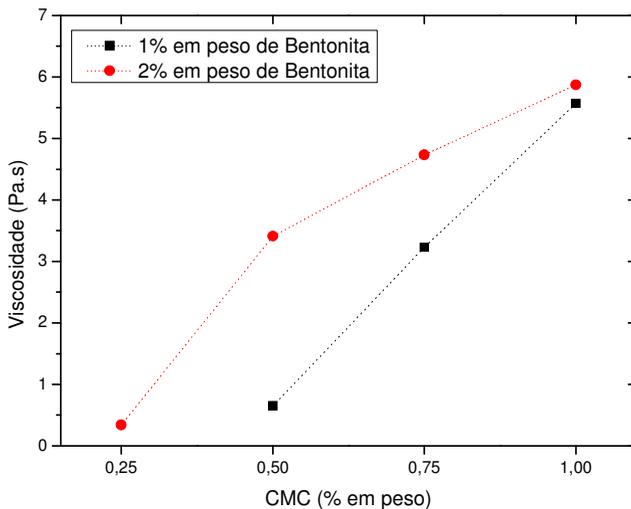
Figura 27 - Gráficos de comportamento reológico. Viscosidade (Pa.s) vs. taxa de cisalhamento (s^{-1}). a) 1,00 e b) 2,00% em peso de bentonita variando a quantidade de CMC.



Na avaliação das suspensões preparadas para aplicação no método de réplica, Studart *et al.*²² especificam que a viscosidade deve estar entre 10 e 30 Pa·s para taxa de cisalhamento de 5 s^{-1} e entre 1 e 6 Pa·s para taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} . A Figura 28 mostra a viscosidade para uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} em função das diferentes quantidades de aditivos. As suspensões com 1,00% de bentonita e adição 0,75 e 1,00% de CMC (suspensões B e C) e aquelas com 2,00% de bentonita e 0,50, 0,75 e 1,00% de CMC (suspensões E, F e G), estão dentro das especificações da literatura.

Espumas poliméricas foram impregnadas manualmente com as diferentes suspensões preparadas (de A a G) para avaliar a qualidade da impregnação e foram pré-sinterizadas e sinterizadas ($1600\text{ °C}/2\text{ h}$) conforme ciclos previamente estabelecidos.

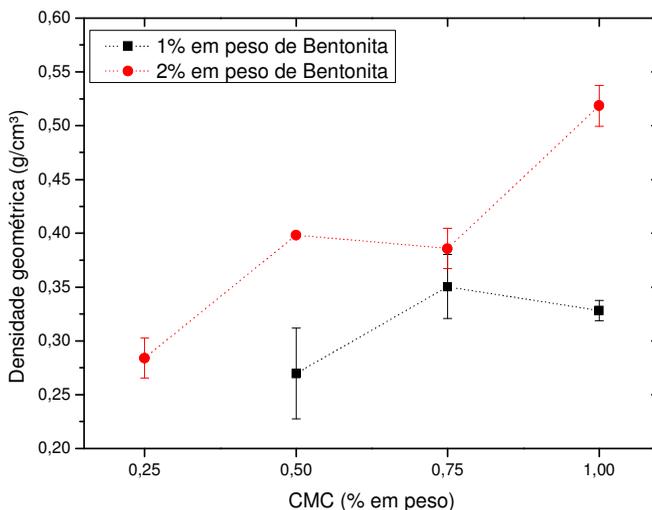
Figura 28 - Viscosidade (Pa.s) em função da quantidade de CMC (% em peso) para suspensões com 1,00 e 2,00% de bentonita em uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .



A Figura 29 apresenta a densidade geométrica de esponjas impregnadas com as diferentes suspensões. A densidade geométrica foi medida para avaliar a quantidade de suspensão que retida pela esponja polimérica. Um maior valor de densidade geométrica resulta em uma maior

quantidade de suspensão retida na esponja polimérica resultando em uma melhor qualidade de impregnação (filamentos melhor recobertos). A maior densidade geométrica observada foi com a adição de 2,00% de bentonita e 1,00% de CMC (suspensão G) com $0,52 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, seguida das suspensões E e F com $0,40 \pm 0,00$ e $0,39 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. As suspensões E e F apresentaram densidades praticamente idênticas, apesar da diferença observada no comportamento reológico. Isto é devido ao fato da impregnação se dar manualmente, o que insere grande erro na avaliação de parâmetros em que a diferença real é pequena.

Figura 29 - Densidade geométrica em função da quantidade de CMC (% em peso) para suspensões com 1,00 e 2,00% de bentonita.



Como último parâmetro a ser avaliado na busca da melhor suspensão entre as preparadas para este estudo, foi observada a qualidade da impregnação pós-tratamento térmico (Figura 30). As amostras que apresentaram melhor características visuais: sem trincas, sem filamentos rompido e com melhor recobrimento dos filamentos foram as amostras F e G, o que mostra a relação com os bons resultados de densidade geométrica. Assim, as suspensões F e G foram selecionadas para futuros testes.

Para observar as etapas do processo de réplica, a Figura 31 mostra quatro etapas para a fabricação de cilindros para testes mecânicos de compressão: a) esponja polimérica, b) esponja polimérica impregnada, c) esponja pré-sinterizada e d) esponja sinterizada. Observa-se a aparência de cada etapa e a retração do material final em relação à espuma polimérica.

Figura 30 - Esponjas impregnadas com as diferentes suspensões produzidas.

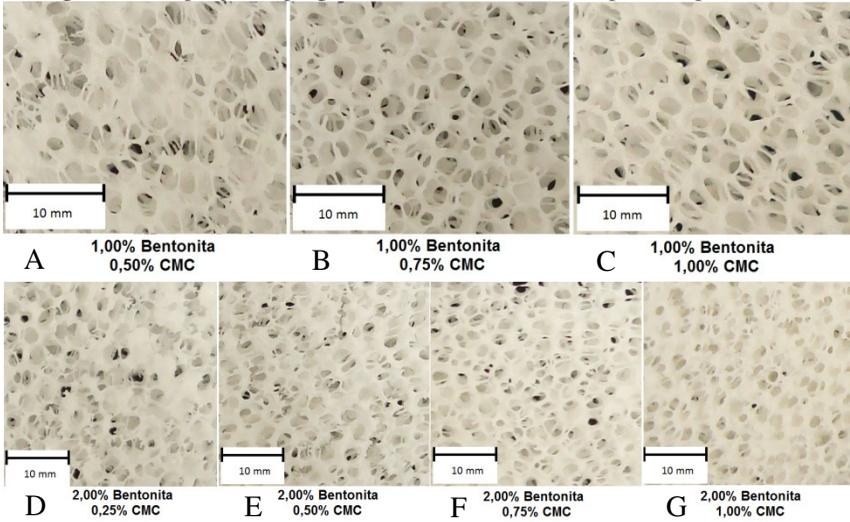


Figura 31 - Etapas de fabricação de esponjas. a) esponja polimérica, b) esponja polimérica impregnada, c) esponja pré-sinterizada e d) esponja sinterizada.

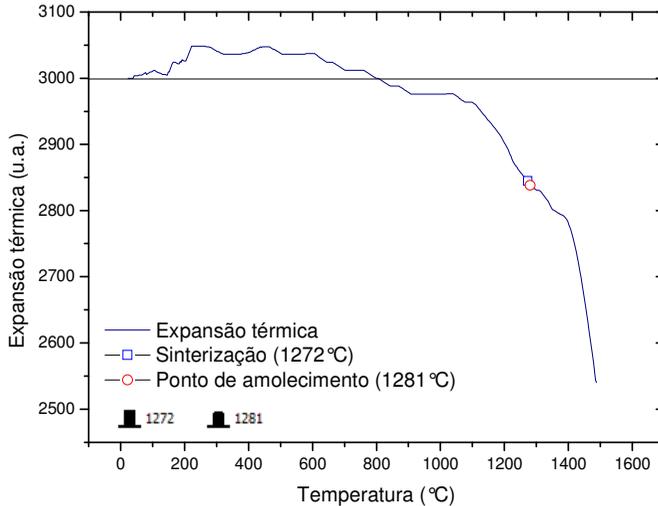


Neste trabalho foram também utilizadas amostras com dupla impregnação. Amostras impregnadas com a suspensão G foram pré-sinterizadas e reimpregnadas com a suspensão A, visando melhorar suas propriedades mecânicas, com a melhora do recobrimento dos filamentos e aumento da densidade geométrica. A suspensão A foi escolhida devido à menor quantidade de aditivos presentes, levando a uma menor viscosidade. Esta menor viscosidade permite que a suspensão infiltre no corpo pré-sinterizado e recubra-o sem obstruir a porosidade aberta, importante para a aplicação destes materiais.

5.2.2 Escolha do ciclo de tratamento térmico

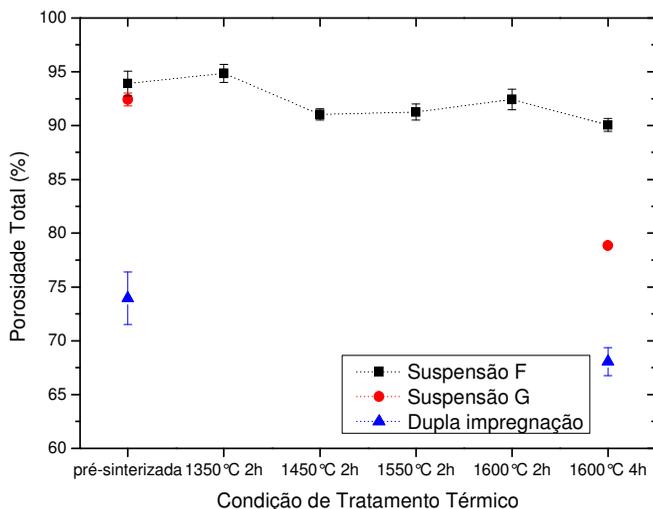
A análise dilatométrica é importante na seleção da temperatura de tratamento térmico. Na Figura 32 observa-se o comportamento de expansão/retração térmica com a temperatura da mistura precursora da mulita. O software acoplado ao dilatômetro óptico extrai da curva os pontos de início de sinterização e o ponto de amolecimento do material, 1272 °C e 1281 °C, respectivamente. Sendo estes pontos tão próximos pode-se inferir que a sinterização se dá nesta temperatura por fluxo viscoso devido à presença de sílica coloidal (amorfa) que forma um filme ao redor das partículas de alumina promovendo o rearranjo das partículas e uma maior contato entre sílica e alumina, dando melhores condições para a reação de formação da mulita. Observa-se também que a partir de 1400 °C há um aumento brusco na retração, evidenciando a presença de outro mecanismo na densificação nestas temperaturas. Este segundo mecanismo será discutido em maior detalhe ao longo do trabalho.

Figura 32 - Análise dilatométrica da mistura precursora da mulita.



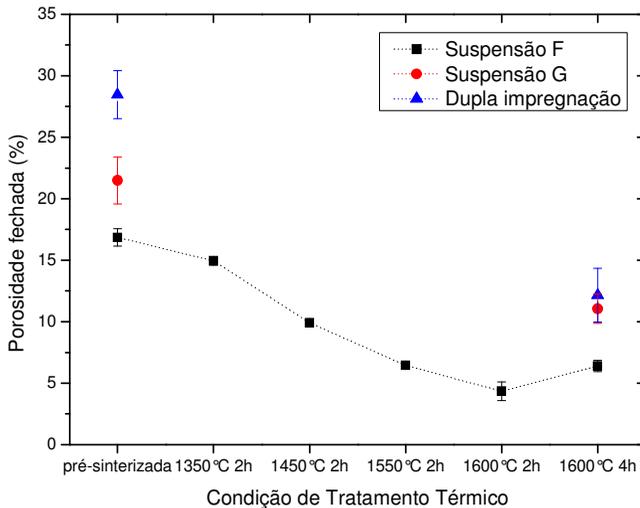
Na escolha do melhor ciclo de tratamento térmico esponjas foram tratadas a diversas temperaturas conforme estabelecido previamente. A evolução da porosidade total (ϵ_T) e porosidade fechada (ϵ_F) e da retração térmica linear (R_L) foram observadas em função do tratamento térmico para que assim se possa extrair a temperatura de sinterização/densificação. A Figura 33 mostra a evolução da porosidade total. Para as esponjas impregnadas com a suspensão F não há grande mudança na porosidade total com o tratamento térmico, apenas uma diminuição da porosidade devido à retração térmica. Aquelas impregnadas com a suspensão G têm uma porosidade final menor devido à maior quantidade de material retido na impregnação assim deixando os filamentos mais espessos, diminuindo a porosidade. Esponjas com dupla impregnação apresentam uma diminuição notável da porosidade total devido à dupla camada que leva a filamentos ainda mais espessos, diminuindo a porosidade aberta. A porosidade total para esponjas tratadas a 1600 °C por 4 h é $90,05 \pm 0,59$, $78,86 \pm 0,19$ e $68,07 \pm 1,30\%$ para esponjas impregnadas com suspensão F, suspensão G e dupla impregnação, respectivamente.

Figura 33 - Porosidade total (%) em função das condições de tratamento térmico.



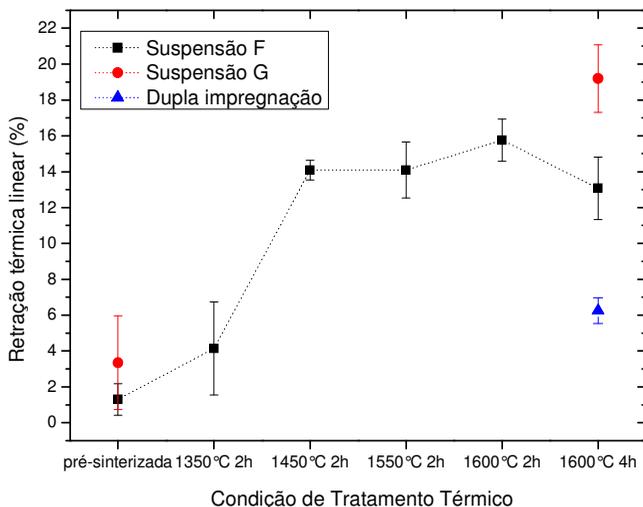
A Figura 34 mostra a evolução da porosidade fechada com as condições de tratamento térmico. As três condições testadas têm um comportamento análogo, pois a porosidade fechada no caso de esponjas fabricadas por impregnação é função da esponja polimérica utilizada, já que esta deixa um vazio após sua pirólise. A porosidade fechada para esponjas tratadas a 1600 °C por 2 h é $6,40 \pm 0,47$, $11,06 \pm 1,19$ e $12,16 \pm 2,18\%$ para esponjas impregnadas com suspensão F, suspensão G e dupla impregnação, respectivamente.

Figura 34 - Porosidade fechada (%) em função das condições de tratamento térmico.



A Figura 35 apresenta os valores de retração térmica linear em função das condições de tratamento térmico. Para a condição de tratamento 1350 °C por 2 h observa-se uma leve retração na ordem de 4%, devido à sinterização por fluxo viscoso já observada na dilatometria óptica. Pode-se observar um aumento de retração térmica da ordem de 10% que se dá entre as amostras sinterizadas a 1350 °C e 1450 °C por 2 h. Amostras sinterizadas a temperaturas maiores que 1450 °C mantêm a mesma retração térmica, o que evidencia que a maior parte da densificação se dá a esta temperatura. A retração térmica linear para esponjas tratadas a 1600 °C por 4 h é $13,07 \pm 1,75$, $19,19 \pm 1,89$ e $6,25 \pm 0,72\%$ para esponjas impregnadas com suspensão F, suspensão G e dupla impregnação, respectivamente.

Figura 35 - Retração térmica linear (%) em função das condições de tratamento térmico.



Levando em consideração a sinterização como fator determinante da escolha da temperatura e tempo de tratamento térmico, a condição a ser escolhida seria patamar de 1450 °C por 2 h. Mas além da sinterização também se leva em conta a formação da mulita (a ser discutido a seguir) e a temperatura de operação a que se deseja submeter o componente, que no caso destes queimadores porosos radiantes foi estabelecida em aproximadamente 1500 °C.

5.2.2.1 Formação da mulita

Para avaliar a cinética de formação da mulita a partir das matérias-primas utilizadas a quantificação das fases presentes pelo método de Rietveld para espectros de difração de raios-x foi feita para várias condições de tratamento térmico. A quantificação apresenta apenas os valores proporcionais das fases cristalinas, não levando em conta a sílica amorfa restante, devido à não formação de 100% de mulita. Todos os espectros apontaram também a presença de certa quantidade de fase vítrea, que não é quantificada por este método. A Figura 36 mostra os espectros

obtidos para amostras pré-sinterizadas e sinterizadas a 1350 °C por 2 h. Pode-se observar que as fases presentes são apenas alumina alfa e cristobalita, ainda sem formação de mulita. A Figura 37 mostra a quantificação das fases presentes. A proporção de cristobalita aumenta em relação à alumina devido à cristalização da sílica amorfa, já que a quantidade de alumina é constante.

A Figura 38 mostra os espectros de difração de raios-x para amostras sinterizadas a 1450 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C, 1700 °C por 2 h e a Figura 39 a 1600 °C por 2 h e 4 h. Observa-se que em todas as condições de sinterização acima de 1450 °C forma-se mulita, mas ainda se observa a presença de alumina alfa e quartzo. A Figura 40 e Figura 41 mostram a quantificação de fases, onde pode se observar a evolução na formação da mulita. No tratamento a 1450 °C por 2 h já se forma uma quantidade significativa de mulita, 72,6%. A maior quantidade de mulita é formada entre 1350 °C e 1450 °C o que explica a retração bem acentuada nesta região observada na dilatometria óptica (Figura 34) e no gráfico de retração linear (Figura 35). A sinterização reativa entre a sílica e a alumina se dá notadamente neste intervalo. Pode-se afirmar que o segundo mecanismo de sinterização/densificação que se observou após 1400 °C é devido à reação para a formação de mulita. Este processo é um processo difusivo e se dá através de difusão no estado sólido, o que explica a concomitância deste com a retração e conseqüentemente, sinterização do material. Após este pico de sinterização reativa a formação da mulita se dá de maneira menos acentuada com o aumento da temperatura, o que prejudica a formação de uma quantidade mais acentuada de mulita, o que seria desejável. O tempo de patamar só foi variado para a temperatura de 1600 °C, pois esta é a temperatura limite do forno disponível para amostras de maior dimensão, as quais serão utilizadas para os testes seguintes. O quantidade máxima de mulita alcançada foi 90,3% para uma condição de tratamento térmico com patamar a 1600 °C por 4 h, mostrando que o tempo é um fator importante a esta temperatura, já que para um aumento de 12,4% de mulita foi observado com o aumento de 2 h para 4 h de patamar.

Figura 36 - Espectros de difração de raios-x da mistura precursora da mulita pré-sinterizada e sinterizada a 1350 °C por 2 h e identificação das fases cristalinas.

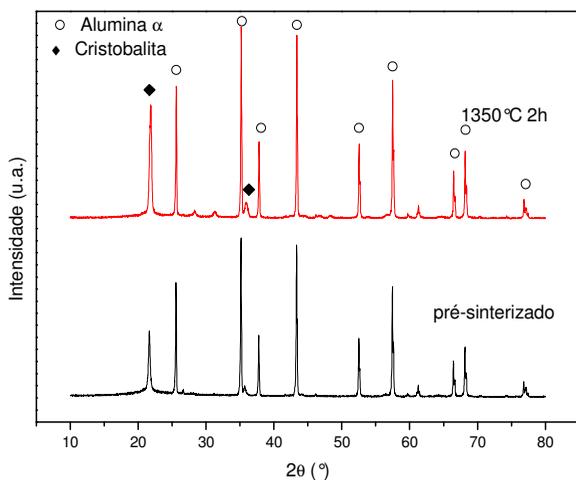


Figura 37 - Quantificação das fases cristalinas presentes para condições pré-sinterizada e sinterizada a 1350 °C por 2 h.

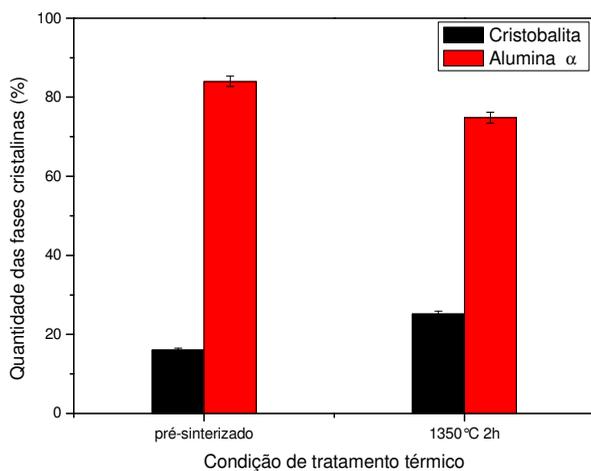


Figura 38 - Espectros de difração de raios-x da mistura precursora da mulita sinterizada a várias temperaturas por 2 h e identificação das fases cristalinas.

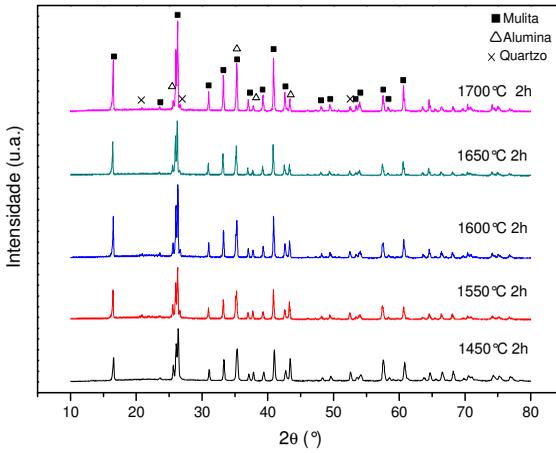


Figura 39 - Espectros de difração de raios-x da mistura precursora da mulita sinterizada a 1600 °C por 2 h e 4 h e identificação das fases cristalinas.

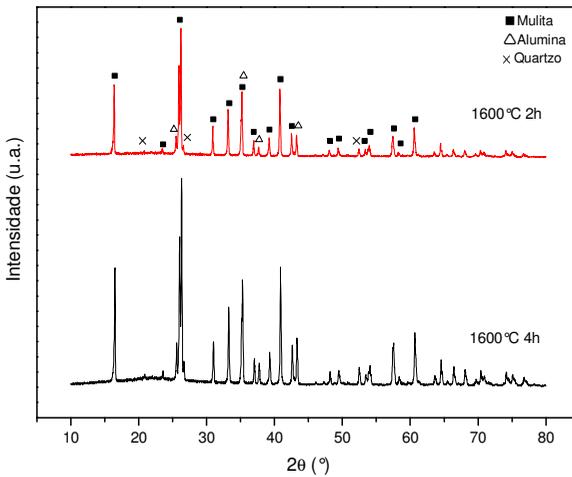


Figura 40 - Quantificação das fases cristalinas presentes em função das condições de tratamento térmico.

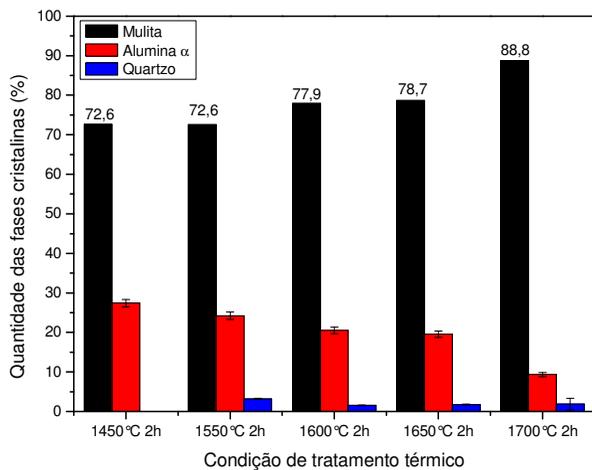
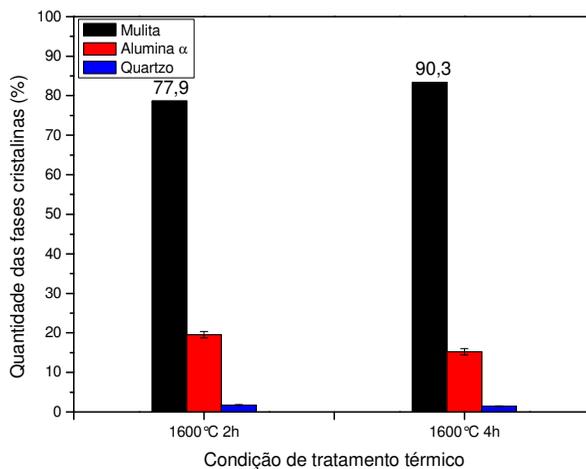


Figura 41 - Quantificação das fases cristalinas presentes em função das condições de tratamento térmico.



5.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos poros, a qualidade do recobrimento dos filamentos, assim como a microestrutura formada pela sinterização reativa foram analisadas através de imagens de MEV para as esponjas impregnadas com as suspensões F (Figura 42) e G (Figura 43) e com dupla impregnação (Figura 44). A esponja impregnada com a suspensão F, assim como era esperado, tem filamentos mais finos e com maior quantidade de defeitos que a amostra impregnada com a suspensão G. Isto se dá devido às propriedades reológicas já discutidas, que influenciam diretamente na densidade da estrutura. Observa-se também a presença de trincas e vazios provenientes da pirólise da esponja polimérica. A amostra que foi submetida à dupla impregnação apresenta filamentos mais espessos e com melhor recobrimento já que a segunda camada de material não tem a influência da pirólise e, além disso, recobre as imperfeições da camada inferior. Na Figura 45a observa-se que no ponto de intersecção de 3 filamentos foi gerada uma falha na forma de cavidade, para amostras com simples impregnação, o que não se observa no mesmo tipo de região na amostra com dupla impregnação (Figura 45b).

Figura 42 - Imagem de MEV de esponja impregnada com a suspensão F.

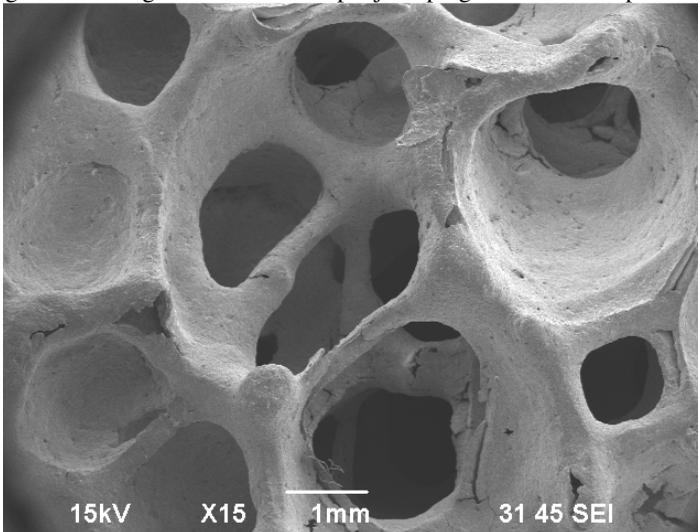


Figura 43 - Imagem de MEV de esponja impregnada com a suspensão G.

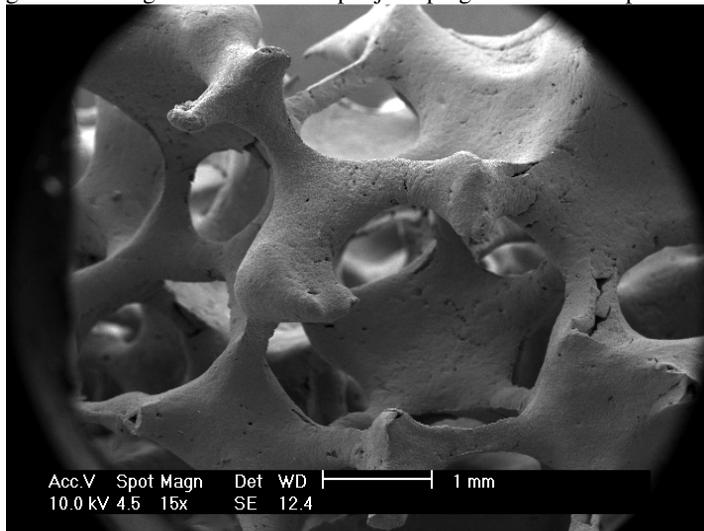


Figura 44 - Imagem de MEV de esponja com dupla impregnação.

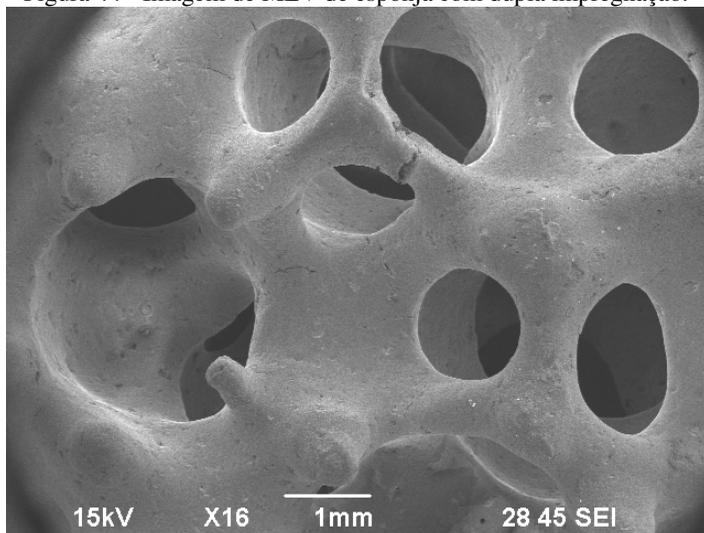
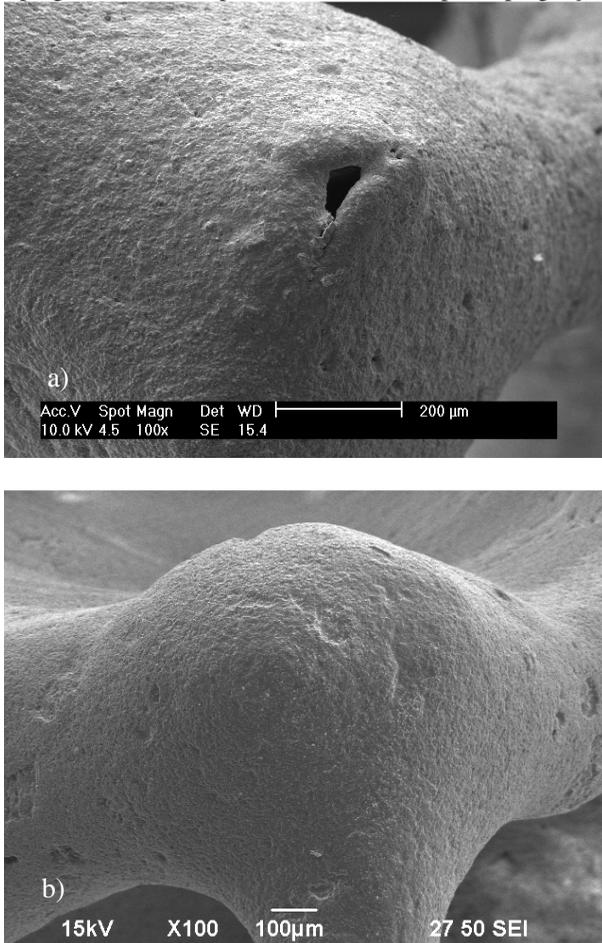


Figura 45 - Imagem de MEV do ponto de intersecção de 3 filamentos em esponja a) impregnada com a suspensão G e b) com dupla impregnação.



As Figura 46 e Figura 47 mostram a diferença na microestrutura na superfície das amostras entre uma amostra pré-sinterizada (1150 °C por 2 h) e uma amostra sinterizada a 1600 °C por 4 horas, respectivamente. A amostra pré-sinterizada não apresenta microestrutura definida por grãos, apenas uma superfície irregular que é ainda uma mistura entre os materiais presentes. A amostra sinterizada apresenta uma estrutura acicular,

característica da mulita, e presença de fase vítrea circundando os grãos, o que confirma os resultados de difração de raios-X.

Figura 46 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra pré-sinterizada (1150 °C por 2 h).

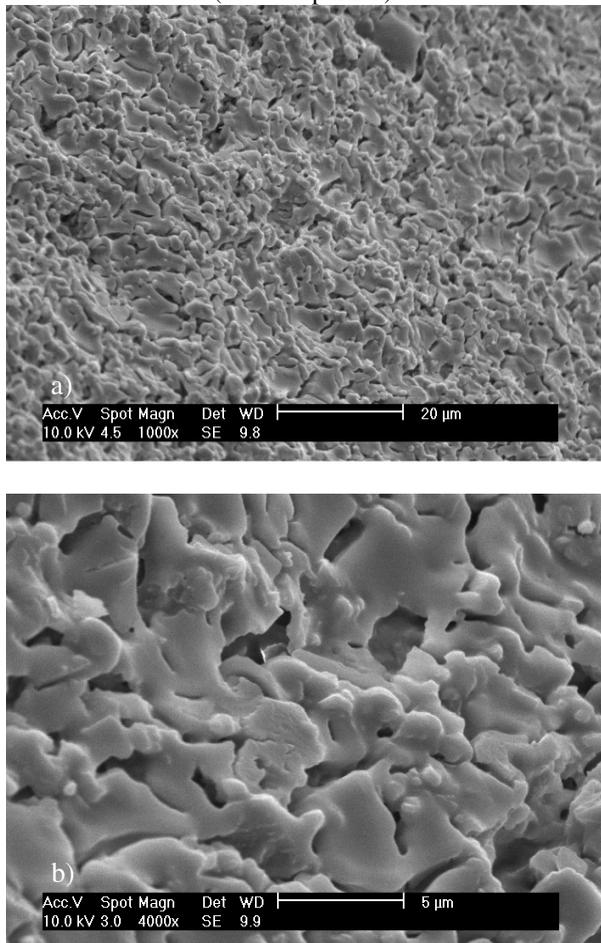
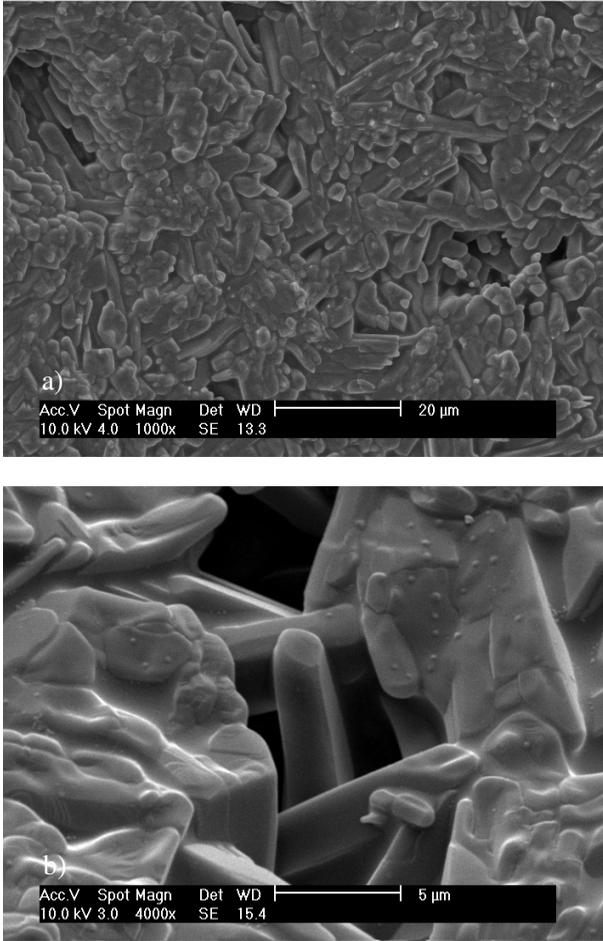


Figura 47 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra sinterizada (1600 °C por 4 h).



5.2.2.3 Propriedades mecânicas

A tensão de ruptura foi caracterizada por meio de ensaios de compressão uniaxial. A Figura 48 mostra os resultados de tensão de ruptura de esponjas impregnadas com a suspensão G e sinterizadas em diversas condições de tratamento térmico. Observa-se que não há ganho considerável de resistência mecânica para amostras sinterizadas a

temperaturas maiores de 1450 °C por 2 h. Isto se explica devido ao fato de que nesta condição grande parte do processo de sinterização, densificação e formação de mulita já está completo. A Figura 49 mostra as tensões de ruptura para esponjas impregnadas com a suspensão F, G e com dupla impregnação. Observa-se que entre as esponjas F e G há um aumento na tensão de ruptura devido à maior densidade, recobrimento e espessura dos filamentos. A diferença mais marcante é quando se compara as amostras sem dupla impregnação com aquela que foi submetida à dupla impregnação, na qual o aumento nas propriedades é maior que 14 vezes, passando de uma média de 0,31 para 4,51 MPa.

Figura 48 - Tensão de ruptura (MPa) em função das condições de tratamento térmico para esponjas impregnadas com a suspensão G.

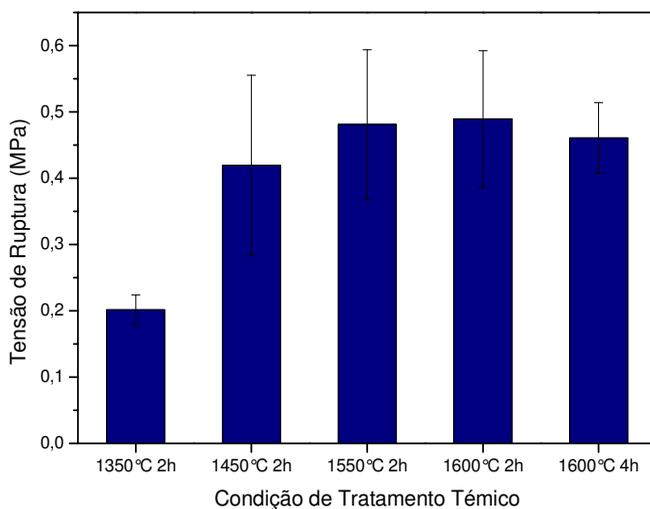
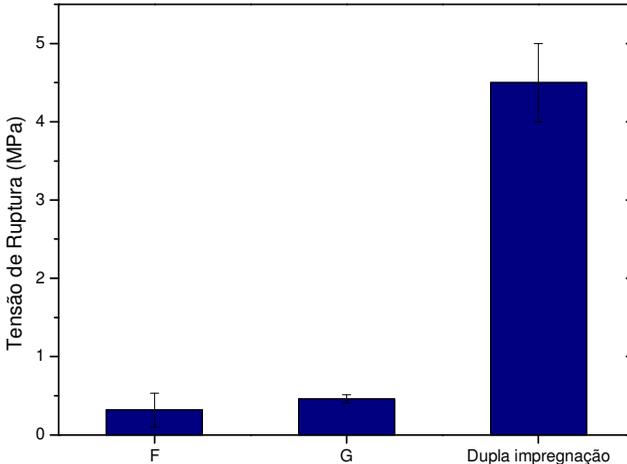


Figura 49 - Tensão de ruptura (MPa) para esponjas impregnadas com a suspensão F, suspensão G e com dupla impregnação.



Levando em consideração os fatores analisados, o tratamento térmico mais adequado foi aquele com patamar a 1600 °C por 4 h. Este foi escolhido, pois (1) apresenta a maior quantidade de mulita (90,3%) alcançada no estudo (2) está a uma temperatura de 100 °C acima da temperatura de operação especificada para este componente, (3) permite a densificação máxima e (4) apresenta maior resistência. Sabendo que os fatores (3) e (4) já estavam estabilizados a partir da condição de patamar a 1450 °C por 2 h, os fatores decisivos para escolha do tratamento térmico foram (1) e (2). Estes parâmetros foram considerados como principais já que para a aplicação a alta temperatura com ciclagem térmica, as propriedades de choque térmico são de extrema importância, sendo a mulita responsável por tais propriedades. Além disso, também é importante que não ocorram mudanças de microestrutura e propriedades do componente em operação, assim é desejável que a temperatura de operação esteja abaixo da temperatura de processamento.

5.3 ENSAIO DE PERDA DO MÓDULO ELÁSTICO POR CHOQUE TÉRMICO

A avaliação da perda do módulo elástico se deu pelo aumento do parâmetro de dano por choque térmico para cerâmicas porosas (D_E). Este parâmetro é calculado utilizando a diferença nos módulos elásticos calculados utilizando a frequência fundamental de ressonância do material. A Figura 50 mostra como se comporta a queda da frequência fundamental de ressonância (Hz) para uma amostra impregnada com a suspensão F.

Foram testadas 5 amostras para cada uma das condições. Figura 51, Figura 52 e Figura 53 apresentam os resultados para esponjas impregnadas com as suspensões F, G e com dupla impregnação.

Figura 50 - Queda da frequência fundamental de ressonância (Hz) para uma amostra impregnada com a suspensão F.

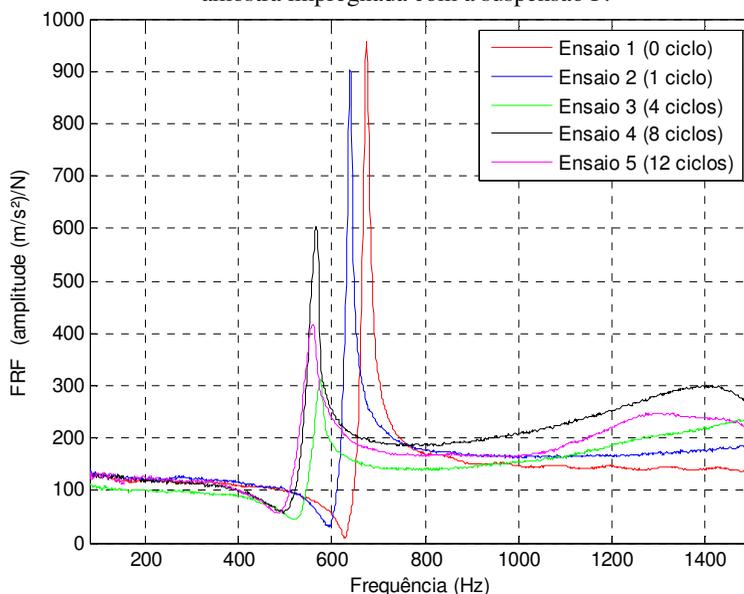


Figura 51 - Evolução do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para 5 amostras diferentes impregnadas com a suspensão F.

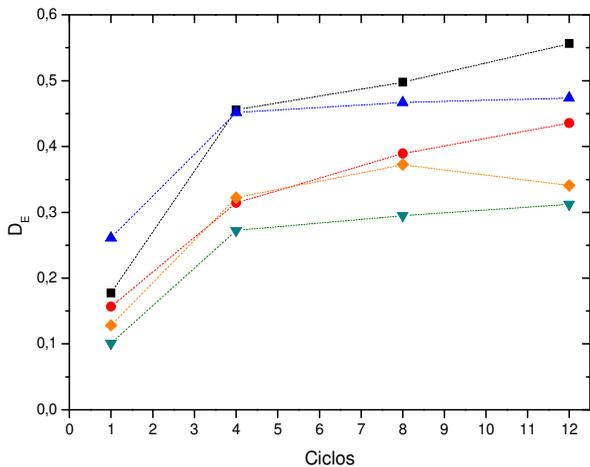


Figura 52 - Evolução do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para 5 amostras diferentes impregnadas com a suspensão G.

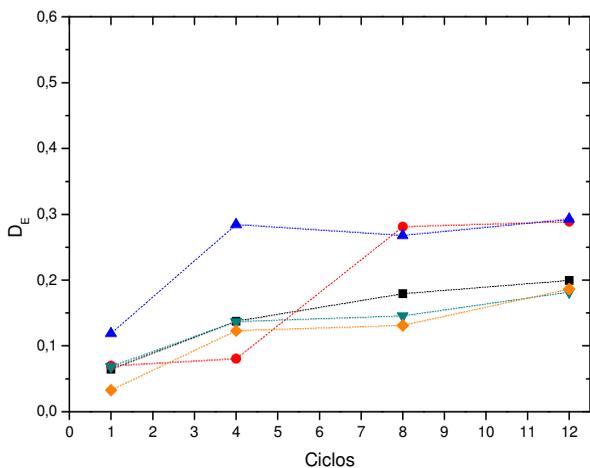
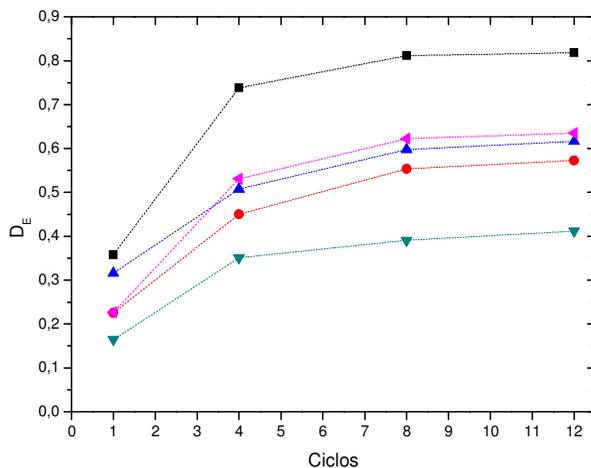


Figura 53 - Evolução do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para 5 amostras diferentes com dupla impregnação.



A Figura 54 apresenta a média dos resultados apresentados anteriormente, os quais são comparados com alguns outros parâmetros na Tabela 12. A análise do gráfico mostra que esponjas impregnadas com a suspensão G têm uma resistência ao choque térmico maior (menor valor de D_E) que aquelas impregnadas com a suspensão F e aquelas com dupla impregnação, respectivamente. O que não era esperado era que ambas as amostras sem dupla impregnação tivessem melhor resistência ao choque térmico do que aquelas com dupla impregnação.

A resistência ao choque térmico aumenta em função do aumento do módulo elástico nominal e densidade geométrica dada pelo melhor recobrimento dos filamentos para amostras sem dupla impregnação. Figura 55 e Figura 56 mostram a evolução do dano por choque térmico, dada pelo aparecimento e/ou aumento da quantidade de trincas visíveis na estrutura, para as amostras sem dupla impregnação. As amostras com dupla impregnação mesmo apresentando maiores densidades geométricas, melhor recobrimento dos filamentos e maiores módulos elásticos nominais, apresentaram um D_E muito acentuado ($0,61 \pm 0,14$ após 12 choques térmicos). A Figura 57 mostra a evolução do dano por choque térmico na

estrutura, onde se observou a presença de pequenas trincas, mas não um aumento devido à nucleação e crescimento novas de trincas.

Conforme Vedula *et al.*⁴³, o dano por choque térmico em esponjas cerâmicas é determinado pela propagação de trincas pré-existentes, e não pela formação de novas trincas. Isto é evidenciado já que o dano é mais evidenciado após os primeiros choques térmicos (1 a 4 choques térmicos) e tende a estabilizar após 4 choques térmicos, já que nestes primeiros ciclos térmicos a maior parte das trincas tem seu crescimento.

Análises quantitativas das fases cristalinas presentes foram realizadas após 1 e 12 choques térmicos. Em comparação com as amostras sem ciclagem térmica, não houve mudança significativa na proporção de mulita, após 1 e 12 choques térmicos observou-se 90,1%, em relação a 90,3% para as não cicladas. Também não houve mudanças morfológicas na microestrutura da mulita, cuja estrutura se manteve acicular após 12 ciclos térmicos a 1000 °C.

Figura 54 - Evolução da média do parâmetro de dano por choque térmico (D_E) em função do número de ciclos de choque térmico para amostras impregnadas com a suspensão F, suspensão G e com dupla impregnação.

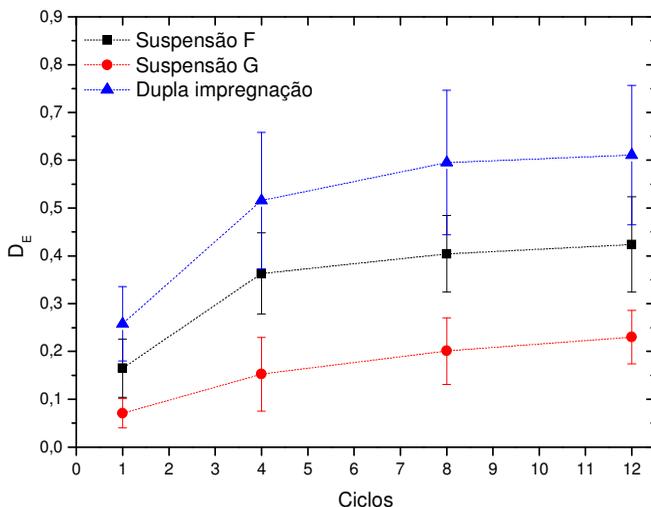


Tabela 12 - Módulo elástico (GPa), D_E após 12 choques térmicos e densidade geométrica (g/cm^3) para amostras impregnadas com a suspensão F, suspensão G e com dupla impregnação.

	Módulo elástico (GPa) [§]	D_E após 12 choques térmicos	Densidade geométrica (g/cm^3)
Suspensão F	0,61±0,19	0,42±0,10	0,31±0,02
Suspensão G	0,87±0,26	0,22±0,06	0,61±0,06
Dupla impregnação (Suspensões G+A)	4,59±0,33	0,61±0,14	1,04±0,10

[§]Ensaio realizado pela IMCE, Bélgica.

O fato das amostras com dupla impregnação não apresentarem um aumento na densidade de trincas parece um fato contraditório com o aumento tão marcante do parâmetro D_E . No processo de dupla impregnação é criada uma interface entre a primeira e segunda camada de suspensão depositada. A primeira já está pré-sinterizada e já sofreu certa retração (da ordem de 1,3%), o que pode prejudicar a adesão da segunda camada sobre a primeira. Durante o tratamento térmico, uma separação ainda maior das duas camadas pode acontecer. Esta interface é uma região de nucleação e crescimento de trincas que não é observada na superfície, mas que diminui drasticamente a resistência ao choque térmico. Vedula *et al.*⁴³ afirma que trincas podem se formar no interior ou propagar para dentro e não ao longo dos filamentos, o que pode também explicar o não aumento na densidade e comprimento das trincas na superfície da amostra.

Figura 55 - Imagem de MEV da evolução do dano por choque térmico. Amostra impregnada com a suspensão F. a) Sem choque térmico, b) após 1 e c) após 12 choques térmicos.

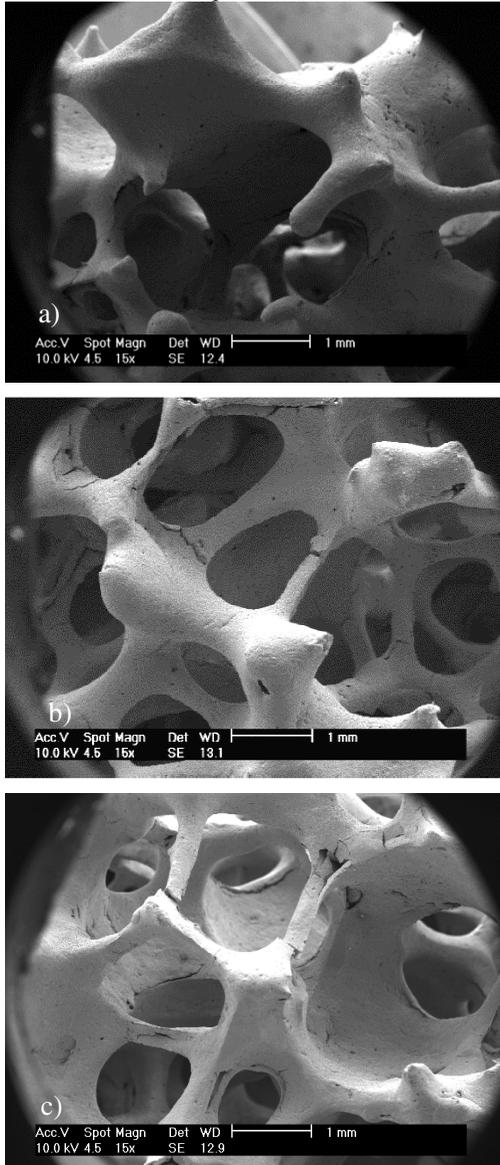


Figura 56 - Imagem de MEV da evolução do dano por choque térmico. Amostra impregnada com a suspensão G. a) Sem choque térmico, b) após 1 e c) após 12 choques térmicos.

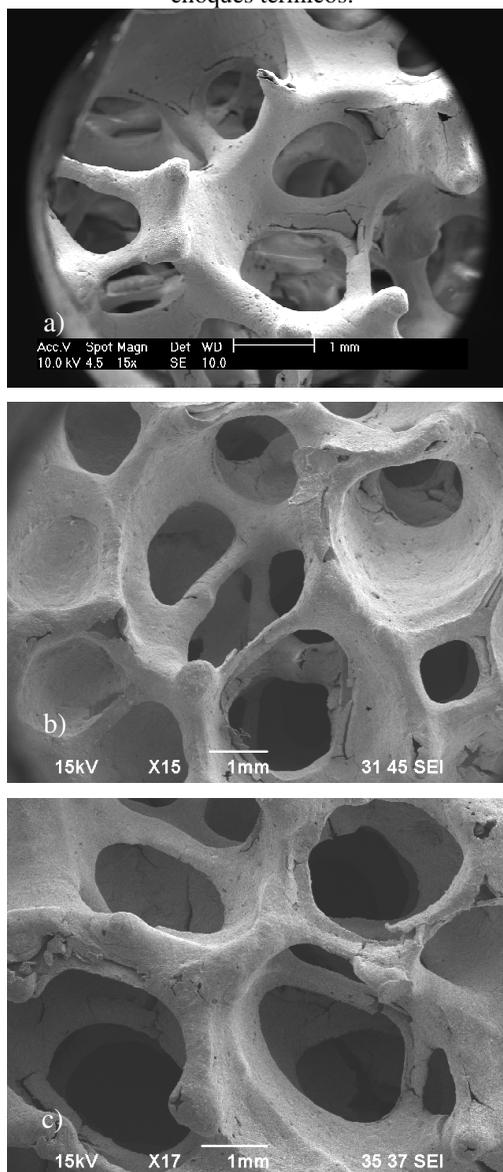
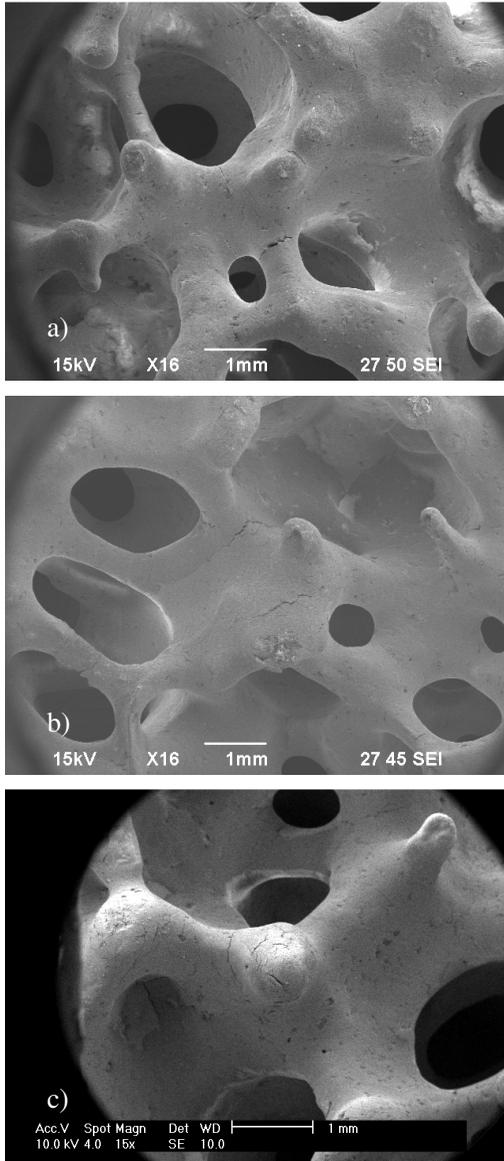


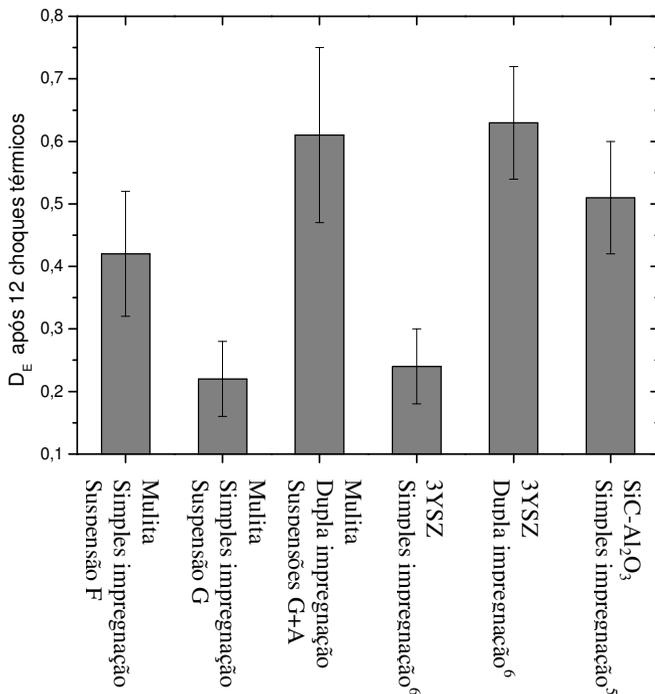
Figura 57 - Imagem de MEV da evolução do dano por choque térmico. Amostra com dupla impregnação. a) Sem choque térmico, b) após 1 e c) após 12 choques térmicos.



Para melhorar a resistência ao choque térmico é necessária a otimização da impregnação simples. A dupla impregnação aumenta o módulo elástico nominal, mas diminui a resistência ao choque térmico. Amostras com dupla impregnação tem sua aplicação mais adequada em ambientes sem ciclagem térmica. Para o foco de aplicação a alta temperatura e com ciclagem térmica, a otimização da impregnação/recobrimento dos filamentos é de extrema importância, já que se observou que uma pequena mudança na reologia da suspensão (aumento de 0,25% em peso de CMC) resultou em uma diminuição do parâmetro D_E em 48%.

No CERMAT esta técnica de caracterização já foi utilizada em trabalhos anteriores. Almanza⁶ caracterizou espumas de zircônia estabilizada com 3% ítria (3YSZ) e Senem⁵, esponjas do sistema carbetto de silício e alumina (SiC-Al₂O₃). A Figura 58 mostra a comparação do parâmetro D_E após 12 choques térmicos. Amostras de Mulita simples impregnação com suspensão F, mulita simples impregnação com suspensão G, e mulita dupla impregnação com suspensões G e A foram comparadas com 3YSZ simples impregnação, 3YSZ dupla impregnação e SiC- Al₂O₃ simples impregnação, os quais correspondem os resultados prévios para esponjas de zircônia estabilizada com 3% de ítria e amostras do sistema carbetto de silício e alumina. Observa-se que o menor valor de D_E encontrado foi para mulita simples impregnação com suspensão G, sendo que este está muito próximo do valor de D_E para 3ZSY simples impregnação. A vantagem da mulita neste caso é que esta tem um valor muito mais atrativo comercialmente que a zircônia, que é um material mais nobre. Comparando as amostras recobertas, mulita dupla impregnação com suspensões G e A e 3YSZ dupla impregnação, confirma-se que a dupla impregnação tem uma influência negativa na resistência ao choque térmico, sendo que o parâmetro D_E aumenta na mesma proporção entre amostras sem e com dupla impregnação para os dois materiais analisados. Os resultados para o sistema SiC-Al₂O₃ foram piores que para os outros dois materiais analisados, levando em conta a impregnação simples, aproximando-se dos valores encontrados nas amostras com dupla impregnação para aqueles materiais.

Figura 58 - Comparação do parâmetro D_E após 12 choques térmicos entre amostras de mulita e dados da literatura.



Adaptado de Senem⁵ e Almanza⁶.

5.4 TESTES DE OPERAÇÃO DOS QUEIMADORES

A Tabela 13 mostra as faixas de potência utilizadas na operação dos queimadores, assim como a temperatura real de operação alcançada após estabilização. O tempo de estabilização, que compreende desde a ignição até a entrada completa da chama no corpo poroso se deu em uma média de 10 minutos.

Tabela 13 - Parâmetros de funcionamento dos queimadores porosos.

Razão de equivalência (Φ)	Velocidade de Chama (cm/s)	Potência (kW)	Temperatura real de operação ($^{\circ}\text{C}$)
0,6	20-30	0,77-1,16	1250-1350
0,8	40-50	1,17-1,46	1400-1500

Figura 59 mostra a cerâmica porosa acoplada ao sistema: a) desligado, b) logo após a ignição e c) após a estabilização da chama dentro do queimador poroso. Observa-se a radiação sendo emitida pelo corpo cerâmico. Todas as amostras operaram sem fratura catastrófica, mas devido à adesão da manta isolante às amostras, algumas foram danificadas durante a retirada.

A Figura 60 mostra as tensões de ruptura em compressão para as diversas condições de operação testadas (condições de 1 a 6) e amostras não testadas em operação (condição 0). Todas as amostras testadas apresentaram um decréscimo na tensão de ruptura para todas as condições de teste em relação às amostras de referência. Amostras com simples impregnação mostram um decréscimo das propriedades mecânicas que não pode ser diferenciado entre as diferentes condições. Amostras com dupla impregnação apresentaram um decréscimo menos acentuado nas propriedades para a menor razão de equivalência (condições 1 e 2) em relação a maior razão de equivalência (condições 4 e 5). Isto pode ser influência das diferentes faixas de temperatura alcançadas para as diferentes razões de equivalência, 1250-1350 $^{\circ}\text{C}$ e 1400-1500 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 59 - Cerâmica porosa acoplada ao sistema: a) desligado, b) logo após a ignição e c) após a estabilização da chama dentro do queimador poroso.

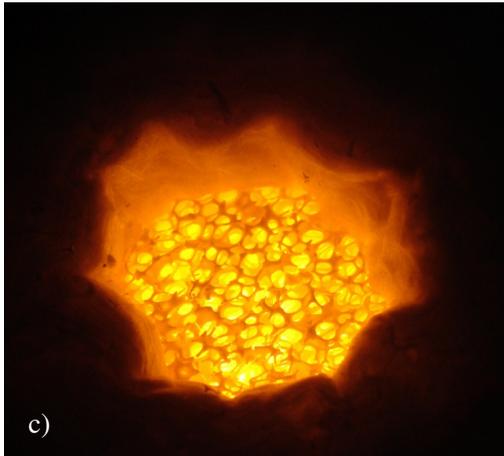
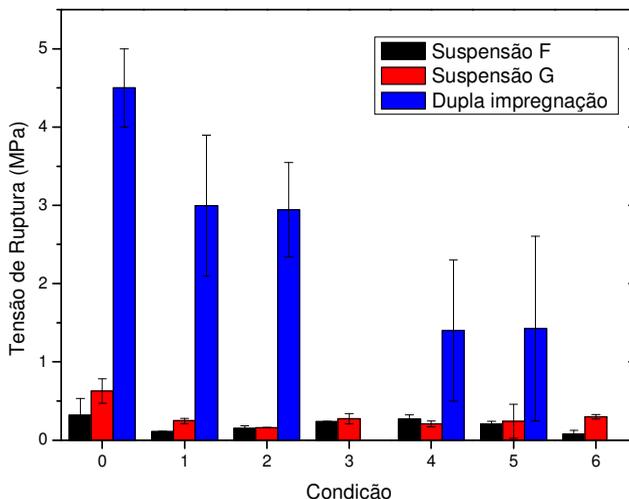


Figura 60 - Tensões de ruptura em compressão para as diversas condições de operação testadas (condições de 1 a 6) e amostras não testadas em operação (condição 0).



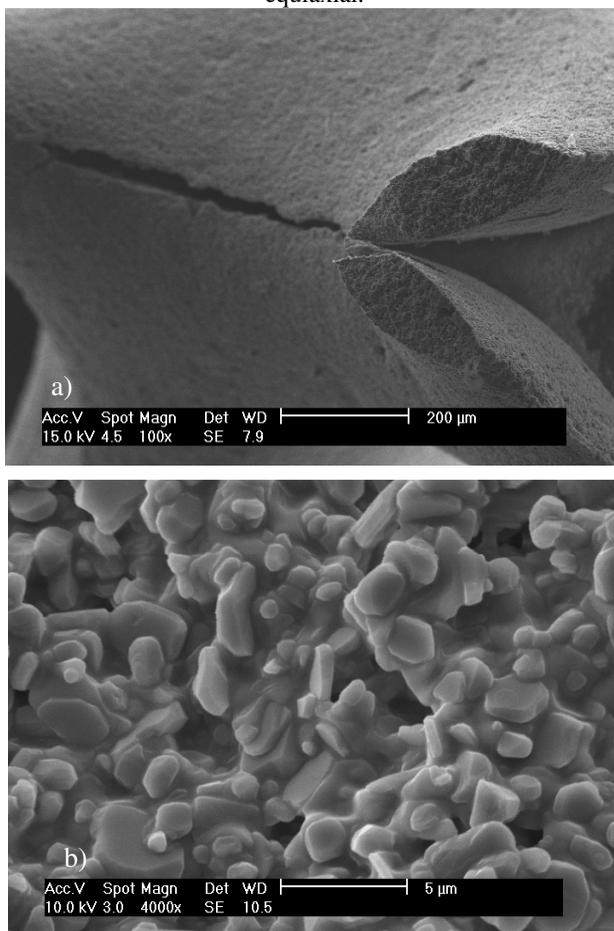
A influência dos fatores temperatura e tempo não puderam ser propriamente quantificados devido à dispersão dos valores e pequena quantidade de amostras por condição, levando a diferenças não significativas entre a maioria das condições.

Analisou-se também o modo de fratura segundo Elverum *et al.*³⁴. Observaram-se os modos (1) superficial, (2) na direção de maior tensão cisalhante e (3) propagação de uma única trinca se manifestaram de maneira aleatória entre as amostras testadas. A mudança de modo de fratura em relação com o dano por choque térmico não foi observada.

Amostras testadas em operação observadas após testes de compressão mostraram na sua superfície uma mudança morfológica da mulita. Figura 61 mostra uma amostra testada na condição 6, a) fratura resultante do ensaio de compressão e b) mulita que deixou de ser acicular tornando-se equiaxial envolta pela fase vítrea residual (sílica). Esta mudança é outro fator que aumenta a perda de resistência do material, já que forma acicular da mulita é um dos fatores responsáveis por sua alta resistência ao choque térmico.

Dos testes de operação se conclui que resultados quantitativos de perda de resistência não são confiáveis devido a sua dispersão e a dificuldade de testar um número elevado de amostras. Pode-se afirmar apenas que as amostras sofrem certa perda de propriedades, seja devido ao choque térmico (propagação de trincas pré-existentes) e devido às alterações morfológicas na mulita (mudança de estrutura acicular para estrutura equiaxial).

Figura 61 - Imagem de MEV de uma amostra testada na condição 6, a) fratura resultante do ensaio de compressão e b) mulita apresentando microestrutura equiaxial.



6 CONCLUSÃO

A reologia de suspensões precursoras da mulita contendo alumina e sílica foi otimizada para a fabricação de esponjas de porosidade aberta pelo método da réplica da esponja polimérica. A mulita foi escolhida como material de trabalho, pois esta tem propriedades de resistência à alta temperatura e resistência ao choque térmico, requisitos necessários a aplicação como queimadores porosos radiantes, foco deste trabalho. Esponjas impregnadas com duas diferentes reologias para impregnação simples foram testadas (resultando uma densidade de 0,31 e 0,61 g/cm³), além de uma submetida à dupla impregnação (resultando em 1,04 g/cm³).

Na seleção do tratamento térmico mais adequado, foi escolhido um patamar de 1600 °C por 4 h, pois (1) apresenta a maior quantidade de mulita (90,3%) alcançada no estudo (2) está a uma temperatura de 100 °C acima da temperatura de operação especificada para este componente, (3) permite a densificação máxima e (4) apresenta alta resistência.

As esponjas sinterizadas foram submetidas a ensaios dinâmicos de avaliação do módulo elástico através da ressonância de barras e perda do módulo elástico por choque térmico e testes de operação como queimadores porosos.

Os ensaios de perda do módulo elástico, a resistência ao choque térmico aumenta em função do aumento do módulo elástico nominal e densidade geométrica dada pelo melhor recobrimento dos filamentos para amostras sem dupla impregnação. Já para amostras com dupla impregnação, mesmo com o aumento do módulo elástico nominal e densidade geométrica, a resistência ao choque térmico diminui drasticamente. Isto pode ser explicado devido à formação de uma interface entre a primeira e segunda impregnação, resultando em uma região de propagação de trincas.

Para melhorar a resistência ao choque térmico é necessária a otimização da impregnação simples. A dupla impregnação aumenta o módulo elástico nominal, mas diminui a resistência ao choque térmico. Amostras com dupla impregnação têm sua aplicação mais adequada em ambientes sem ciclagem térmica. Para o foco de aplicação a alta temperatura e com ciclagem térmica, a otimização da impregnação/recobrimento dos filamentos é de extrema importância, já que se observou que uma pequena mudança no comportamento reológico da suspensão (aumento de 0,25% em peso de CMC) resultou em uma

diminuição da perda de resistência ao choque térmico na ordem de 46%, após doze choques térmicos.

O dano por choque térmico em esponjas cerâmicas é determinado pela propagação de trincas pré-existentes, e não pela formação de novas trincas. Isto é observado, já que o dano é mais evidenciado após os primeiros choques térmicos (1 a 4 choques térmicos) e tende a estabilizar após 4 choques térmicos. Não se observou um aumento na densidade e comprimento das trincas, isto se explica pelo fato de que estas podem se formar no interior ou propagar para dentro e não ao longo dos filamentos⁴³. Em comparação com as amostras sem ciclagem térmica, não houve mudança significativa na proporção de mulita, após 1 e 12 choques térmicos observou-se 90,1%, em relação a 90,3% para as não cicladas, cuja estrutura se manteve acicular após 12 ciclos térmicos a 1000 °C.

Os testes de operação dos queimadores mostraram que há uma queda da resistência sob compressão dos corpos após operação, mas não foi possível relacionar a queda da tensão de ruptura com os parâmetros de operação devido à baixa quantidade de amostras e a dispersão dos resultados. Após operação também se observou que houve uma mudança morfológica da mulita, de uma estrutura acicular para equiaxial, o que prejudica a resistência ao choque térmico. Mesmo sem um resultado estatístico da queda de resistência, pode-se afirmar que todas as amostras cumpriram sua função como queimadores porosos, mantendo sua integridade estrutural sob todas as condições testadas.

7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Em trabalhos futuros relacionados ao desenvolvimento de esponjas cerâmicas à base de mulita tem-se como opções:

- Obtenção de maior quantidade de mulita a partir de mudanças dos precursores e/ou do tratamento térmico;
- Otimização da impregnação simples através de mudanças na reologia da suspensão;
- Aperfeiçoar o processamento utilizando a impregnadora desenvolvida no CERMAT para aumento da reprodutibilidade na impregnação.

REFERÊNCIAS

- 1 MOHAMAD, A. A. **Combustion in Porous Media: Fundamentals and Applications**. Amsterdam ; : London : Elsevier, 2005. 476 p.
- 2 MORENO ARGÜELLO, V. **Obtenção e caracterização de espumas cerâmicas de alumina para uso como queimadores radiantes**. 2009. (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 3 PETRY, M. V. **Processamento e caracterização de cerâmicas celulares a base de carbetto de silício para uso em queimadores porosos radiantes**. 2011. (Graduação). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 4 CORRÊA DA SILVA, C. **Estudo do efeito das condições de trabalho nas propriedades mecânicas de queimadores porosos do sistema carbetto de silício/alumina**. 2011. (Bachelor). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 5 SENEM, G. **Caracterização do dano ao choque térmico em cerâmicas celulares via ensaio dinâmico de ressonância de barras**. 2010. (Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 6 ALMANZA, A. M. H. **Processamento e caracterização de zircônia estabilizada com ítria para queimadores porosos radiantes**. 2012. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 7 SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. **Mullite**. Weinheim: Wiley-VCH ; Chichester : John Wiley, 2005. 487 p.
- 8 MUJEEBU, M. A.; ABDULLAH, M. Z.; ABU BAKAR, M. Z.; MOHAMAD, A. A.; ABDULLAH, M. K. Applications of porous media combustion technology - A review. **Applied Energy**, v. 86, n. 9, p. 1365-1375, 2009.

- 9 HARDESTY, D. R.; WEINBERG, F. J. Burners Producing Large Excess Enthalpies. **Combustion Science and Technology**, v. 8, n. 5-6, p. 201-214, 1974.
- 10 HOWELL, J. R.; HALL, M. J.; ELLZEY, J. L. Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, n. 2, p. 121-145, 1996.
- 11 MUJEEBU, M. A.; ABDULLAH, M. Z.; ABU BAKAR, M. Z.; MOHAMAD, A. A.; MUHAD, R. M. N.; ABDULLAH, M. K. Combustion in porous media and its applications - A comprehensive survey. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2287-2312, 2009.
- 12 MOSER, R. H.; OLIVEIRA, A. A. M.; PEREIRA, F. M. Experimental study of the effect of the distribution of reactants on the superficial temperature of radiant porous burners. **13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**, 2010.
- 13 DURST, F.; TRIMIS, D. Combustion by Free Flames Versus Combustion Reactors. **Clean Air**, v. 3, n. 1, p. 1-20, 2002.
- 14 MOSER, R. H.; BRISOT, G.; CATAPAN, R. C.; PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M. Desenvolvimento de um queimador poroso radiante para testes de inflamabilidade superficial de materiais. **Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**, 2006.
- 15 CATAPAN, R. C.; OLIVEIRA, A. A. M.; COSTA, M. Non-uniform velocity profile mechanism for flame stabilization in a porous radiant burner. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 35, n. 1, p. 172-179, 2011.
- 16 HANAMURA, K.; BOHDA, K.; MIYAIRI, Y. A study of super-adiabatic combustion engine. **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. 10-13, p. 1259-1266, 1997.

- 17 NOORDALLY, E.; PRZYBYLSKI, J. M.; WITTON, J. J. **Porous media combustors for clean gas turbine engines**. Technical report, Cranfield University, United Kingdom. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA429813>>. Acesso em 03 fev. 2012.
- 18 DELALIC, N.; MULAHASANOVIC, D.; GANIC, E. N. Porous media compact heat exchanger unit - experiment and analysis. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 28, n. 2-3, p. 185-192, 2004.
- 19 CATAPAN, R. C.; PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M. Substituição de aquecedores elétricos por queimadores porosos radiantes. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - Salvador**, 2004.
- 20 SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular ceramics : structure, manufacturing, properties and applications**. Weinheim: Wiley-VCH ; Chichester : John Wiley, 2005. 645 p.
- 21 GIBSON, L.; ASHBY, M. **Cellular Solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- 22 STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.
- 23 MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1339-1350, 1998.
- 24 ZHU, X. W.; JIANG, D. L.; TAN, S. H.; ZHANG, Z. Q. Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1654-1656, 2001.
- 25 YAO, X.; TAN, S.; HUANG, Z.; JIANG, D. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon

carbide ceramics. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 137-142, 2006.

26 MORENO BOTELLA, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

27 BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic materials : processes, properties and applications**. London: ISTE, 2007. 573 p.

28 JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova**, n. 9, 1999.

29 ZHU, X. W.; JIANG, D. L.; TAN, S. H. The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 3, p. 541-553, 2002.

30 ZHU, X. W.; JIANG, D. L.; TAN, S. H. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 323, n. 1-2, p. 232-238, 2002.

31 TIERNEY, C.; HARRIS, A. T. Materials design and selection issues in ultra-lean porous burners. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. Vol. 45, p. 20-29, 2009.

32 WOOD, S.; HARRIS, A. T. Porous burners for lean-burn applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 5, p. 667-684, 2008.

33 BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. Bristol: McIOP, 2003. 668 p.

34 ELVERUM, P. J.; ELLZEY, J. L.; KOVAR, D. Durability of YZA ceramic foams in a porous burner. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p. 155-164, 2005.

35 RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering : properties, processing, and use in design**. 3rd. Boca Raton ; London: CRC, 2006. 707 p.

- 36 RICHARDSON, D. The fundamental principles of composite material stiffness predictions. **University of West England, Bristol.** Disponível em: <
<http://www.swcompositesgateway.co.uk/Property-Prediction.pdf>>. Acesso em: 01 abr. 2012.
- 37 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering : an introduction.** 6th. New York: Wiley, 2003. 820 p.
- 38 BOCCACCINI, A. R.; FAN, Z. A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials. **Ceramics International**, v. 23, n. 3, p. 239-245, 1997.
- 39 OLIVEIRA, F. A. C.; DIAS, S.; VAZ, M. F.; FERNANDES, J. C. Behaviour of open-cell cordierite foams under compression. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 1-2, p. 179-186, 2006.
- 40 ACCHAR, W.; SOUZA, F. B. M.; RAMALHO, E. G.; TORQUATO, W. L. Mechanical characterization of cellular ceramics. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 513-14, p. 340-343, 2009.
- 41 ALLIAT, I.; OLAGNON, C.; CHEVALIER, J.; COSTA OLIVEIRA, F. A. How to predict the lifetime of ceramic foam for radiant burners. **Proceedings of the IGRC 2001 - International Gas Research Project 2001, Amsterdam**, 2001.
- 42 OLIVEIRA, F. A. C. Elastic moduli of open-cell cordierite foams. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 19-20, p. 1623-1629, 2005.
- 43 VEDULA, V. R.; GREEN, D. J.; HELLMAN, J. R. Thermal shock resistance of ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 649-656, 1999.

- 44 ABSI, J.; GLANDUS, J. C. Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water quenching. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 9, p. 2835-2838, 2004.
- 45 VEDULA, V. R.; GREEN, D. J.; HELLMANN, J. R.; SEGALL, A. E. Test methodology for the thermal shock characterization of ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 22, p. 5427-5432, 1998.
- 46 VEDULA, V. R.; GREEN, D. J.; HELLMANN, J. R. Thermal fatigue resistance of open cell ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 2073-2080, 1998.
- 47 HASSELMAN, D. P. H. Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 600-&, 1969.
- 48 RONCARI, E.; GALASSI, C.; BASSARELLO, C. Mullite suspensions for reticulate ceramic preparation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 2993-2998, 2000.
- 49 HEIMANN, R. B. **Classic and advanced ceramics : from fundamentals to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 553 p.
- 50 OKADA, K. Activation energy of mullitization from various starting materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 377-382, 2008.
- 51 CHEN, G. L.; QI, H.; XING, W. H.; XU, N. P. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1-2, p. 38-44, 2008.
- 52 VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F. D.; BALASUBRAMANIAN, M. Effect of MgO, Y₂O₃ and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from

kaolinite-reactive alumina. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 142, n. 1, p. 275-281, 2003.

- 53 BAI, J. H. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and alpha-Al₂O₃. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 673-678, 2010.
- 54 LIU, K. C.; THOMAS, G.; CABALLERO, A.; MOYA, J. S.; DEAZA, S. Mullite Formation in Kaolinite-Alpha-Alumina. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 42, n. 2, p. 489-495, 1994.
- 55 CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14-15, p. 2519-2525, 2000.
- 56 SHE, J. H.; OHJI, T. Porous mullite ceramics with high strength. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 23, p. 1833-1834, 2002.
- 57 SHE, J. H.; OHJI, T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 610-614, 2003.
- 58 AKPINAR, S.; ALTUN, I. A.; ONEL, K. Effects of SiC addition on the structure and properties of reticulated porous mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 13, p. 2727-2734, 2010.
- 59 RODRIGO, P. D. D.; BOCH, P. High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering. **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 1, n. 3, p. 30, 1985.
- 60 SHE, J. H.; MECHNICH, P.; SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H. Low-temperature reaction-sintering of mullite ceramics with an Y₂O₃ addition. **Ceramics International**, v. 27, n. 8, p. 847-852, 2001.
- 61 SCHMUCKER, M.; ALBERS, W.; SCHNEIDER, H. Mullite Formation by Reaction Sintering of Quartz and Alpha-Al₂O₃ - a

- Tem Study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 14, n. 6, p. 511-515, 1994.
- 62 PILUSO, P.; GAILLARD, L.; LEQUEUX, N.; BOCH, P. Mullitization and densification of $(3\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{SiO}_2)$ powder compacts by microwave sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 2, p. 121-125, 1996.
- 63 RANA, A. P. S.; AIKO, O.; PASK, J. A. Sintering of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{quartz}$, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{cristobalite}$ related to mullite formation. **Ceramics International**, v. 8, n. 4, p. 151-153, 1982.
- 64 BAN, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; OKADA, K. Characterization of low temperature mullitization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 2, p. 127-132, 1996.
- 65 SARUHAN, B.; ALBERS, W.; SCHNEIDER, H.; KAYSSER, W. A. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 10, p. 1075-1081, 1996.
- 66 GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York ; Chichester: Wiley, 1996. 550 p.
- 67 INTERNATIONAL, A. C **1198 - 01 Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance**. United States 2001.
- 68 COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. ATCP Engenharia Física. 2010
- 69 SPINNER, S.; REICHARD, T. W.; TEFFT, W. E. A Comparison of Experimental and Theoretical Relations between Young Modulus and the Flexural and Longitudinal Resonance Frequencies of Uniform Bars. **Journal of Research of the National Bureau of**

Standards Section a-Physics and Chemistry, v. 64, n. 2, p. 147-155, 1960.

70 **ALCOA BRASIL: Alumina APC.** Disponível em:
<<http://www.alcoa.com/brazil/pt/products/pdfs/APC-FTec.pdf>>:
Acesso em 29 fev. 2012.

71 **NALCO COMPANY: Boletim de produto N-98MD111.** 2009.

72 **SCHUMACHER Insumos para Indústria: bentonita sódica natural.** Disponível em:
<<http://www.schumacherinsumos.com.br/index.htm>>. Acesso em
29 fev. 2012.

73 **EMFAL Especialidades Químicas: carboxi metil celulose.** Disponível em:
<http://www.emfal.com.br/alcool/_ArquivoProdutos/58244.pdf>.
Acesso em 02 mar. 2012.

74 **ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (1995).** Gmchin-Intitut fur Anorganishe Chemie and Fachinformationzentrum FIZ. Karlsruhe, Germany.

75 **CATAPAN, R. C. Estudo do mecanismo combinado térmico e fluidodinâmico de estabilização de chama em queimador poroso radiante e sua operação em ambiente de elevada temperatura.** 2007. (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.