

ANELISE CRISTIANA CARVALHO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO CERÂMICO REFRACTÁRIO COMO
FONTE ALTERNATIVA MINERAL NA PRODUÇÃO DE FILTROS PARA
METAIS FUNDIDOS**

JOINVILLE

2013

ANELISE CRISTIANA CARVALHO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO CERÂMICO REFRAATÓRIO COMO
FONTE ALTERNATIVA MINERAL NA PRODUÇÃO DE FILTROS PARA
METAIS FUNDIDOS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE.

Orientador: Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira.

Co-orientador: Dr. Fabiano Raupp-Pereira.

JOINVILLE

2013

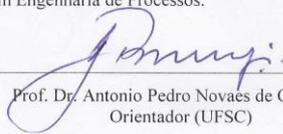
Termo de Aprovação

“Reaproveitamento de resíduo cerâmico refratário como fonte alternativa mineral na produção de filtros para metais fundidos”

por

Anelise Cristiana Carvalho

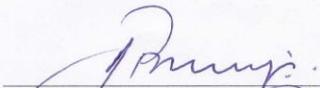
Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.

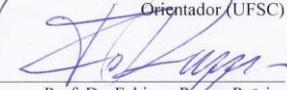

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Orientador (UFSC)

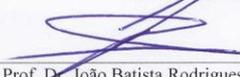

Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira
Coorientador (UFSC)


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Orientador (UFSC)


Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira
Coorientador (UFSC)


Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
(UFSC)


Profa. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Joinville, 23 de agosto de 2013.

Dedicada ao meu Pai, Odanir Carlos Carvalho,
minha inspiração e exemplo de inteligência, onde
quer que esteja esta conquista é nossa.

“Ser humilde com os superiores é obrigação, com os colegas é cortesia, com os inferiores é nobreza”.

Benjamin Franklin

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu porto seguro, meu guia e aquele que me traz PAZ e AMOR.

Aos meus pais Odanir Carlos Carvalho (*in memoriam*) e Elvira Carvalho que, com uma educação exemplar e com amor incondicional, me ajudaram e ajudam a seguir em frente, enfrentar e superar os novos desafios. A saudade tem sido meu combustível e vocês minha eterna inspiração.

Às minhas irmãs, Andressa Fernanda Carvalho e Alexandra Letícia Carvalho, pelo apoio e carinho essenciais na minha vida e por todos os momentos de descontração vividos. Ao meu sobrinho, Bruno Schutzer que, quando crescer, tenha a certeza que sua Tia já se orgulha de você e sente muito sua falta.

Ao meu companheiro, exemplo, orgulho e maior incentivador desde sempre, Raphael Farage-Freitas, por sua paciência, sua generosidade, todo seu amor e carinho, porque tudo fica mais fácil quando temos com quem contar.

Aos meus padrinhos e primos, pelas muitas horas que me escutaram e acalentaram minha segunda família.

Às professoras Therezinha Maria Novais de Oliveira e Noeli Sellin, pelo apoio e ajuda necessários para o ingresso nesta etapa que está sendo concluída.

Ao Professor João Batista, pelo vasto conhecimento dividido e sugerido, sempre muito humilde.

Aos meus orientadores, Antonio Pedro Novaes de Oliveira e Fabiano Raupp-Pereira, pela orientação, confiança e por todo apoio dispensados a mim durante os momentos do mestrado.

À minha sempre amiga, Marcia Koser, retribuindo um carinho sincero, um anjo em minha vida.

Aos meus AMIGOS do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) - UFSC, Verónica Moreno Arguello, Ida Eunice Favarin Pozzobom, Graziela Guzi de Moraes, Tatiana Pineda, Franciele Roussenq Cesconeto, Sabrina Arcaro e a agregada Denise Kronbauer pela amizade, carinho, incentivo, descontração e conhecimento compartilhado, porque não fazemos nada sozinhos e eu tive as melhores companhias.

Aos alunos de Iniciação Científica da Engenharia de Materiais – UFSC, Kaio Barp e Humberto Dal Bó Filho, por toda a ajuda e amizade.

A Rosi Jafelice, pela ajuda e boa vontade.

As empresas, Precicast – Fundação de Precisão, pelo fornecimento do material que resultou neste trabalho e Schulz, pela atenção concedida.

Aos professores do Mestrado em Engenharia de Processos da UNIVILLE, por todo conhecimento compartilhado.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Mecânica pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e a FAPESC, pelo apoio financeiro para realização deste trabalho de pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	09
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
INTRODUÇÃO.....	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 Objetivo Geral.....	18
1.2 Objetivos Específicos.....	18
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 Resíduos sólidos industriais.....	19
2.1.1 Resíduos sólidos como fonte alternativa mineral.....	21
2.2. Fundição de precisão - microfusão por cera perdida.....	22
2.3 Materiais celulares.....	24
2.3.1 Método de processamento.....	26
2.4 Aplicações de cerâmicas porosas.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Obtenção do pó a partir da casca cerâmica.....	34
3.2 Distribuição de tamanho de partículas.....	35
3.3 Classificação conforme legislação ambiental.....	35
3.4 Análise química e mineralógica.....	35
3.5 Preparação das suspensões cerâmicas.....	35
3.6 Obtenção de compactos de pó.....	36

3.7 Caracterização dos compactos de pó.....	38
3.7.1 Retração térmica diametral.....	38
3.7.2 Densidade.....	38
3.7.3 Coeficiente de expansão térmica linear.....	39
3.8 Obtenção da espuma cerâmica.....	39
3.9 Caracterização das espumas cerâmicas.....	41
3.9.1 Retração térmica linear.....	41
3.9.2 Densidade.....	42
3.9.3 Fração de vazios (porosidade).....	42
3.9.4 Análise de imagem e microestrutura.....	42
3.9.5 Ensaio de resistência a compressão.....	43
3.9.6 Resistência ao choque térmico.....	43
3.9.7 Caracterização industrial do filtro.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Caracterização do pó.....	45
4.2 Caracterização das suspensões cerâmicas.....	49
4.3 Caracterização dos compactos de pó.....	54
4.4 Caracterização da espuma cerâmica.....	56
4.5 Aplicação industrial.....	63
CONCLUSÃO.....	65
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
REFERÊNCIAS.....	67
ANEXO I.....	74

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Etapas do processo de fundição por cera perdida.....	23
Figura 2. Materiais celulares tipo colmeia.....	24
Figura 3. Filtros cerâmicos comerciais.....	25
Figura 4. Método da espumação direta.....	26
Figura 5. Método de sacrifício.....	27
Figura 6. Método da réplica.....	28
Figura 7. Esquema de vazamento de metal. (a) filtro tipo colmeia e (b) filtro de espuma cerâmica.....	31
Figura 8. Filtros sob um fluxo de água. (a) estrutura tipo colmeia e (b) espuma cerâmica.....	31
Figura 9. Fluxograma da metodologia utilizada na realização deste trabalho.....	33
Figura 10. Fotografia mostrando a casca cerâmica (resíduo) como coletada na empresa.....	34
Figura 11. Diagrama de fases ternário do sistema $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (Z-S-A) mostrando a localização composicional da casca cerâmica, caulim e composição (CF).....	37
Figura 12. Curvas de ATD/ATG da esponja polimérica.....	40
Figura 13. Ciclo térmico utilizado para promover a eliminação da esponja polimérica e pré-sinterização da espuma cerâmica.....	41
Figura 14. Distribuição granulométrica do resíduo moído por 90 minutos a úmido.....	46

Figura 15. Difratoograma de raios X (DRX) do resíduo (casca cerâmica) no estado de fornecimento. M: Mulita, ZS: Silicato de zircônio, C: Cristobalita.....	49
Figura 16. Variação do potencial zeta para o resíduo e resíduo com caulim em função do pH.....	50
Figura 17. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para diferentes concentrações em massa de resíduo.....	51
Figura 18. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento, para suspensões com 70% em massa de resíduo com diferentes concentrações de dispersante.....	51
Figura 19. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para diferentes percentuais de caulim preparadas com 70% de resíduo.....	52
Figura 20. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para suspensões preparadas com 70% de resíduo e 10% de caulim, com diferentes teores de dispersante.....	53
Figura 21. (a) Retração térmica diametral e (b) densidade relativa em função da temperatura de sinterização de amostras da composição (FC) queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h.....	55
Figura 22. Difratoogramas de raios X de amostras da composição FC queimadas em diferentes temperaturas por 1 hora. M: Mulita, AZ: Aluminato de zircônio, SZ: Silicato de zircônio, T: Tridimita.....	56
Figura 23. Difratoogramas de raios X de amostras da composição FC queimadas em diferentes temperaturas por 2 horas. M: Mulita, AZ: Aluminato de zircônio, SZ: Silicato de zircônio, T: Tridimita.....	56
Figura 24. (a) Fotografias digitais referentes à esponja polimérica e (b) espuma cerâmica sinterizada a 1550°C/2 h.....	57

Figura 25. Histograma referente à distribuição de tamanho de poros da espuma cerâmica queimada a 1550°C/2h.....	58
Figura 26. Micrografias (MEV) dos filamentos das espumas cerâmicas queimadas a: (a) 1500, (b) 1550, (c) 1600 e (d) 1650°C/2h.....	58
Figura 27. Micrografias (MEV) de espuma cerâmica queimada a 1550°C/2h. Micrografias (a), (b) e (c) mostram detalhes das paredes externas (cavidade) dos poros e a (d) o material da parede dos poros.....	59
Figura 28. Resistência à compressão de espumas sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas.....	60
Figura 29. Resistência à compressão de espumas sinterizadas a diferentes temperaturas em função da densidade relativa. (espuma 1:1500°C/2h; espuma 2: 1600°C/2h; espuma 3: 1550°C/2h e espuma 4: 1650°C/2h).....	61
Figura 30. Resistência à compressão de espumas sinterizadas a 1550°C/2h e submetidas a choque térmico em ar e água a partir de diferentes temperaturas.....	62
Figura 31. Fotografias mostrando etapas de fabricação de peças em ferro fundido em molde de areia verde com a utilização do filtro FC produzido neste trabalho e filtro de SiC comercial. (a) e (b) Filtro FC no molde, (c) Metal solidificado com filtro FC e (d) Metal solidificado com filtro comercial, (e) Peças produzidas a partir do filtro FC e (f) Peças produzidas a partir do filtro comercial.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de tamanho de partícula dos pós.....	45
Tabela 2. Resultados dos ensaios de corrosividade, reatividade e lixiviação de inorgânicos.....	47
Tabela 3. Composição química da casca cerâmica e do caulim.....	48
Tabela 4. Densidades e retração linear referentes à espuma cerâmica sinterizada a 1550°C/2h.....	57
Tabela 5. Capacidade de filtração de filtro comercial de SiC e filtro FC.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETL: Coeficiente de expansão térmica linear

DRX: Difração de raios X

DTP: Distribuição de tamanho de partícula

FRX: Fluorescência de raios X

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

PPI: Poros por polegada linear

RC_{média} = Resistência à compressão média

ATD: Análise térmica diferencial

ATG: Análise termogravimétrica

ρ_{real} : Densidade real

ρ_g : Densidade geométrica

ρ_{relativa} : Densidade relativa

$\Delta D/D_0$: Retração térmica diametral

$\Delta L/L_0$: Retração térmica linear

ε = Porosidade

τ : Tensão de cisalhamento

γ : Taxa de cisalhamento

RESUMO

Este trabalho reporta os resultados de pesquisa experimental referente ao reaproveitamento de resíduo sólido industrial (casca cerâmica) gerado no processo de fundição de precisão por cera perdida na produção de filtros para metais fundidos obtidos pelo método da réplica polimérica. Neste contexto, a metodologia utilizada baseia-se principalmente na caracterização dos pós, dos compactos de pó, da suspensão cerâmica (reologia) e da espuma cerâmica sinterizada. O resíduo analisado não apresenta periculosidade, sendo viável para o estudo em questão. O mesmo apresenta um forte caráter refratário, sendo os principais componentes a alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2) e contém como fase cristalina predominante a mulita. As partículas cominuídas (d_{50} : 5 μm) permitiram o preparo de uma suspensão cerâmica otimizada, contendo 70% de resíduo, 10% de caulim, 20% de água e 1,5% de dispersante (percentuais em massa). Compactos de pós demonstraram ótimos resultados de sinterização na faixa de 1500 e 1650°C, sendo que compactos sinterizados a 1550°C/2h apresentaram menor porosidade. As esponjas poliméricas (~10 ppi) impregnadas com a suspensão otimizada foram queimadas com sucesso a 1550°C/2h, apresentando porosidade de 81%, com densidade linear de poros em torno de 9,5 ppi. A distribuição de tamanho de poros indicou que as espumas cerâmicas obtidas foram muito bem reproduzidas, isto é, 80% dos poros variando entre 1,5-2,5 mm e 3,0-4,0 mm. A condição térmica de processamento definida resultou em filtros com resistência à compressão de 1 MPa. Filtros colocados em teste industrial apresentaram resultados muito bons já que resistiram ao choque térmico, não apresentando fraturas e filtrando de maneira eficiente (1,76 Kg/s) ferro fundido no estado líquido para a produção de componentes que apresentaram excelente acabamento superficial e isentos de defeitos.

Palavras-chave: Casca cerâmica, reaproveitamento de resíduos, método da réplica polimérica, filtros cerâmicos, fundição de precisão.

ABSTRACT

This work reports the results of an experimental research related to reusing industrial solid waste (ceramic shell) generated during the precision casting by lost wax process for producing filters for cast metal obtained through the polymer replication method. In this context, the methodology is based primarily on the characterization of the powder, of the powder compact, of the ceramic suspension (rheology) and the sintered ceramic foam. The analyzed waste does not present any danger, being feasible for the study. The ceramic shell is extremely refractory and its main components are alumina (Al_2O_3) and silica (SiO_2), and it also contains mullite as its prominent phase. The fracture particles (d_{50} : $5\mu\text{m}$) allowed the preparation of an optimized ceramic suspension containing 70% in waste, 10% in kaolin, 20% in water and 1,5% in dispersant (mass percentage). Compact powder sintering showed excellent results in the range of $1500\text{-}1650^\circ\text{C}$, highlighting the $1550^\circ\text{C}/2\text{h}$ which showed lower porosity. The polymer foams (~ 10 ppi) which were impregnated with the optimized suspension were successfully burned at $1550^\circ\text{C}/2\text{h}$ and showed 81% porosity and pores linear density around 9,5 ppi. The pore size distribution showed that the ceramic foams obtained were well reproduced, that is, 80% of the pores ranging from 1.5-2.5 mm and 3.0-4.0 mm. The processing thermal condition defined resulted in filters with compressive strength of 1 MPa. Filters placed in an industrial test showed very good results as to resist thermal shock with no fractures and effectively filtering the molten iron (1.76 kg/s) for the production of components with excellent surface finish, free of defects.

Key words: Ceramic shell, waste reuse, polymer replication method, ceramic filters.

INTRODUÇÃO

A geração de resíduos, em especial dos resíduos sólidos industriais têm sido cada vez maior, em quantidade e variedade. As empresas geradoras devem seguir leis ambientais específicas para o descarte adequado desses materiais. Entretanto, muitos apresentam potencial de reutilização e/ou reciclagem, podendo, desta forma, evitar o acúmulo em aterros e viabilizar o reaproveitamento do resíduo, aplicando o uso eficiente dos materiais e, assim, contribuindo com a preservação dos recursos naturais. Além do benefício ambiental, o reaproveitamento de resíduos também acarreta benefícios econômicos, pois deixam de ser resíduos cuja destinação pode ser bastante onerosa e tornam-se subprodutos para novos processos produtivos.

Um exemplo de desperdício de matéria-prima é o que acontece em empresas de fundição de precisão por cera perdida. O Brasil é o 7º produtor mundial de fundidos, possuindo, em média, 30 empresas localizadas nas regiões Sul e Sudeste. Em 2007, o país produziu entre 8 e 9 mil toneladas de peças por fundição de precisão (LEONARDO e FREITAS, 2010). Neste processo industrial, um modelo em cera é produzido formando uma árvore que é imersa em uma suspensão cerâmica e, em uma etapa posterior, recoberta com uma camada de material cerâmico refratário (sob a forma de pó) e posta para secagem (ZIELINSKA, 2009). Subsequentemente, o modelo em cera é removido em alta temperatura e a casca cerâmica resultante (molde) é submetida à pré-sinterização, para, em seguida receber o metal líquido (TREMARIN, 2011). Por fim, após solidificação do metal (no molde), a casca é quebrada, retirada e descartada, restando apenas a(s) peça(s) e canais. Aproximadamente 30 a 40 toneladas deste resíduo industrial são gerados mensalmente, sendo que estes valores podem variar de acordo com o porte da empresa.

Nesta perspectiva, as empresas de fundição de precisão são grandes geradoras de um resíduo, conhecido por casca cerâmica, cujas propriedades refratárias determinam seu elevado potencial de valorização. Este material contém principalmente Al_2O_3 e SiO_2 e em menores quantidades ZrO_2 , apresentando mulita como principal fase cristalina. A mulita é um

aluminossilicato que apresenta composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e é conhecida como um dos principais constituintes das porcelanas e dos materiais refratários, já que suas propriedades termomecânicas possibilitam a sua utilização em estruturas sujeitas a grandes esforços mecânicos e submetidas a temperaturas elevadas. Além disso, apresenta também baixa expansão e condutividade térmica e baixa reatividade química (PICCININI *et al.*, 2006).

Neste sentido, uma proposta viável para o resíduo de casca cerâmica, é a produção de espumas cerâmicas para utilização como filtros na fundição de metais. As espumas cerâmicas são estruturas relativamente frágeis e com elevada porosidade (SCHEFLER e COLOMBO, 2005). O método da réplica polimérica é o mais comum para a produção de espumas cerâmicas para utilização como filtros e consiste no recobrimento de uma esponja polimérica de células abertas com uma suspensão cerâmica. Após as etapas de pré-sinterização para eliminação do polímero e da sinterização, tem-se uma cerâmica porosa exibindo morfologia semelhante a do material poroso (espuma polimérica) original (BARBOSA *et al.*, 2010 e STUART *et al.*, 2006).

Filtros para aplicação em altas temperaturas devem ter elevada permeabilidade e resistência mecânica, bem como tamanho de poros e interconectividade adequados ao tipo de metal a ser filtrado (SCHEFLER e COLOMBO, 2005). Estes filtros têm como função a retenção de eventuais inclusões de escória e/ou areia e também o controle do fluxo (vazão) de metal líquido (RUDOLPH *et al.*, 2005). Podem ser à base de alumina, zircônia, carbetos de silício, sílica, mulita, entre outros (INOCENTINI, *et al.*, 2005).

Neste contexto, pretende-se com este trabalho desenvolver filtros cerâmicos refratários, a partir de resíduo sólido industrial (casca cerâmica proveniente do processo de fundição por cera perdida), agregando valor ao mesmo, para a utilização no processo de filtração de metais fundidos.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Reaproveitamento de um resíduo sólido industrial para o desenvolvimento de filtro cerâmico para fundição de metais, a partir de uma fonte mineral alternativa, proveniente do processo de microfusão por cera perdida.

1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Caracterizar o resíduo sob o ponto de vista físico, químico e ambiental, de modo a revelar a potencialidade do material como fonte alternativa mineral e as condições adequadas de processamento.
- Definir as condições de preparo das suspensões cerâmicas com base no resíduo industrial, para produção de espumas cerâmicas por meio do método da réplica polimérica.
- Estudar o comportamento térmico de compactos de pós contendo o resíduo cerâmico, do ponto de vista de suas sinterabilidades, para definir um ciclo de queima que possa resultar em espumas cerâmicas com estruturas porosas, mas com arestas (struts) densos tal a otimizar a resistência mecânica das mesmas.
- Caracterizar as espumas cerâmicas obtidas do ponto de vista de suas propriedades físicas, mecânicas e fluidodinâmicas;
- Avaliar o desempenho das espumas cerâmicas obtidas (filtro) em escala industrial.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos sólidos industriais

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004), por meio da norma NBR 10004/04 define os resíduos sólidos como, “*resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição*”.

Ao manusear resíduos, em especial resíduo industrial, é necessário saber se o mesmo apresenta algum risco à saúde e ao meio ambiente. A NBR 10004/04 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes com uma relação de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem e são classificados em perigosos (classe I) e não perigosos (classe II), sendo este subdividido em inertes e não inertes, respectivamente (classe IIa e IIb).

Em 2010, foi sancionada uma lei ambiental relacionada a resíduos, a qual vem de acordo com a perspectiva deste trabalho, conforme citado no objetivo (item 1.1). A Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), articula sobre a necessidade de prevenir e reduzir a geração de resíduos, propondo a prática de hábitos de consumo sustentáveis, bem como um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos com valor econômico e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010).

A quantidade e diversidade de resíduos sólidos têm, progressivamente, vindo a aumentar a nível global, nas últimas décadas. Este crescente aumento resulta de fatores como a explosão demográfica e o aumento do poder de

compra das famílias, aliados a uma política de desenvolvimento baseada no consumo, que levam a um crescimento econômico e industrial insustentável (RIBEIRO, 2009). Neste segmento, resíduos ou subprodutos de atividades industriais são os que apresentam, a princípio, maior dificuldade de manuseio, pela sua complexidade e potencial toxicidade. Além disso, representam grandes perdas econômicas e acarretam impactos negativos de natureza ambiental e social, dado que a sua reintrodução no processo produtivo é muitas vezes difícil ou mesmo impossível.

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino correto a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria prima alternativa em outros processos industriais (RAUPP-PEREIRA, 2006). Um estudo do Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada (Ipea), do Governo Federal, indica que o país perde anualmente R\$ 8 bilhões por enterrar materiais recicláveis que podem voltar à produção industrial (CEMPRE, 2013).

A contínua necessidade, por parte do mercado, de novos produtos dotados de propriedades funcionais sempre melhores, tem notadamente estimulado a pesquisa em direção à aplicação de materiais de baixo custo. Nos últimos anos, muitos foram os estudos que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais. A maior parte das pesquisas demonstram a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

Um plano de ação para o desenvolvimento sustentável passa pela compreensão e criação de novas oportunidades de mercado através de processos inovadores que garantam uma eficiência maior de recursos/energia e redução dos custos, o que significa a procura de novas utilizações para os subprodutos das indústrias e para os desperdícios da produção (WBCSD, 2009 *apud* FILHO, 2012).

2.1.1 Resíduos sólidos como fonte alternativa mineral

É frequentemente negligenciado o fato de que alguns resíduos são similares em composição às matérias-primas atualmente utilizadas, e muitas vezes contêm materiais que não são apenas compatíveis, mas trazem algum benefício na fabricação de cerâmicos (SANTOS, 1997 e RAUPP-PEREIRA, 2006).

Francis *et al.* (2013) avaliou a formação de uma estrutura celular a partir de resíduos de vidro de automóvel e serragem. A fim de se produzir espumas a base de vidro, foram utilizados percentuais de resíduos de vidro automotivo e serragem como agente de formação de poros. As amostras feitas com 60% de vidro e 40% de serragem apresentaram os melhores resultados, quando queimados a 650°C, em termos de densidade e desenvolvimento da microestrutura. Os resultados mostraram uma forma conveniente para o tratamento de resíduos de vidro automotivo, transformando-os em produtos porosos a serem utilizados para aplicações especializadas, estruturais e outras.

A produção de espumas cerâmicas pelo método da réplica polimérica, utilizando lodo de anodização de alumínio (resíduo) para produção de filtros para fundição de metais, foi estudada por Moraes *et al.* (2012). O lodo é constituído, majoritariamente, de hidróxido de alumínio coloidal, hidróxido de sódio ou cálcio, sulfatos de alumínio e água. Desta forma, as esponjas de poliuretano foram impregnadas com suspensões contando 50-61% em massa de alumina (provenientes de lodo pré-sinterizado), 6% em massa de bentonita e 1% de dispersante. As espumas foram queimadas a 1600°C/2h, apresentando porosidade de aproximadamente 70%, capacidade de filtragem de 1,7 kg/s e resistência a compressão de 2,40 MPa.

Outro trabalho trata da caracterização física, estrutural e mecânica de cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento de porcelanato contendo carvão de silício (material abrasivo). A resistência mecânica do produto diminui com a adição de resíduo abrasivo devido ao aumento da porosidade. Apesar da porosidade, as amostras produzidas apresentaram uma boa resistência à flexão (média de 18 MPa) indicando que o produto pode ser utilizado como material de construção. Estes resíduos podem ser usados em conjunto para formar cerâmicas celulares de baixa densidade, as quais podem

ser empregadas para substituir polímeros (poliestireno expandido) e madeira em paredes internas divisórias, forro e concreto celular na indústria da construção (BERNARDIN *et al.*, 2006).

Outro resíduo com potencial para ser estudado e aplicado industrialmente em diferentes áreas é a casca cerâmica, proveniente do processo de microfusão por cera perdida.

2.2 Fundição de precisão - microfusão por cera perdida

Segundo Leonardo e Freitas (2010), aproximadamente 40% da produção de fundição de precisão do mundo estão na América do Norte, num total de 175 fundições, excluindo fundições de arte, dental e joalheria. O Brasil é o 7º produtor mundial de fundidos tendo experimentado crescimento acelerado nos últimos anos (4,9% em 2005, 4% em 2006 e 4,5% em 2007), mantendo-se como o 4º maior produtor de aços fundidos com uma produção de 303.200 toneladas em 2007. O Brasil conta com aproximadamente 30 empresas de fundição de precisão, localizadas nas regiões Sul e Sudeste. Em 2007, o país produziu entre 8 e 9 mil toneladas de peças fundidas por fundição de precisão, versus 3 milhões de toneladas de produtos fundidos (LEONARDO e FREITAS, 2010).

O processo de fundição de precisão é empregado para a produção de componentes para as indústrias automotiva, aeroespacial, biomédica e petrolífera. O processo tem a vantagem da reprodução de formas complexas com custo relativamente baixo (ATWOOD, 2005). Nesse processo, um modelo é produzido por meio da injeção de cera em molde metálico. Esses modelos são agrupados a um sistema de canais, formando uma árvore de modelos em cera, que é imersa em uma suspensão cerâmica que, ainda úmida, é coberta com uma camada de pó cerâmico de maior granulometria e posta para secagem (ZIELINSKA, 2009). Essas operações são repetidas até a obtenção de uma casca com espessura e resistência mecânica adequadas. O modelo em cera é removido da casca em autoclave e posteriormente essa casca é submetida à pré-sinterização a 1050°C por duas horas para, em seguida, o metal líquido ser vazado (TREMARIN, 2011). Quando o metal é solidificado, a casca cerâmica que envolve as peças é quebrada, originando grandes

quantidades deste resíduo e gerando as peças metálicas (produto). A Figura 1 mostra, esquematicamente, a sequência do processo de fabricação de peças pelo processo de fundição por cera perdida e a geração do resíduo refratário.

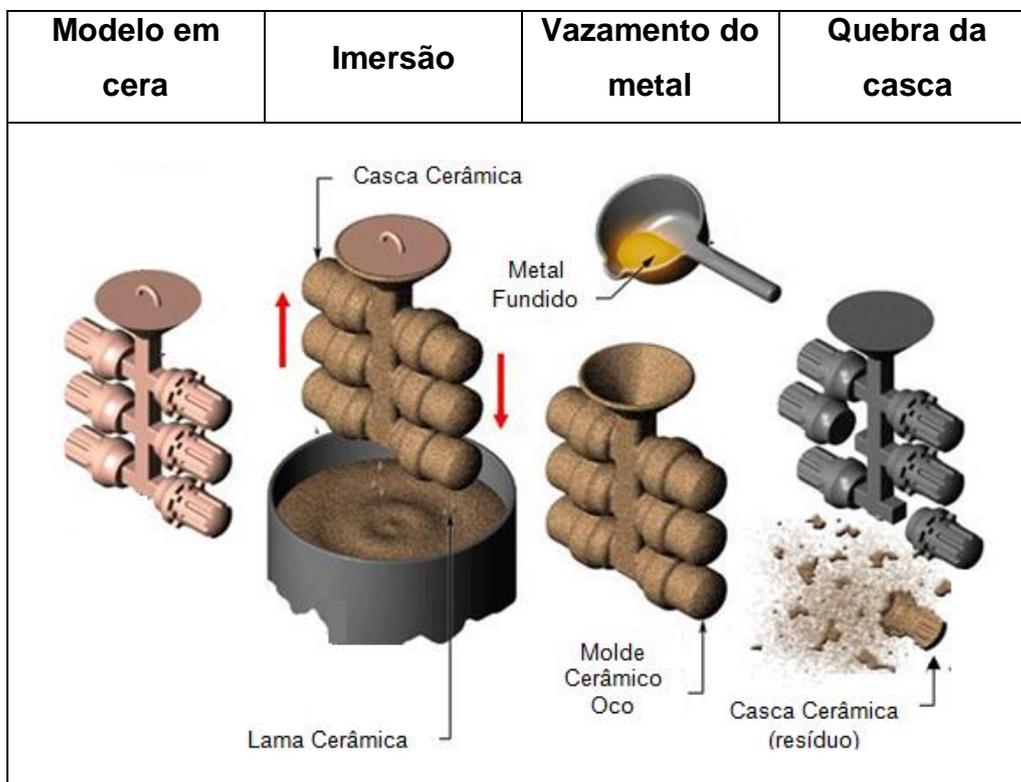


Figura 1. Etapas do processo de fundição por cera perdida.

Fonte: Adaptado de Metalmundi, 2012.

O processo de fundição por cera perdida passa pelas seguintes etapas:

- Produção do modelo de cera, através da injeção de cera em matriz metálica;
- Montagem da “árvore” ou cacho (modelo);
- Produção do molde cerâmico em casca através de camadas obtidas pela imersão do cacho de cera em suspensão cerâmica refratária e estucagem;
- Secagem dos moldes;
- Deceragem (retirada da cera do molde);
- Pré-sinterização do molde para aumento da resistência da casca e retirada final da cera;
- Fusão e vazamento do metal fundido;
- Quebra manual ou mecânica dos moldes (geração do resíduo – casca cerâmica);

- Acabamento;

A casca cerâmica gerada no processo produtivo descrito apresenta potencial de reutilização para aplicações refratárias, como na produção de alguns materiais celulares ou porosos. A importância e característica destes materiais serão detalhadas na próxima seção.

2.3 Materiais celulares

Materiais celulares são constituídos de uma rede bidimensional ou tridimensional de filamentos (arestas) interconectados que formam os lados e as faces das células. Estes materiais podem ser classificados em dois tipos: colmeias (*honeycombs*) ou espumas (*foams*) (GIBSON e ASHBY, 1997).

Estruturas tipo colmeia

As estruturas tipo colmeia (*honeycomb*) mostradas na Figura 2, podem ser fabricadas de cerâmica, papel ou metal, dependendo da aplicação.

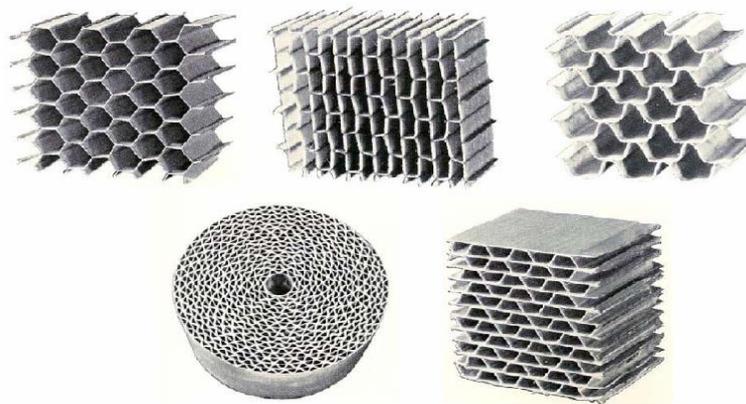


Figura 2: Materiais celulares tipo colmeia.

Fonte: SOUSA, 2007.

Elas exibem um arranjo de células regular em duas dimensões, que podem ter formatos hexagonais, triangulares, quadrados entre outras formas (SOUZA, 2007 e GIBSON e ASHBY, 1997).

Espumas cerâmicas

Espumas cerâmicas (Figura 3) são materiais porosos, que consistem de um conjunto tridimensional de células poliédricas, com grandes espaços vazios. Aquelas disponíveis comercialmente incluem composições como a alumina, zirconita, cordierita, mulita, sílica, carbetto de silício e hidroxiapatita (BIASETTO, 2005).

As espumas podem ter células fechadas, que ficam isoladas uma das outras, cujas faces são sólidas. Entretanto, estruturas de células abertas formam uma rede interconectada de vazios, onde as células tem comunicação entre suas bordas (MONTANARO *et al.*, 1998 e ROMANO e PANDOLFELLI, 2006). O tamanho, quantidade e distribuição dos poros e a presença de fissuras na microestrutura são os principais parâmetros que influenciam a permeabilidade e a resistência mecânica das espumas cerâmicas. A permeabilidade geralmente aumenta com o aumento da porosidade, independentemente da resistência mecânica (GIBSON e ASHBY, 1997).

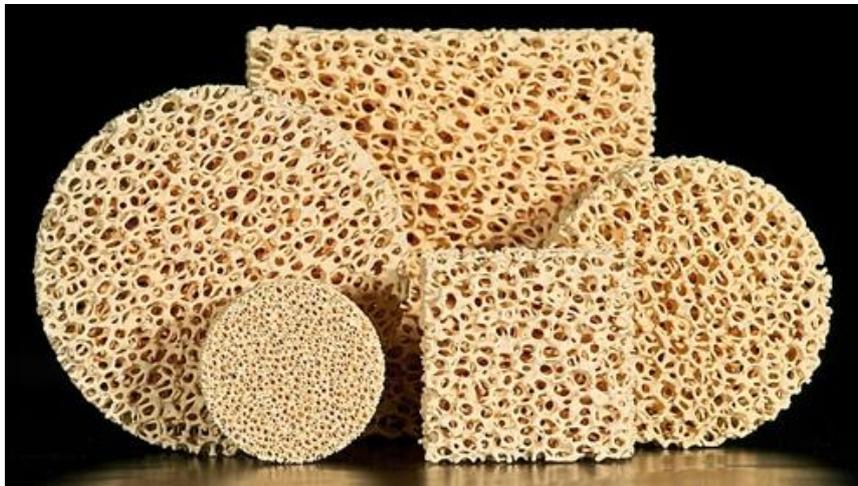


Figura 3. Filtros cerâmicos comerciais.

Fonte. Lanik, 2013.

A importância das espumas cerâmicas reside nas propriedades referentes à estrutura dos poros e do material. São relevantes propriedades como alta permeabilidade e baixa densidade, devido à elevada porosidade (geralmente maior do que 70%), além das características que são inerentes aos materiais cerâmicos (GOMÉZ *et al.*, 2012). Estas características as tornam materiais

adequados para componentes, como: suportes catalíticos, filtros para metais fundidos, trocadores de calor, revestimentos refratários para fornos, sistemas de proteção térmica, absorvedores solares, queimadores porosos (D'ANGELO, 2012) e implantes porosos na área de biomateriais (MOUAZER *et al.*, 2005).

2.3.1 Método de processamento

Uma grande variedade de métodos de processamento são utilizados para a fabricação de cerâmicas celulares, tais como espumação direta, geração de bolhas dentro da suspensão cerâmica, método da réplica, entre outros.

Método da espumação direta

Segundo Binner (2005), a espumação direta envolve a dispersão de um gás na forma de bolhas numa suspensão cerâmica, conforme Figura 4. Depois, o precursor previamente espumado, é submetido a um processo de secagem e posteriormente sinterizado.

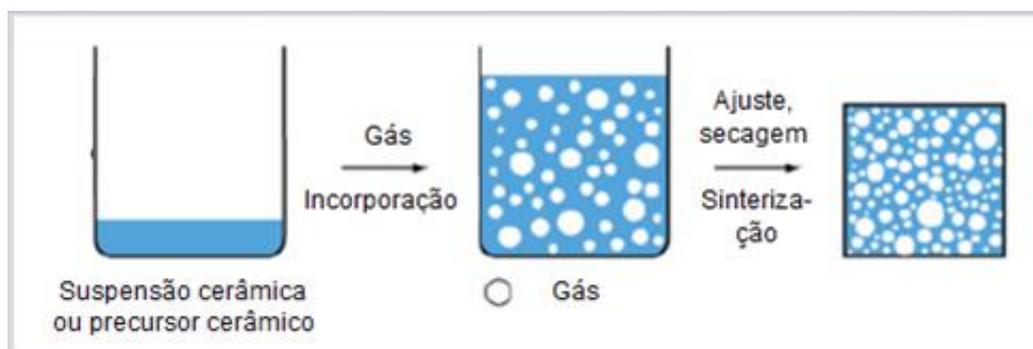


Figura 4. Método da espumação direta.

Fonte: Adaptado de Studart *et al.* (2006).

Este método permite obter cerâmicas com alta porosidade e permeabilidade. Entretanto, apresenta como desvantagens estruturas com células inicialmente fechadas e com resistência mecânica média (STUDART *et al.*, 2006).

Método de sacrifício de “template”

Este método consiste na incorporação de um material de sacrifício (um material orgânico ou um aditivo solúvel) a um precursor cerâmico. O material de sacrifício é introduzido e distribuído homogeneamente à suspensão cerâmica. Finalmente, o precursor cerâmico com o material de sacrifício incorporado é submetido a um processo de secagem, para a posterior eliminação do mesmo, seguido pela sinterização. Por meio deste método se obtém uma estrutura celular que é o negativo da réplica do material de sacrifício (STUDART *et al.*, 2006 e COLOMBO, 2006).

A principal vantagem do método de sacrifício (Figura 5) é a possibilidade de controlar as características estruturais do componente cerâmico final através da seleção adequada do material de sacrifício. Já a desvantagem é o grande volume de agente de sacrifício necessário para produzir elevada porosidade, que leva ao desenvolvimento de uma grande quantidade de gás durante a sinterização (PRABHAKARAN, 2007).



Figura 5. Método de sacrifício.

Fonte: Adaptado de Studart *et al.* (2006).

Método da réplica ou esponja polimérica

Em 1960, Shwartzwalder e Somers usaram esponjas poliméricas como modelo (template) para cerâmicas celulares. Desde então, a técnica da réplica tem sido largamente usada e desenvolvida (ROMANO, 2006 *apud* SALVINI *et al.*, 2003). Segundo Studart *et al.* (2006), o método da réplica na fabricação de cerâmica celular, apresenta vantagens, como estruturas de célula aberta, com

alta porosidade e alta permeabilidade. Entretanto, também possui desvantagens como estruturas com resistência mecânica média e geração de gases tóxicos na extração.

O método mais comum para produção de cerâmicas celulares é o método da réplica (Figura 6). Por este método é possível reproduzir uma espuma cerâmica muito semelhante à esponja polimérica (ARGUELLO, 2009). O modelo (template) pode ser sintético (em geral poliuretano) ou natural (como coral e madeira) (BIASETTO, 2005).



Figura 6. Método da réplica.

Fonte: Santos, 2010.

O processo de impregnação inicia com a imersão da esponja polimérica na suspensão cerâmica, sendo o excedente removido (OHJI e FUKUSHIMA, 2012). Este processo repete-se até que se consiga a densidade necessária. Após a impregnação, a esponja é seca ao ar ambiente, em forno convencional ou microondas (SOUSA, 2007). O tratamento térmico é a última etapa da fabricação de filtros cerâmicos, onde, inicialmente a esponja polimérica e outros agentes orgânicos eventualmente utilizados são eliminados a uma baixa taxa de aquecimento, evitando o colapso das paredes da espuma a ser formada. Posteriormente, realiza-se a sinterização a altas temperaturas para

densificação dos filamentos da espuma cerâmica (OHJI e FUKUSHIMA, 2012; BINCZYK *et al.*, 2011 e SOUZA, 2007).

O método de preparação utilizando réplicas poliméricas é eficiente e têm excelentes resultados comprovados, entretanto traz uma desvantagem do ponto de vista ambiental, durante a queima da esponja polimérica, visto que são liberados poluentes como o CO₂, CO, além de NH₃ e isocianato, (BARBOSA *et al.*, 2010 e SOUSA, 2007) o que requer sistemas de exaustão e/ou filtração durante o processo de queima.

Preparação da suspensão cerâmica

Uma suspensão é uma mistura de um material sólido e um líquido, em que a fase sólida deve ser insolúvel no meio líquido (SANTOS, 2010). Os pós em suspensão são considerados completamente dispersos quando cada partícula no meio líquido está completamente envolvida por ele. As características do sistema partícula-líquido dependem das condições de preparo da suspensão. Isto engloba também a influência de algumas variáveis como a força de interação entre partículas, concentração de sólidos, distribuição, tamanho e forma das partículas, a presença de aditivos e o meio líquido utilizado. A soma desses e outros fatores determina o comportamento do fluido (BOTELLA, 2005 e LANGE, 2001).

O teor de sólidos encontra-se geralmente na faixa de 50-70% em massa, Uma concentração maior de sólidos pode resultar em uma maior viscosidade, o que pode provocar dificuldades durante a impregnação, causando obstruções, enquanto a baixa viscosidade não permite um recobrimento homogêneo dos filamentos da esponja, reduzindo a resistência mecânica do produto final (MONTANARO, 1998).

A preparação da suspensão cerâmica é imprescindível, pois ela deve ter composição e viscosidade apropriadas para o processo de impregnação. Neste caso, a esponja polimérica deve ser recoberta pela suspensão de maneira homogênea, permanecendo nas bordas da mesma sem danificar a estrutura e conservando todas as propriedades (ARGUELLO, 2009).

2.4 Aplicações de cerâmicas porosas

Ao longo dos últimos anos, tem havido um aumento significativo no interesse pela produção e uso de materiais cerâmicos porosos já que os materiais produzidos podem ser associados à propriedades tais como elevada área superficial, alta permeabilidade, baixa densidade, baixo calor específico e elevado isolamento térmico. Estas características são essenciais em aplicações tecnológicas, tais como suportes catalíticos, filtros para exaustão de gases quentes, revestimentos refratários para fornos, queimadores porosos radiantes, sistemas de proteção térmica, trocadores de calor e implantes porosos na área de biomateriais. Além disso, tem sido grande a utilização de espumas cerâmicas para aplicações envolvendo o controle do fluxo de fluidos a altas temperaturas, como os filtros utilizados em moldes para a fabricação de peças metálicas por processos de fundição (INNOCENTINI *et al.*, 2005). Sobre esta última aplicação são informados maiores detalhes a seguir.

Filtros para metais fundidos

Em muitas fundições de metal, o vazamento do mesmo em moldes, acarreta em indesejáveis inclusões não metálicas no fundido, ou seja, uma vez que o metal é vazado e solidificado, as inclusões podem resultar em defeitos que tornam o produto inutilizável. Assim, para lançar de forma eficiente produtos de metal livres de defeitos, é necessário remover essas inclusões não metálicas e um dos métodos mais eficazes é a utilização de filtros de espuma cerâmica (OLSON e MARTINS, 2005).

Os filtros de espuma cerâmica possuem, em sua superfície e interior, um labirinto intrincado de canais, aumentando o poder de filtragem e retenção de impurezas (VAZAMI, 2008 *apud* MORAES, 2010), que facilita a passagem do fluido através da espuma com uma queda de pressão relativamente baixa (BROWN e GREEN, 2003 *apud* OHJI e FUKUSHIMA, 2012). Desta forma, quando utilizados para a produção de peças fundidas, melhoram a qualidade e a produtividade através da remoção de inclusões não metálicas. Os filtros devem ser capazes de resistir a altas temperaturas causadas por uma variedade de metais fundidos, que podem conter elementos reativos

(MONTANARO, 1998). Os principais critérios de avaliação de filtros cerâmicos são a permeabilidade, a eficiência na retenção de impurezas e a resistência mecânica. Idealmente, o filtro cerâmico deveria remover o máximo de impurezas (Figura 7) com a mínima resistência ao fluido de arraste. Uma maneira de se obter alta permeabilidade seria aumentar o volume de vazios na estrutura (porosidade). Contudo, esta opção compromete tanto a eficiência de coleta de impurezas quanto a resistência mecânica do filtro (SALVINI *et al.*, 2001).

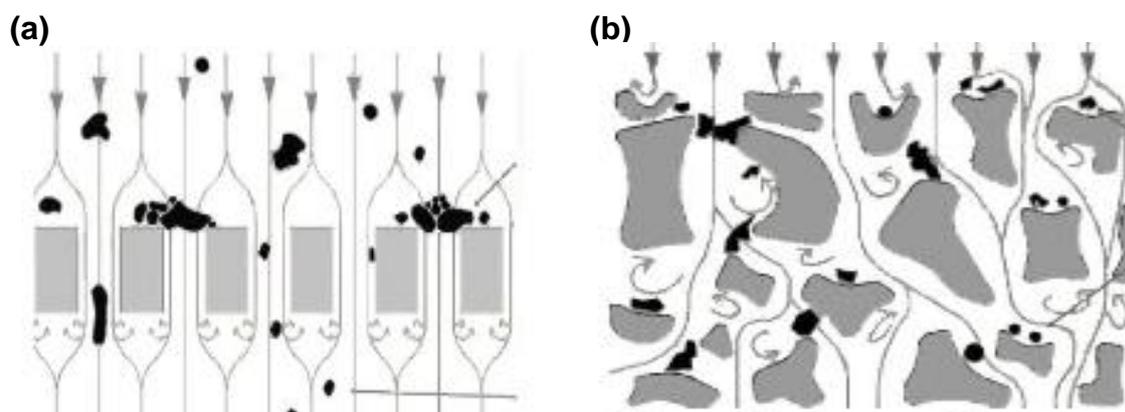


Figura 7. Esquema de vazamento de metal. (a) filtro tipo colmeia e (b) filtro de espuma cerâmica.

Fonte: Vazami (2008) *apud* Moraes (2010).

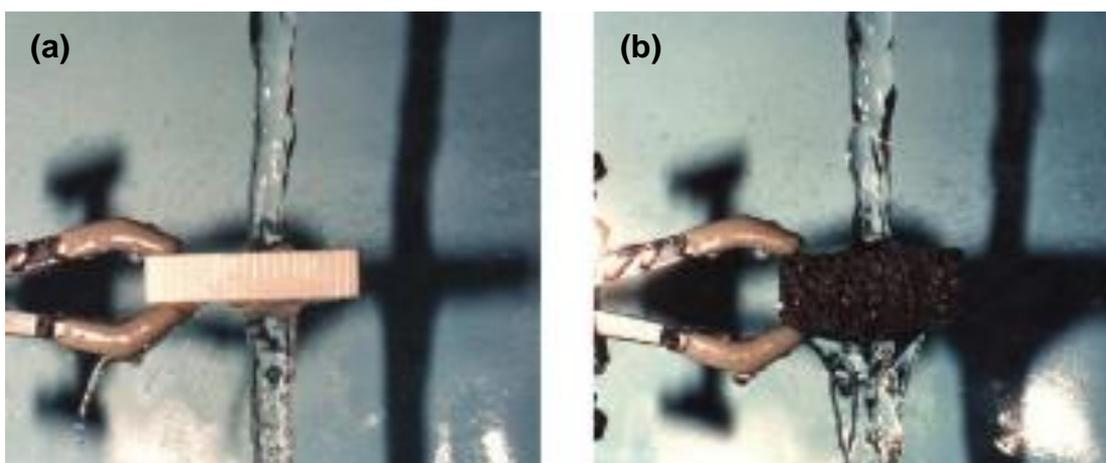


Figura 8. Filtros sob um fluxo de água. (a) estrutura tipo colmeia e (b) espuma cerâmica.

Fonte: Vazami (2008) *apud* Moraes (2010).

Os filtros de espuma cerâmica atuam também como reguladores de vazão (Figura 8), não deixando que o metal entre em uma velocidade muito alta no molde provocando turbulência que pode acarretar em arraste de areia. Neste tipo de filtro, o metal fundido entra com fluxo turbulento na parte superior do filtro e sai laminar na parte inferior, diminuindo a turbulência e a velocidade de escoamento e eliminando o arraste de bolhas ar (VAZAMI, 2008 *apud* MORAES, 2010).

Matérias-primas utilizadas na produção de filtros

Os filtros podem ser produzidos por meio de materiais refratários, como alumina, zircônia, carbetto de silício e sílica (INOCENTINNI, *et al.*, 2005). Além disso, a mulita tem se mostrado uma forte candidata na classe de cerâmicas avançadas estruturais e funcionais nos últimos anos (SCHNEIDER *et al.*, 2008), além de ser o principal constituinte mineralógico deste trabalho.

A mulita é um aluminossilicato que apresenta composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e, apesar de sua rara ocorrência em rochas naturais, é talvez, uma das fases mais importantes na cerâmica tradicional e avançada (SCHNEIDER, 2008). Os valores de diversas propriedades termomecânicas associadas à mulita são menores quando comparados a outros materiais cerâmicos, porém o que a torna um material de alta aplicabilidade é a pequena variação destes valores com a temperatura. A mulita apresenta uma expansão térmica linear de $4,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (20–1400 $^\circ\text{C}$). Esta é uma característica importante, pois permite que um corpo constituído por este material varie muito pouco suas dimensões quando submetido a uma variação significativa de temperatura (SCHNEIDER, 2008 e ISHITSUKA *et al.*, 1987 *apud* CAMPOS, 2002).

A mulita é conhecida como um dos principais constituintes das porcelanas e dos materiais refratários, já que suas propriedades termomecânicas possibilitam a sua utilização em estruturas sujeitas a grandes esforços mecânicos e submetidas a temperaturas elevadas (PICCININI *et al.*, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas utilizadas, os métodos de processamento e as técnicas de caracterização empregadas para a realização deste trabalho. Os detalhes envolvidos em cada etapa do trabalho são descritos a seguir e resumidos no fluxograma da Figura 9.

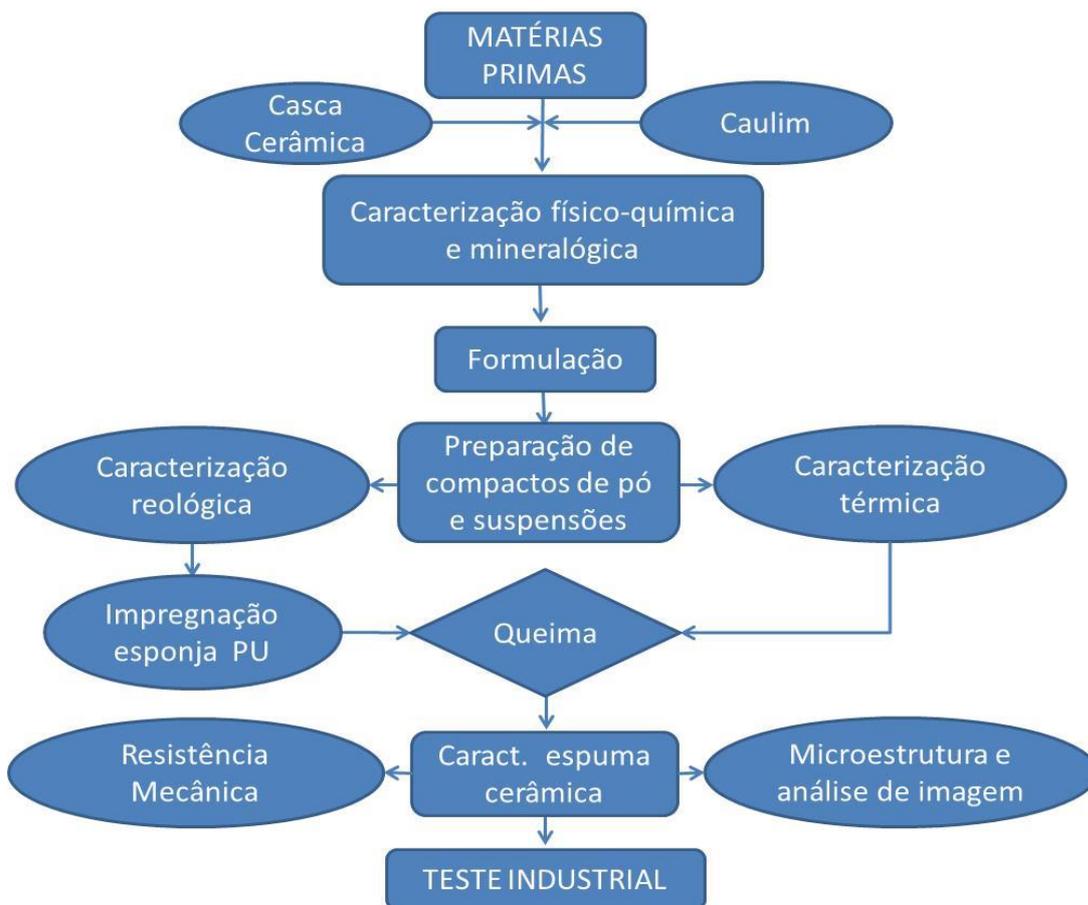


Figura 9. Fluxograma da metodologia utilizada na realização deste trabalho.

O resíduo (Figura 10), principal insumo usado, apresenta tamanho médio de 5 cm e baixíssimo percentual de umidade (0,1%). O material foi coletado em empresa de fundição de precisão de forma a garantir a representatividade necessária para a proposta deste trabalho. Dados produtivos da empresa, a qual atua no processo de microfusão por cera perdida, usado na produção de peças metálicas, estimam uma produção mensal de cerca de 30 a 40 toneladas deste resíduo. Este subproduto, que neste trabalho enquadra-se como fonte alternativa mineral, é constituído por compostos cerâmicos refratários gerados

durante o processo de fundição de precisão por cera perdida, apresentando majoritariamente, mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e silicato de zircônio (ZrSiO_4).

O caulim, um argilomineral natural, foi utilizado como agente suspensor e mineralizador e foi fornecido pela empresa Colorminas – Colorifício e Mineração (d_{50} : $7,4\mu\text{m}$ e umidade de 0,6%).

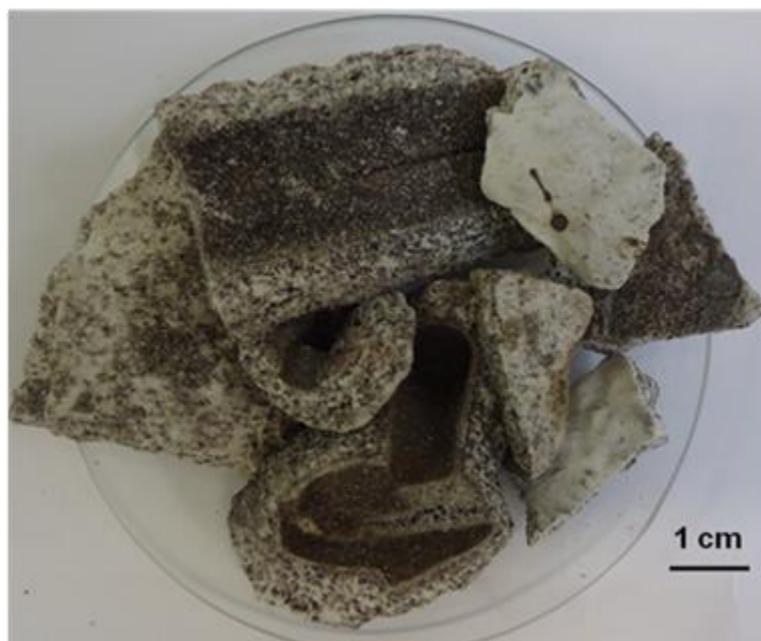


Figura 10. Fotografia mostrando a casca cerâmica (resíduo) como coletada na empresa.

3.1 Obtenção de pó a partir da casca cerâmica

O resíduo coletado foi inicialmente triturado em um almofariz de aço (redução $<1\text{ cm}$) e, posteriormente, submetido à moagem em moinho planetário (Servitech CT 242). Os tempos de moagem foram 90 e 60 minutos a seco (acrescidos de 30 minutos a úmido) e 90 minutos a úmido, em uma proporção volumétrica de resíduo, bolas e água, de 4:4:2, já que esta foi a melhor condição de processamento. O moinho planetário foi escolhido por apresentar maior eficiência com menor tempo de moagem e com a possibilidade de processar maiores quantidades de matéria-prima.

3.2 Distribuição de tamanho de partículas

Para obter a distribuição de tamanho de partícula e o seu tamanho médio, foi utilizado um analisador de tamanho de partículas de varredura a laser, Master Sizer 2000 (MALVERN).

3.3 Classificação conforme legislação ambiental

Com o objetivo de classificar a casca cerâmica foram realizados testes de lixiviação no resíduo industrial. A metodologia utilizada foi baseada nas Normas ABNT NBR 10004/04 – Classificação de Resíduos Sólidos e ABNT NBR 10005/04 – Ensaio de Lixiviação. As determinações dos elementos nos lixiviados foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno grafite e vapor a frio.

3.4 Análise química e mineralógica

A composição química das matérias-primas foi determinada pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X, em um equipamento Philips Analytical, modelo PW 2400.

A fim de identificar as fases cristalinas da casca cerâmica (resíduo) e da composição formulada (FC) após os diferentes tratamentos térmicos aplicados, utilizou-se a técnica de difração de raios X. A análise foi realizada em um difratômetro (Philips, PW 3710) utilizando um tubo de cobre, radiação ($\text{CuK}\alpha$), potência de 40 kV e corrente de 40mA e intervalo de medida (2θ) entre 10 e 70°. Para identificação das fases cristalinas formadas utilizou-se o banco de dados JCPDS.

3.5 Preparação das suspensões cerâmicas

Para preparação das suspensões foram utilizados água destilada, resíduo (casca cerâmica) sob a forma de pós, caulim e o dispersante poliacrilato de amônio - Darvan 821 A (R.T. Vanderbilt Company, Inc.).

O potencial zeta referente às partículas dos materiais utilizados na preparação da suspensão (resíduo e resíduo+caulim) foi analisado utilizando o equipamento Nanosizer (ZEN-3600, Malvern). O potencial zeta foi medido em função da variação do pH, sendo posteriormente comparado com o pH das suspensões preparadas. O pH foi medido utilizando um pHmetro pH21 (Hanna).

Para o estudo reológico, foram variados os percentuais de sólidos, dispersante e ligante em meio aquoso, conforme padrões adotados em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (MORAES *et al.*, 2012; SOUSA, 2007 e ARGUELLO, 2009).

A fim de determinar a máxima fração mássica de resíduo em meio aquoso, foram preparadas suspensões contendo 40, 50, 60 e 70% em massa de pó, na ausência de ligante e dispersante. Em uma etapa posterior, foram também formuladas suspensões contendo 70% em massa de pó (resíduo) e diferentes percentuais de dispersante (0,25; 0,5; 1,0 e 1,5%) e, por fim, foram preparadas suspensões com variados teores de caulim (3, 5, 7 e 10%). As suspensões foram homogeneizadas em um moinho planetário CT 242 (SERVITECH), no qual permaneceram por um período de agitação de 5 minutos, a 1720 rpm. As medidas reológicas foram realizadas em um viscosímetro rotacional com geometria de cilindros concêntricos (modelo VT 550, TermoHaake), a uma taxa de cisalhamento variando entre 1 e 1000 s⁻¹.

3.6 Obtenção de compactos de pó

A composição refratária, denominada FC (filtro cerâmico), foi formulada combinando resíduo de casca cerâmica (87,5% em massa, aproximadamente 29% em volume) e caulim (12,5% em massa, aproximadamente 5% em volume) a qual está representada no diagrama de fases do sistema ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (Z-S-A) mostrado na Figura 11, que evidencia além da composição FC, a localização composicional da casca cerâmica e do caulim. O caulim foi introduzido na composição como estabilizante (comportamento reológico) e formador de fases minerais (tratamento térmico).

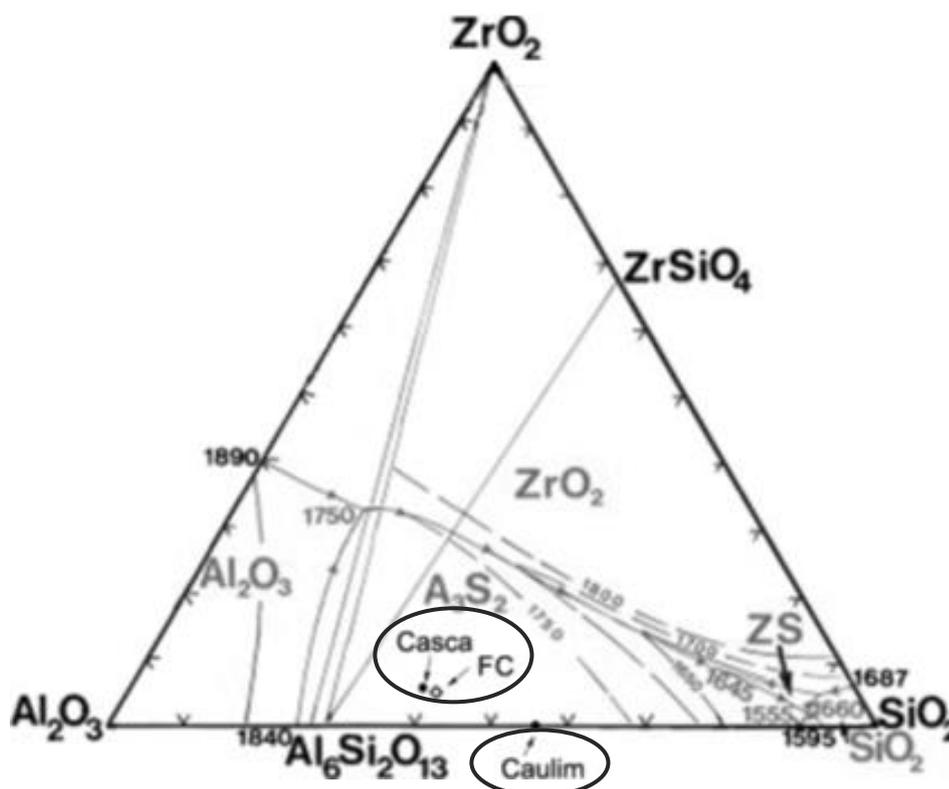


Figura 11. Diagrama de fases ternário do sistema ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (Z-S-A) mostrando a localização composicional da casca cerâmica, caulim e composição (FC).

A suspensão cerâmica, na melhor condição (suspensão reológicamente estável) para o processo de impregnação em esponja polimérica, foi seca em estufa (SP Labor) a 110°C por 24 h e posteriormente desagregada em moinho planetário (Servitech, CT-242) por 10 min, para obtenção de pó. Compactos deste pó com 10 mm de diâmetro e 6 mm de espessura foram obtidos por compressão uniaxial a 100 MPa em matriz de aço (prensa hidráulica Bovenau, P10 ST). Por meio dos compactos dos corpos-de-prova de composição FC (87,5% resíduo + 12,5% caulim) obtidos, pôde-se determinar o melhor comportamento durante a queima, a fim de definir a temperatura de sinterização aplicada nas espumas produzidas. Os compactos (corpos-de-prova) foram queimados (forno Jung CPM 45) com taxa de aquecimento de 10°C/min em diferentes condições de tratamento térmico (1500, 1550, 1600 e 1650°C por 1 e 2 h).

3.7 Caracterização dos compactos de pó

3.7.1 Retração térmica diametral

Para determinar a retração térmica diametral dos pós prensados e tratados termicamente, foram utilizados seis corpos-de-prova cilíndricos por condição de tratamento térmico. A retração térmica diametral é a medida (realizada com o auxílio de um paquímetro digital - Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm) do diâmetro do corpo-de-prova antes e depois do processo de queima e é calculada aplicando-se a equação 1. A evolução da retração térmica com a temperatura de queima (temperatura de sinterização) indica, indiretamente, a evolução do processo de densificação de um compacto de pós servindo como parâmetro para a seleção da temperatura de queima.

$$\Delta D/D_o(\%) = \frac{D - D_o}{D_o} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: $\Delta D/D_o$: retração térmica diametral (%), D_o : diâmetro da amostra a verde (mm) e D : diâmetro da amostra sinterizada a uma dada temperatura (mm).

3.7.2 Densidade

Densidade real

A densidade teórica ou real (ρ_{real}) do resíduo fornecido (casca cerâmica) e dos cilindros prensados de composição FC após processo de sinterização a uma dada temperatura foi determinada por picnometria a hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000).

Densidade geométrica

A densidade geométrica (ρ_g) foi calculada a partir de medidas de massa e de volume de amostras após processo de sinterização, através da equação (2), sendo que para cada amostra as medidas de volume foram realizadas com o

auxílio de um paquímetro digital (Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm) e as de massa com o auxílio de uma balança (Shimadzu Ax200 com precisão de $\pm 0,001$ g).

$$\rho_g = \frac{m}{v} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: ρ_g : densidade geométrica (g/cm^3), m = massa da amostra (g) e V = volume da amostra (cm^3).

Densidade relativa

A razão entre a densidade geométrica e a densidade real define a densidade relativa, equação (3):

$$\rho_{relativa}(\%) = \left(\frac{\rho_g}{\rho_{real}} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: ρ_g : densidade geométrica (g/cm^3) e ρ_{real} : densidade real (g/cm^3).

3.7.3 Coeficiente de expansão térmica linear

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) da composição FC sinterizada, foi calculado a partir de curvas de expansão térmica produzidas em um dilatômetro ótico (Expert System Solution, Misura). Para realização dessa análise, foram preparados compactos de pós, com dimensões de 50 x 5 x 5 mm, em matriz de aço a uma pressão de 10 MPa. Os compactos, previamente sinterizados, foram aquecidos a uma taxa de 10°C/min entre 20 e 1500°C, em atmosfera oxidante (ar). A curva obtida foi utilizada para determinar o coeficiente angular, na faixa de temperatura de 20-1400°C. O coeficiente angular é igual ao coeficiente de expansão térmica linear (CET) das amostras.

3.8 Obtenção da espuma cerâmica

Para impregnação, foram utilizadas espumas de poliuretano (INOAC Corporation), com porosidade aberta – 10 ppi. Corpos-de-prova (cúbicos e

tetragonais) de esponjas foram cortadas com dimensões nominais de 20 x 20 x 20 mm e 50 x 50 x 25 mm (padrão industrial de referência) tal que, após impregnação e sinterização, as respectivas espumas cerâmicas obtidas foram submetidas a ensaios mecânicos (resistência à compressão).

A impregnação das esponjas de poliuretano, para produção das espumas cerâmicas, foi realizada por imersão na suspensão cerâmica preparada. Este processo foi repetido por 3 vezes para cada esponja polimérica, com intervalo de 10 minutos, afim que a suspensão cerâmica formasse uma camada homogênea no filamento da esponja de PU. Após cada impregnação, jatos de ar comprimido foram aplicados na esponja com intuito de abrir os poros, retirando o excesso de suspensão. Em seguida, as amostras das esponjas impregnadas foram secas a temperatura ambiente (25°C) por 24 h e então sinterizadas (fornos Jung J200 e CPM 45).

Para sinterização das amostras preparadas, foi necessário estabelecer um ciclo térmico para obtenção das espumas cerâmicas, o qual foi planejado tendo em conta a temperatura de degradação total da esponja de poliuretano, obtida mediante análise térmica diferencial e termogravimétrica (NETZSCH STA 449F3), utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até 960°C, em ar sintético. A Figura 12 apresenta as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) da esponja de poliuretano usada e mostra que a degradação do poliuretano ocorreu no intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 500°C, definindo a primeira etapa do ciclo térmico.

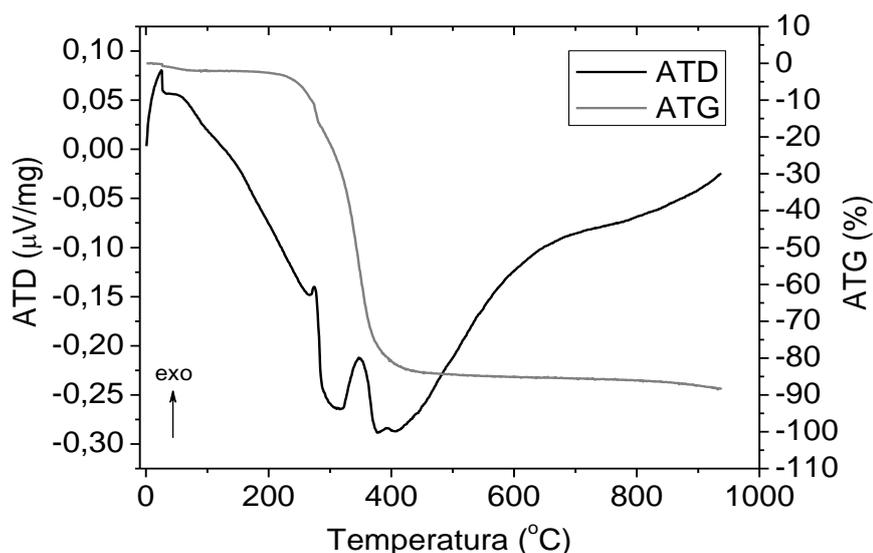


Figura 12. Curvas de ATD/ATG da esponja polimérica.

Seguindo a metodologia aplicada por Moraes (2010) e com o objetivo de evitar que a estrutura da espuma cerâmica colapse após a degradação térmica do poliuretano, foi utilizado um ciclo térmico (Figura 13), com uma taxa de aquecimento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 600°C , para se garantir a degradação total da espuma. A partir dos 600°C , a taxa de aquecimento aumentou para $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até alcançar a temperatura de 1200°C . As espumas foram deixadas por 2 h a 1200°C e foram resfriadas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta temperatura de pré-sinterização foi importante para se obter resistência mecânica adequada para manuseio das amostras. Posteriormente, em uma nova etapa, as espumas cerâmicas foram sinterizadas entre 1500 e 1650°C por 1 e 2 h.

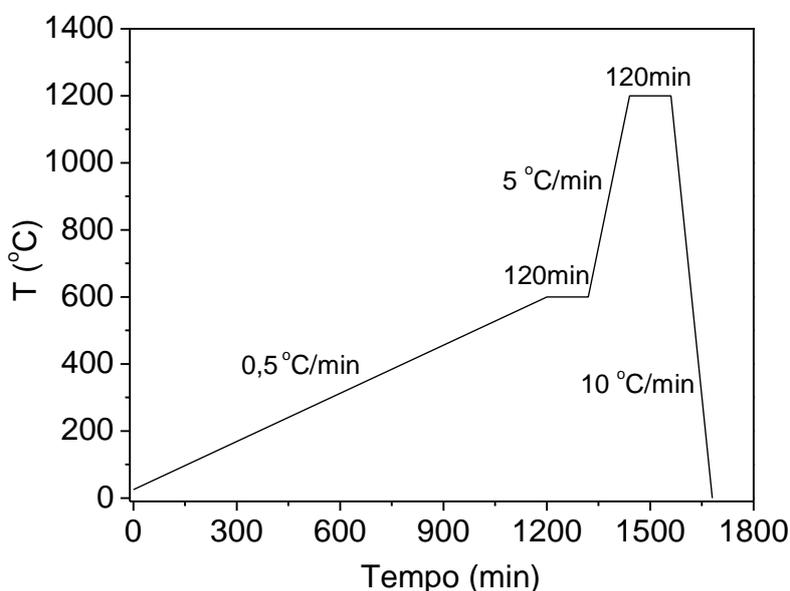


Figura 13. Ciclo térmico utilizado para promover a eliminação da esponja polimérica e pré-sinterização da espuma cerâmica.

3.9 Caracterização das espumas cerâmicas

3.9.1 Retração térmica linear

A porcentagem de retração térmica linear (equação 4) é calculada tomando-se as medidas da altura do corpo-de-prova antes e depois do processo de queima. As dimensões dos corpos-de-prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital (Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm).

$$\Delta L/L_0(\%) = \frac{L-L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: $\Delta L/L_0$: retração térmica linear (%), L_0 : altura da amostra a verde (mm) e L : altura da amostra sinterizada (mm).

3.9.2 Densidade

Foi adotado o mesmo procedimento descrito no item 3.7.2.

3.9.3 Fração de vazios (porosidade)

A fração de vazios ou porosidade (ε) das espumas produzidas foi calculada por meio da equação 5.

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho_g}{\rho_{real}} \right) \right] \quad \text{Equação (5)}$$

Onde: ε : porosidade; ρ_g : densidade geométrica (g/cm^3) e ρ_{real} : densidade real (g/cm^3).

3.9.4 Análise de imagem e microestrutura

Mediante a análise de imagens obtidas por meio de fotografias digitais, de espumas cerâmicas sinterizadas a $1550^\circ\text{C}/2\text{h}$, foi determinada a distribuição de tamanho de poros, por meio do software Image J, sendo medidos 80 diferentes poros (comprimento e largura) de espumas com aproximadamente 19 cm^2 .

A densidade de poros por polegada linear (ppi), também foi determinada por meio de imagens digitais da esponja polimérica e das espumas sinterizadas. Esta análise foi realizada por meio da contagem de poros, contidos em uma polegada linear (25,4 mm), cuja medição foi repetida 10 vezes em posições diferentes na imagem. Esta metodologia seguiu os procedimentos descritos por Mullens *et al.* (2005)

Os aspectos microestruturais das amostras foram observados em um microscópio (JEOL, JSM-6390LV), a partir do qual foram obtidas imagens

referentes aos filamentos da espuma cerâmica, a diferentes temperaturas e da espuma cerâmica sinterizada a 1550°C/2h. As amostras foram recobertas com ouro.

3.9.5 Ensaio de resistência à compressão

A resistência mecânica à compressão de amostras de espumas sinterizadas e submetidas a choques térmicos, com dimensões nominais de 20 x 20 x 20 mm foram medidas à temperatura ambiente utilizando-se uma máquina universal de ensaios mecânicos (Emic DL 2000). A velocidade de carregamento aplicada foi de 1,3 mm/min (ASTM C133), com uma célula de carga de 2 KN. As superfícies dos corpos-de-prova ortogonais à aplicação da carga de compressão foram cobertas com uma borracha semirrígida, recomendada para eliminar efeitos de carregamento localizado, devido à topografia da superfície das amostras.

3.9.6 Resistência ao choque térmico

Foram realizados ensaios de choque térmico em água e ar, que tem por finalidade avaliar a influência da variação brusca da temperatura nas propriedades mecânicas do material submetido a um ciclo de choque térmico. Para este ensaio foi utilizado um forno tubular (JUNG P200), no qual as amostras foram aquecidas até temperaturas de 800, 1000 e 1200°C, onde permaneceram por 30 minutos. Este ensaio seguiu os procedimentos adotados por Souza (2008). Após a estabilização da temperatura, as amostras foram retiradas com o auxílio de uma pinça e acomodadas em uma manta de vidro (choque térmico ao ar ambiente a 25°C), ou imersas em água a temperatura ambiente, 25°C (choque térmico em água), sendo posteriormente secas também em temperatura ambiente. A diferença de temperatura entre a amostra e o ar/água corresponde a temperatura de choque térmico. Para cada condição de temperatura e meio de resfriamento três amostras foram submetidas a ensaio de resistência à compressão como descrito no item 3.9.5.

3.9.7 Caracterização industrial do filtro

Após todos os ensaios realizados em laboratório, amostras do filtro produzido foram testadas industrialmente para avaliação do seu potencial sob o ponto de vista de filtração de metal fundido e produção de peças metálicas. A capacidade de filtração (equação 6) é determinada levando-se em conta a massa de metal vazada pelo filtro, em função do tempo decorrido.

$$\text{Capacidade de filtração} = \frac{m}{t} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde: m: massa (kg); t: tempo (s).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do pó

As condições de processamento da casca cerâmica foram definidas a partir da análise de distribuição de tamanhos das partículas dos pós obtidos (Tabela 1).

Tabela 1. Distribuição de tamanho de partícula dos pós.

Matéria-prima	Tempo de moagem	Tamanho de partícula (μm)			
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Média
Pó cerâmico (casca)	90 minutos a seco + 30 minutos a úmido	1,35	7,00	25,04	10,48
	60 minutos a seco + 30 minutos a úmido	1,27	6,76	24,37	10,16
	90 minutos a úmido	1,09	5,23	19,45	8,05
Caulim	(como fornecido)	1,29	6,44	31,65	11,56

A moagem a úmido apresentou-se mais eficiente quanto à redução do tamanho das partículas, além de evitar que partículas sólidas ficassem aderidas a parede do moinho. A Figura 14 apresenta a distribuição granulométrica do pó da casca cerâmica, após o processo de moagem definido (90 minutos a úmido). O pó apresentou uma distribuição de tamanho de partículas quase bimodal, com d_{50} em torno de 5,0 μm .

Pós com pequenos tamanhos de partículas favorecem uma melhor dispersão na suspensão, facilitando a impregnação das esponjas poliméricas, bem como um melhor apresentam maior reatividade e, portanto, melhor sinterabilidade.

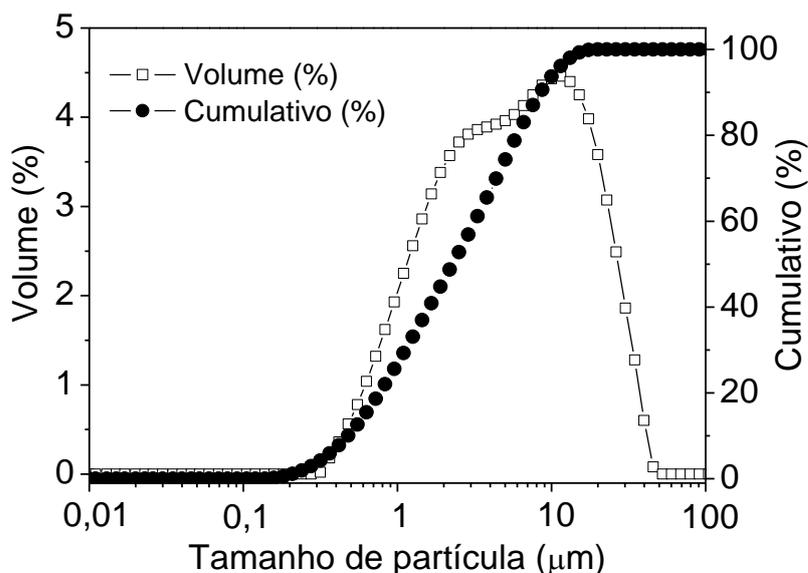


Figura 14. Distribuição granulométrica do resíduo moído por 90 minutos a úmido.

Na Tabela 2 são apresentados os ensaios de corrosividade, reatividade e lixiviação de inorgânicos realizados no resíduo industrial para sua classificação segundo as normas ABNT NBR 10004/04 (Classificação) e 10005/04 (Lixiviação). Estes resultados foram determinantes para a utilização deste resíduo como fonte alternativa mineral no trabalho desenvolvido. Por meio da análise dos resultados apresentados, pode-se afirmar que o resíduo é caracterizado como não corrosivo, pois apresenta $\text{pH} = 7,47$ em sua mistura com água na proporção de 1:1 em massa, não ultrapassando o limite estabelecido pela norma ABNT NBR 10004:2004 (Corrosividade). O resíduo ensaiado também é caracterizado como não reativo, pois não apresenta em sua constituição íons cianeto e sulfeto acima do estabelecido (Reatividade). Por fim, os parâmetros analisados no extrato obtido não ultrapassam os limites máximos permitidos para toxicidade. Portanto, o resíduo é classificado como não perigoso (Classe II) para todos os ensaios citados, sendo também inerte (Classe II-b) já que não sofre qualquer tipo de alteração em sua composição com o passar do tempo.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de corrosividade, reatividade e lixiviação de inorgânicos.

Corrosividade			
Parâmetros	Resultado	Valor recomendado	Limite de quantificação
pH em água (1:1)	7,47	2 a 12,4	0-14
Reatividade			
Parâmetros	Resultado (mg/kg)	Limite liberável por kg de resíduo	Limite de quantificação
Ácido cianídrico (HCN)	<0,05	250 mg de HCN	0,05
Ácido sulfídrico (H ₂ S)	<40,0	500 mg de H ₂ S	40,0
Ensaio de lixiviação – Inorgânicos			
Parâmetros	Resultado (mg/L)	Limite máximo no lixiviado (mg/L)	Limite de quantificação
Arsênio	<0,001	1,0	0,001
Bário	0,1	70,0	0,1
Cádmio	<0,01	0,5	0,01
Chumbo	<0,05	1,0	0,05
Cromo Total	0,1	5,0	0,02
Fluoreto	Interferentes	150,0	0,1
Mercúrio	<0,001	0,1	0,001
Prata	0,02	5,0	0,01
Selênio	<0,001	1,0	0,001

A Tabela 3 apresenta o resultado da análise química do resíduo (casca cerâmica), além do caulim, utilizado como aditivo. Os resultados mostram, para ambos os pós, constituição majoritária de Al₂O₃ e SiO₂ e pequenas quantidades de outros óxidos que, para a casca cerâmica, estão presentes nas matérias-primas e/ou são resultantes do processamento térmico aplicado ao material (metal fundido).

Tabela 3: Composição química da casca cerâmica e do caulim.

Óxidos Constituintes	Resíduo (casca cerâmica)	Caulim
	(% massa)	
Al ₂ O ₃	53,3	39,9
ZrO ₂	5,4	-
SiO ₂	36,2	50,1
TiO ₂	1,4	-
Fe ₂ O ₃	1,7	0,5
K ₂ O	0,9	0,9
P ₂ O ₅	0,1	0,1
Na ₂ O	0,4	-
CaO	0,1	-
MnO	0,1	-
HfO ₂	0,1	-
Y ₂ O ₃	0,1	-
Cr ₂ O ₃	<0,1	-
MgO	-	0,2
Perda ao fogo	0,1	8,3
Total	100%	100%

O resíduo, conforme DRX da Figura 15 é constituído majoritariamente de mulita (JCPDS; 01-079-1454), mas também de silicato de zircônio (JCPDS; 01-084-1560) e de cristobalita (JCPDS; 01-082-0512). A mulita constitui o principal produto deste resíduo, devido as suas características como alto ponto de fusão, resistência à altas temperaturas e boa estabilidade térmica e química (RONCARI *et al.*, 2000). Além disso, esta é uma fase cristalina extremamente importante e de difícil síntese.

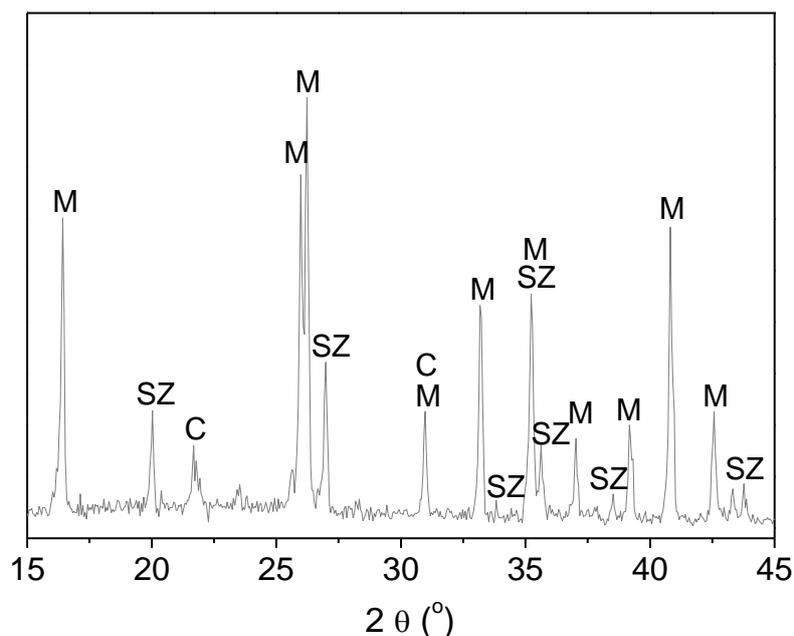


Figura 15. Difratograma de raios X (DRX) do resíduo (casca cerâmica) no estado de fornecimento. M: Mulita, SZ: Silicato de zircônio, C: Cristobalita.

4.2 Caracterização das suspensões cerâmicas

A Figura 16 mostra a variação do potencial zeta do resíduo e do resíduo com caulim, em função do pH. Para cada ensaio, o ponto isoelétrico está localizado em pH igual a 2,4 (resíduo+caulim) e pH 3 (resíduo). O ponto isoelétrico (PIE) da partícula é determinado como sendo o valor de pH para o qual o potencial zeta é zero, indicando que as forças eletrostáticas entre as partículas neste ponto passam a ser insignificantes, ou seja, a partícula não se movimenta sob a ação do campo elétrico. Além disso, as suspensões exibem valores de potencial zeta negativos para valores de pH maiores que 2,1, o que indica uma carga superficial negativa. O valor máximo de potencial zeta, em torno de aproximadamente -70 mV (resíduo+caulim), foi alcançado em pH igual 10. O mínimo valor de potencial zeta necessário para produzir suspensões estáveis é de 25 mV (RODRIGUES NETO e MORENO, 2007). Destaca-se também que a adição de caulim aumenta a estabilidade da suspensão. Rodrigues Neto e Moreno (2007), mostraram resultados de potencial zeta para o caulim, cujos valores situaram-se entre -35 e -55 mV (aproximadamente) em pHs básicos (pH 8 e 10, respectivamente).

As suspensões preparadas apresentaram valores de pH 8,0 para o resíduo e de 7,5 para o resíduo com caulim.

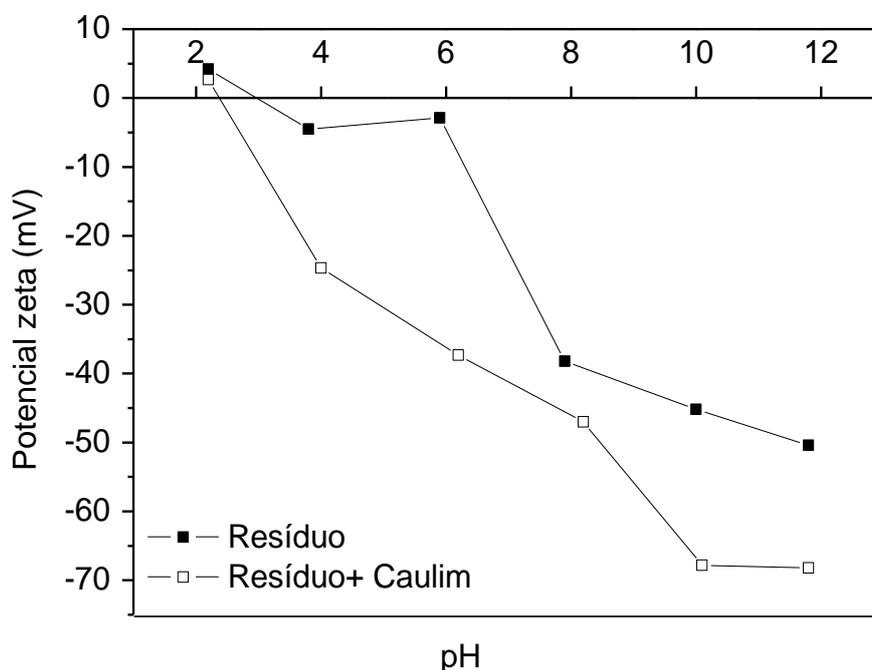


Figura 16. Variação do potencial zeta para o resíduo e resíduo com caulim em função do pH.

O comportamento reológico de suspensões de pó cerâmico contendo 40, 50, 60 e 70% em massa (13, 16, 19 e 23% em volume), de resíduo sem adição de dispersante e ligante é mostrado na Figura 17. A viscosidade das suspensões contendo 40 a 60% de resíduo é muito baixa, sendo desta maneira, inadequadas para a impregnação. Os resultados permitem verificar que a concentração máxima de resíduo para o sistema reológico utilizado foi alcançado com 70% em massa (~23% em volume, com $\rho_{\text{resíduo}}$ de 3,07 g/cm³) e a suspensão resultante apresentou comportamento dependente do tempo (tixotropia).

Na Figura 18 as suspensões preparadas com 70% em massa de resíduo, mostram uma redução na resistência ao fluxo com adição de diferentes teores de dispersante. Entretanto, a viscosidade ficou praticamente igual para todas as suspensões nas quais o dispersante Darvan foi adicionado. Este dispersante foi utilizado a fim de auxiliar na estabilização da suspensão, evitando a formação de aglomerados de pó.

Mesmo com a diminuição na viscosidade das suspensões preparadas com dispersante, não foi possível aumentar o teor de resíduo nas mesmas.

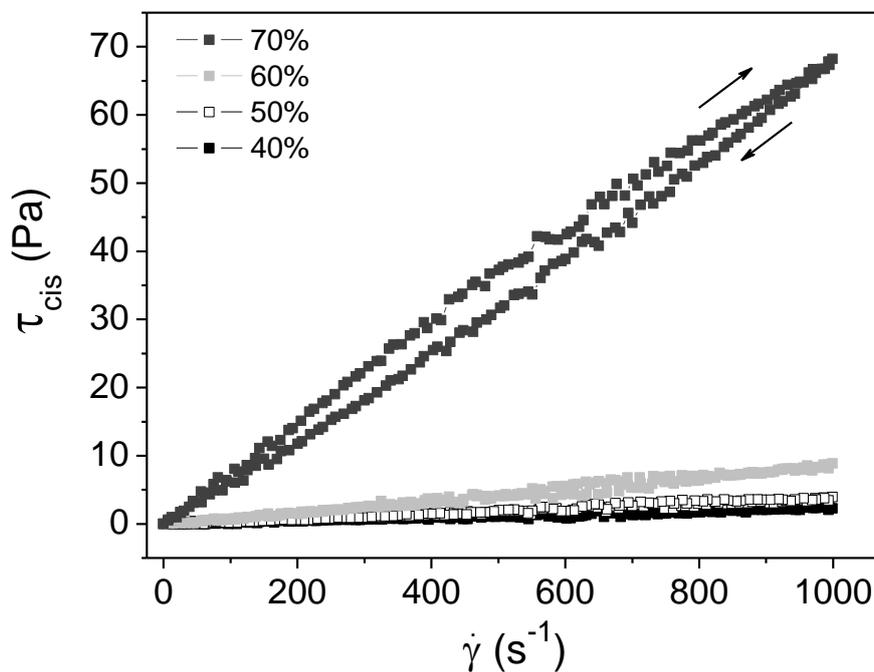


Figura 17. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para diferentes concentrações em massa de resíduo.

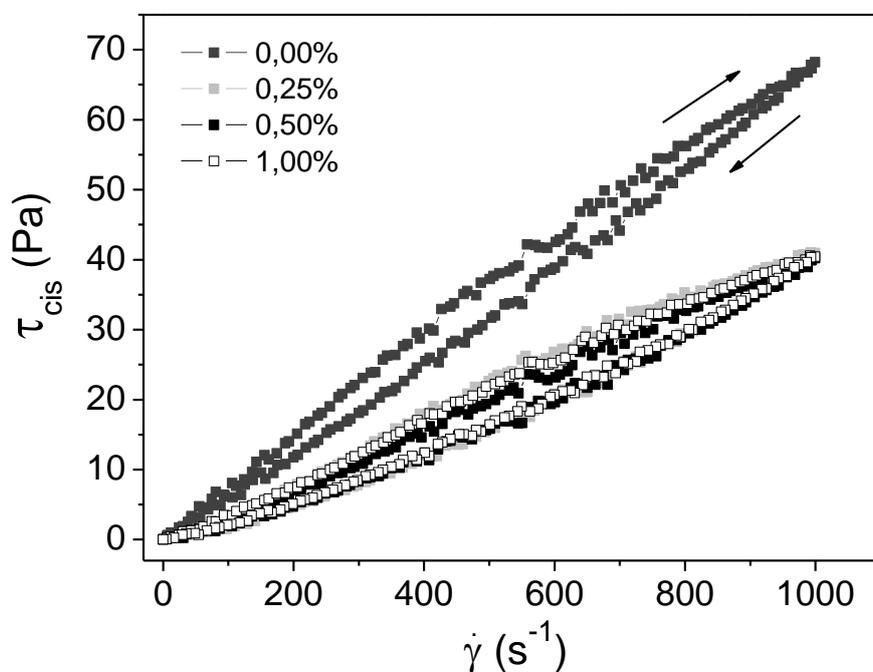


Figura 18. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento, para suspensões com 70% em massa de resíduo com diferentes concentrações de dispersante.

Com o aumento da concentração do caulim (Figura 19), ocorre um aumento significativo da viscosidade das suspensões, nas quais as partículas são forçadas a ficarem cada vez mais próximas umas das outras, gerando um maior nível de desordem e colisões, o que favorece a interação entre elas e aumenta a viscosidade da suspensão, caracterizando o comportamento dilatante verificado (DINGER, 2002 e GONÇALVES, 2003). É importante ressaltar que, conforme as medidas de potencial zeta, a adição de caulim aumenta a estabilidade das suspensões.

Segundo Sousa (2007), quando a viscosidade da suspensão é muito baixa, o recobrimento dos filamentos poliméricos não se dá de maneira homogênea, resultando em materiais frágeis e também no colapso do material durante a sinterização. Desta forma, apesar da instabilidade verificada na suspensão contendo 10% de caulim, esta apresentou maior viscosidade, sendo adotada para a impregnação da esponja polimérica.

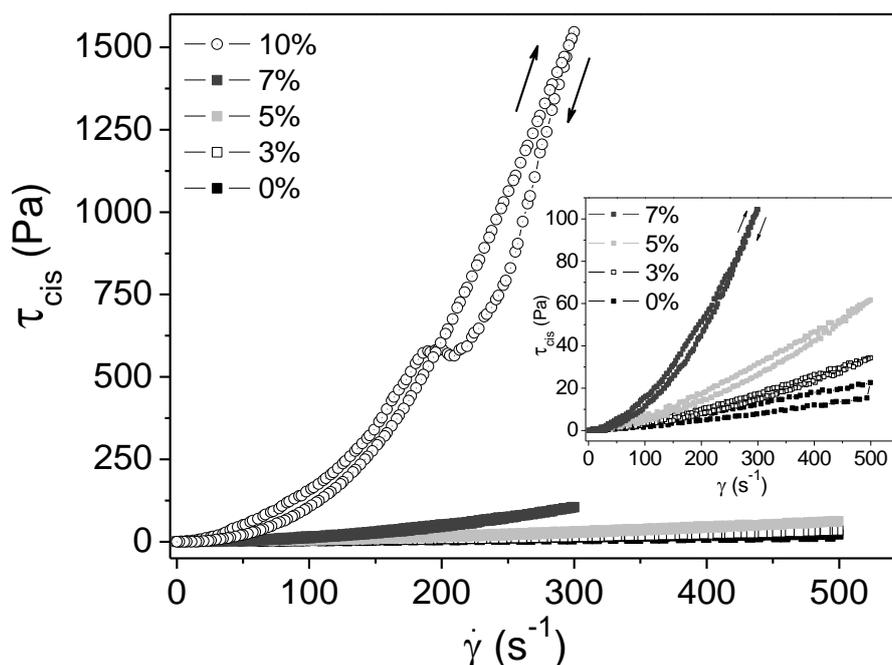


Figura 19. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para diferentes percentuais de caulim preparadas com 70% de resíduo.

Com o objetivo de verificar a melhor concentração de dispersante para a condição de sólidos estabelecida (70% de resíduo e 10% de caulim), suspensões contendo 80% de sólidos e diferentes percentuais de dispersante

foram caracterizadas (Figura 20). Estas suspensões apresentaram comportamento dilatante, característico de suspensões altamente concentradas, isto é, com aumento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Esse comportamento ocorre em sistemas reológicos onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si. A baixa quantidade de água existente em suspensões com elevados teores de sólidos torna a concentração de dispersante em solução elevada, aumentando a viscosidade da fase líquida, e conseqüentemente da suspensão (ORTEGA *et al.*, 1997).

É possível perceber que a viscosidade da suspensão é relativamente inferior para 0,5% de dispersante adicionado. Para adições de dispersante diferentes de 0,5%, no intervalo de adição estudado, a viscosidade foi maior. Destaca-se que o uso de dispersantes em excesso pode favorecer a formação de aglomerados com aumento da viscosidade e interação das partículas quando o comprimento da molécula do aditivo torna-se maior ou similar à distância entre elas (SANTOS, 2010). Este fenômeno também pode auxiliar na interpretação dos comportamentos reológicos observados.

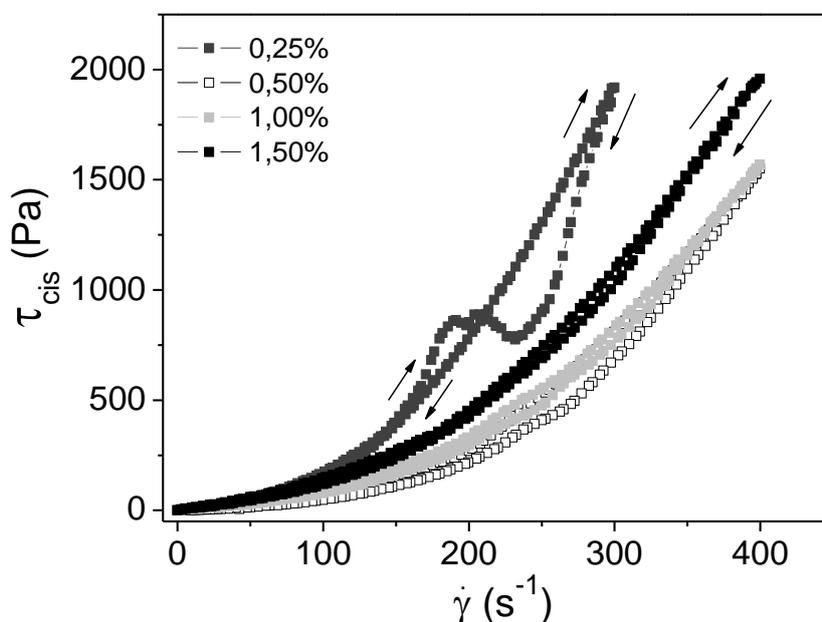


Figura 20. Tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento para suspensões preparadas com 70% de resíduo e 10% de caulim, com diferentes teores de dispersante.

Durante impregnação, a suspensão preparada com 1,5% do dispersante Darvan foi a que apresentou a melhor capacidade de recobrimento e fixação na esponja polimérica. Foi observado também, que as suspensões preparadas com 1,5% de dispersante, que atuou como ligante, mantiveram-se estáveis por tempos mais longos sem sedimentação visível de partículas.

4.3 Caracterização dos compactos de pó

Com base no diagrama ternário do sistema Z-S-A (Figura 11), foi definida uma faixa de temperatura (1500-1650°C) para estudar o comportamento durante sinterização da formulação preparada, já que as fases formadas nesta faixa de temperatura possuem propriedades tipicamente refratárias. A composição FC pertence ao triângulo ZS-S-A₃S₂, no qual o amolecimento começa por volta de 1550°C, no campo preliminar da fase A₃S₂ (mulita, Al₆Si₂O₁₃).

As Figuras 21 (a) e (b) mostram, respectivamente, dados de retração térmica diametral ($\Delta D/D_0$) e de densidade relativa (ρ_{rel}) em função da temperatura de queima de compactos de pós da composição FC. A partir da observação da Figura 21 (a) é possível perceber que a retração, para amostras tratadas por 1 h, permanece praticamente constante (variação de $\pm 1\%$) no intervalo de temperatura compreendido entre 1550 e 1650°C. No entanto, entre 1550 e 1600°C, as amostras tratadas por 2 h, alcançaram valores de retração superiores aos das amostras tratadas por 1 h. Comportamento análogo pode ser observado com relação às curvas de densidade relativa em função da temperatura (Figura 21 (b)).

Os melhores resultados foram observados para as amostras sinterizadas a 1550°C/2h. Esta condição observada nos compactos de pó foi determinante para a escolha da temperatura de sinterização das espumas cerâmicas, a qual será discutida posteriormente.

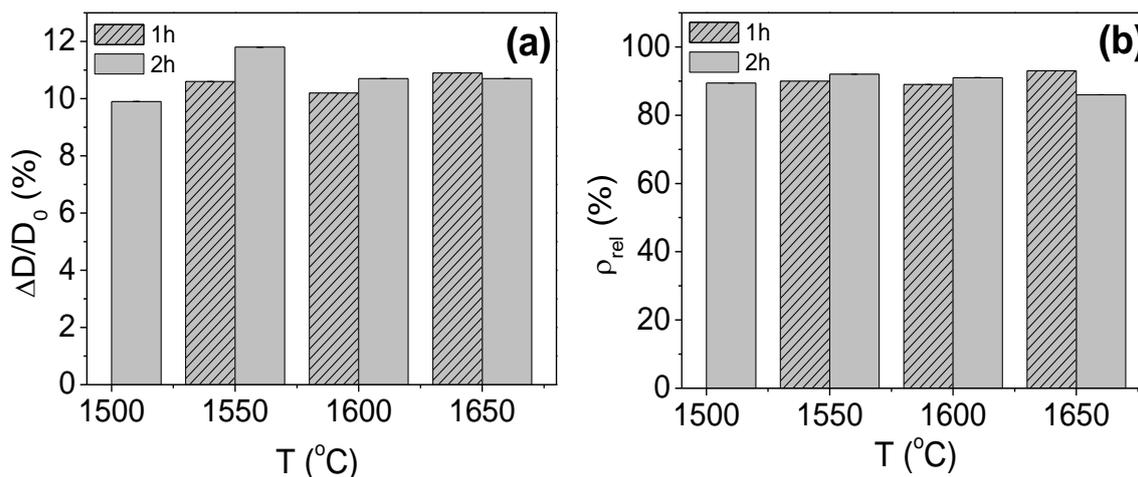


Figura 21. (a) Retração térmica diametral e (b) densidade relativa em função da temperatura de sinterização de amostras da composição (FC) queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h.

O coeficiente de expansão térmica linear da amostra de composição CF sinterizada a 1550°C por 2h, foi de $4,48 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (20-1400°C). Este valor encontra-se muito próximo ao observado para a mulita (fase predominante na composição FC), que para Schneider *et al.* (2008), é de $4,50 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (20-1400°C). Para a aplicação como filtro para fundição de metais, a temperaturas elevadas, é importante que o coeficiente de expansão térmica seja baixo como o verificado.

As Figuras 22 e 23 mostram difratogramas de raios x de amostras da composição formulada (FC) queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h. As amostras apresentaram, além das fases cristalinas identificadas no resíduo, aluminato de zircônio (JCPDS; 01-084-1560) e tridimita (JCPDS; 00-003-0227). A presença da tridimita pode estar associada à transição da cristobalita formada a temperaturas mais baixas.

Destaca-se que, associada à transformação da caulinita, composto majoritário do caulim, está a formação de mulita (caulinita → meta-caulinita → mulita). Da mesma forma, pode-se atribuir o surgimento do aluminato de zircônio a uma maior disponibilidade de alumina proveniente do caulim.

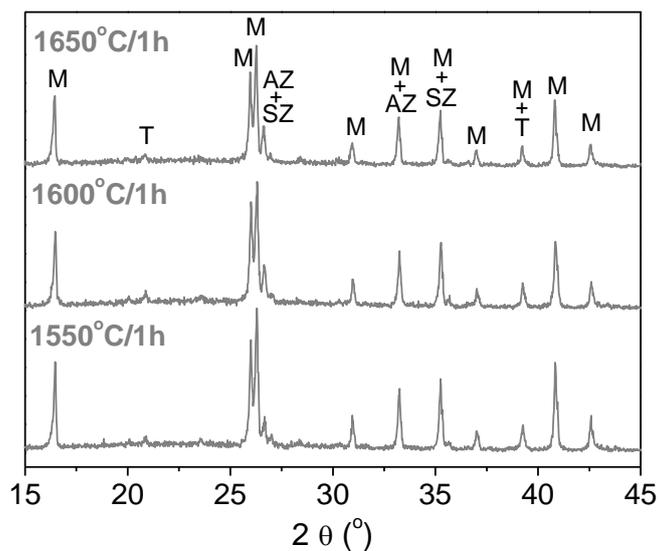


Figura 22. Difratogramas de raios X de amostras da composição FC queimadas em diferentes temperaturas por 1 hora. M: Mulita, AZ: Aluminato de zircônio, SZ: Silicato de zircônio, T: Tridimita.

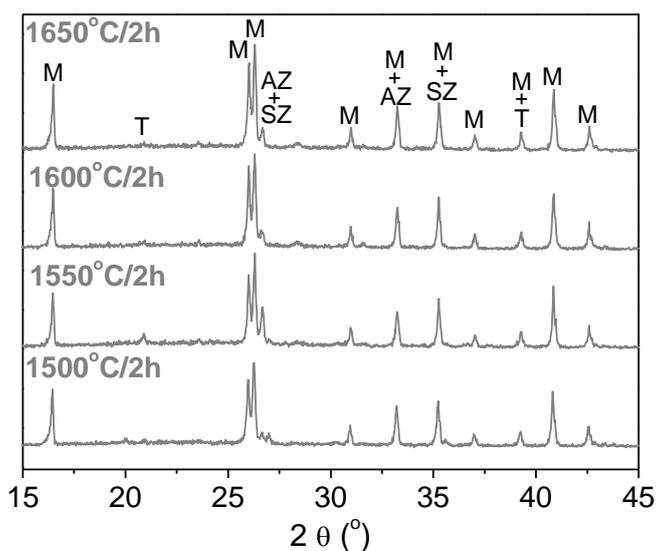


Figura 23. Difratogramas de raios X de amostras da composição FC queimadas a diferentes temperaturas por 2 horas. M: Mulita, AZ: Aluminato de zircônio, SZ: Silicato de zircônio, T: Tridimita.

4.4 Caracterização da espuma cerâmica

A densidade relativa da espuma cerâmica sinterizada a 1550°C/2h foi calculada, bem como a retração térmica linear e porosidade (Tabela 4).

Tabela 4. Densidades e retração linear referentes à espuma cerâmica sinterizada a 1550°C/2h.

Espuma Cerâmica (Composição FC)			
$\rho_{\text{real pó}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{relativa}} \text{ (\%)}$	$\Delta L/L_0 \text{ (\%)}$	Porosidade (%)
3,07	19	11,6	81

As Figuras 24 (a) e (b) mostram, respectivamente, fotografias digitais referentes à espuma polimérica utilizada e da espuma cerâmica sinterizada a 1550°C por 2 h, evidenciando a estrutura de poros. Medidas da densidade linear de poros revelaram que a esponja polimérica comercial (Figura 24 (a)) tem, em média, $9,8 \pm 0,9$ ppi e a espuma cerâmica produzida (Figura 24 (b)) tem, em média, $9,5 \pm 1,1$ ppi. É possível observar também que a espuma cerâmica obtida foi muito bem reproduzida. A densidade linear de poros, ligeiramente menor (-0,3 ppi), está relacionada à retração volumétrica do filtro após processo de queima que normalmente acontece.

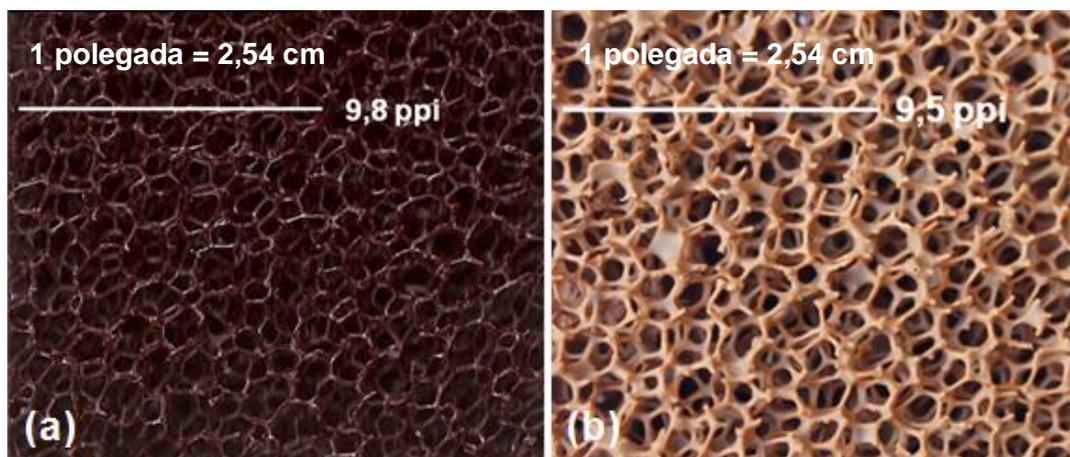


Figura 24: (a) Fotografias digitais referentes à esponja polimérica e (b) espuma cerâmica sinterizada a 1550°C/2 h.

O histograma da Figura 25 mostra que as amostras da espuma cerâmica apresentam diferentes tamanhos de poros. O perfil de variação do tamanho de poros se comporta como uma distribuição bimodal, o que significa que não existe um tamanho único de poro. Entretanto, resultados verificados mostraram uma maior ocorrência de poros com tamanhos compreendidos no intervalo entre 1,5-2,5 mm e 3,0-4,0 mm. Este dado permite a reprodutibilidade desta espuma, já que 80% dos poros encontram-se nas faixas citadas.

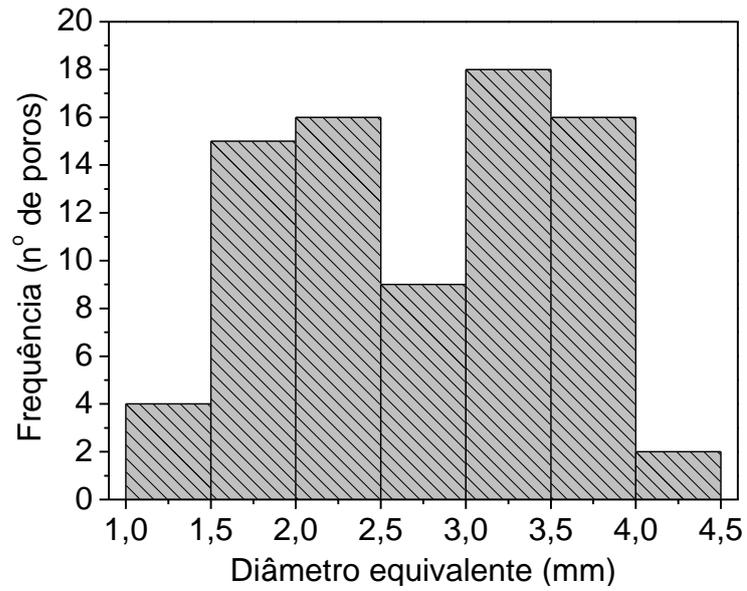


Figura 25: Histograma referente à distribuição de tamanho de poros da espuma cerâmica queimada a 1550°C/2h.

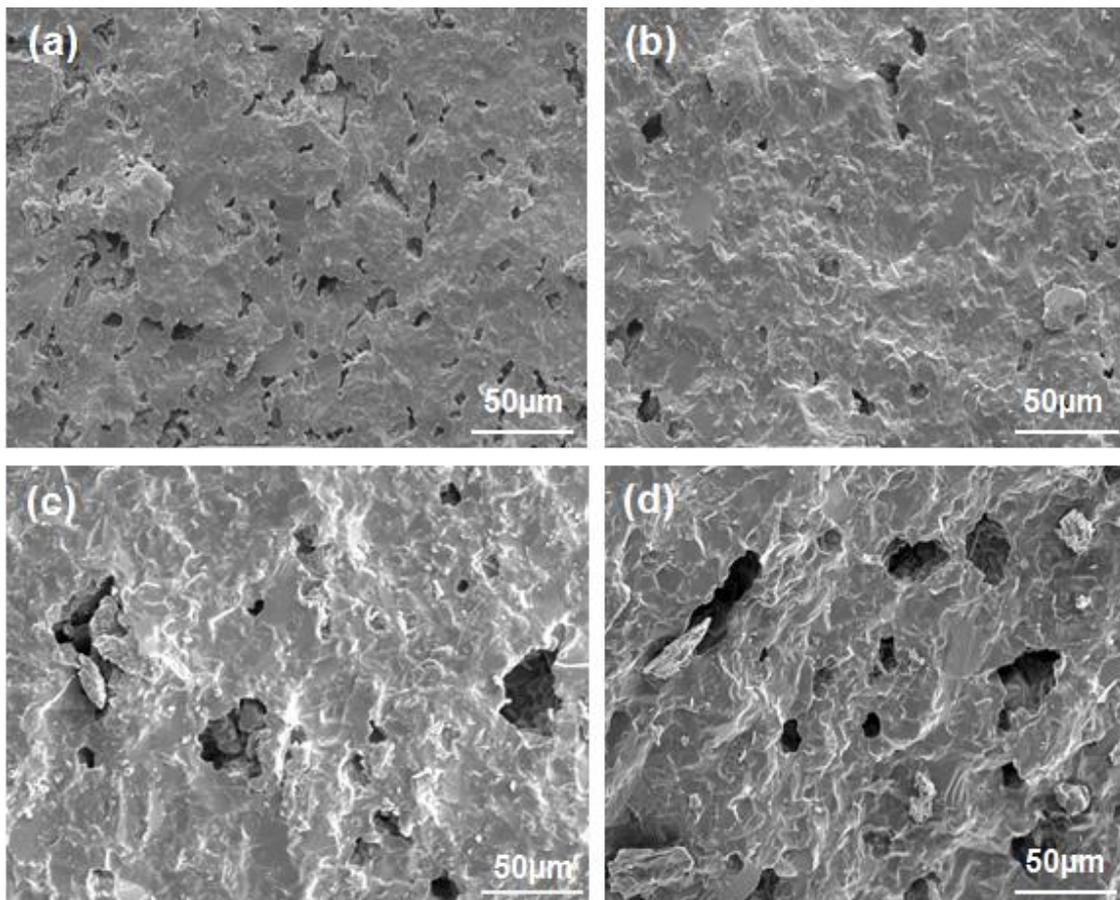


Figura 26. Micrografias (MEV) dos filamentos das espumas cerâmicas queimadas a: (a) 1500, (b) 1550, (c) 1600 e (d) 1650°C/2h.

Na Figura 26, são apresentadas as imagens que representam os filamentos (arestas) das espumas queimadas em diferentes temperaturas por 2 h. Nota-se que quanto mais poros e/ou maiores, maior também é a possibilidade de formação de defeitos e trincas. Em $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ a densidade de poros é menor e os poros apresentam dimensões menores, o que pode resultar em espumas cerâmicas com maiores valores de resistência mecânica.

As Figuras 27 (a) e (b), mostram as microestruturas da espuma sinterizada a $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. É possível observar, a partir da análise das micrografias, a presença de defeitos e fissuras inerentes ao processo da réplica. Estes defeitos são provenientes da etapa de queima, devido a degradação do polímero, e/ou da fase de impregnação já que a suspensão pode ter sido depositada em maior ou menor quantidade nos filamentos. Além disso, nota-se algumas fissuras longitudinais ao longo dos filamentos.

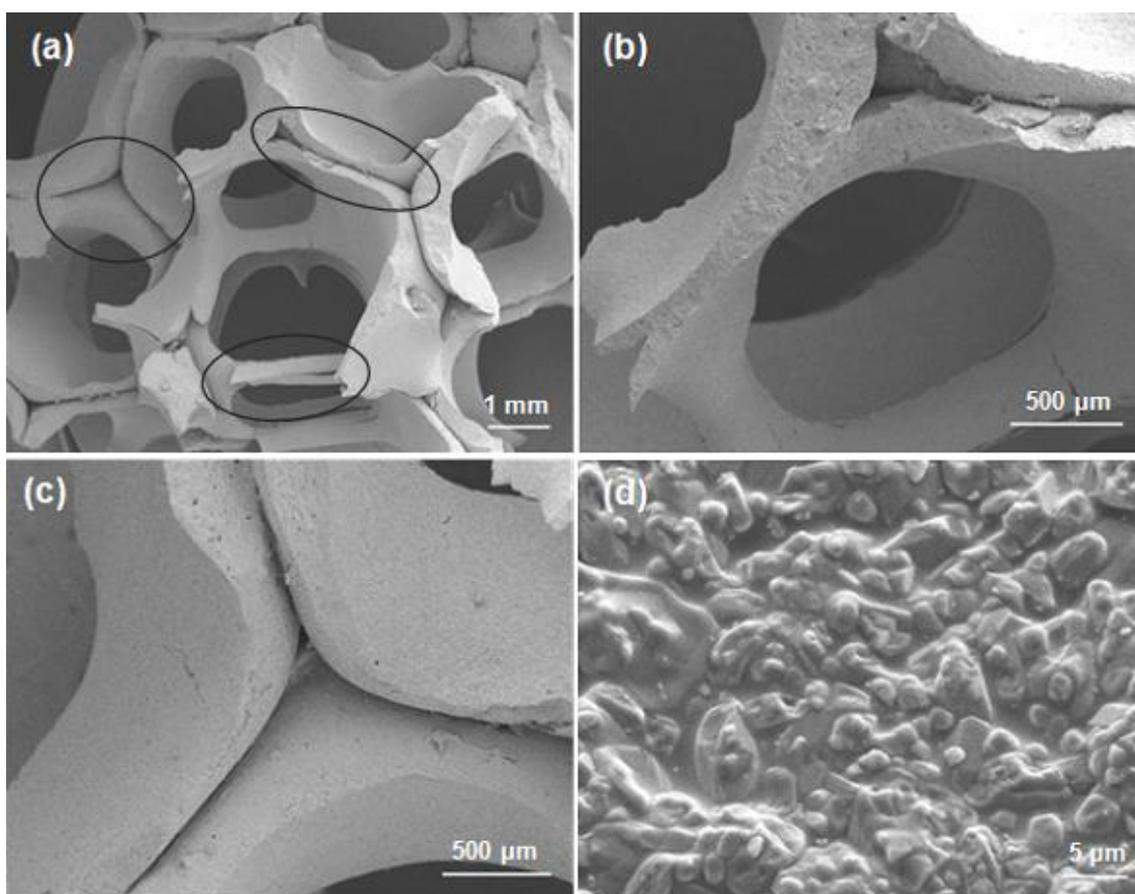


Figura 27. Micrografias (MEV) de espuma cerâmica queimada a $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Micrografias (a), (b) e (c) mostram detalhes das paredes externas (cavidade) dos poros e a (d) o material da parede dos poros.

A Figura 27 (c) apresenta uma imagem típica que está relacionada com o método de processamento da réplica polimérica, conhecido por vazio triangular (triangular void), na região central do filamento polimérico que foi pirolisado (D'ANGELO, 2012). Na figura 27 (d), pode-se observar que a parede da espuma atingiu um elevado grau de densificação já que não é possível observar, pelo menos nesta escala de aumento, a presença de poros.

Sabe-se que a resistência mecânica das espumas cerâmicas é modificada pela quantidade de defeitos, já que, após a eliminação da esponja de poliuretano, um vazio interno é formado. Neste contexto, a partir da Figura 28, observa-se que os valores de resistência à compressão diminuem com temperaturas de sinterização diferentes de 1550°C/2h, ficando claro que os melhores resultados aconteceram nesta condição de tratamento térmico, com valor máximo encontrado de 1,4 MPa.

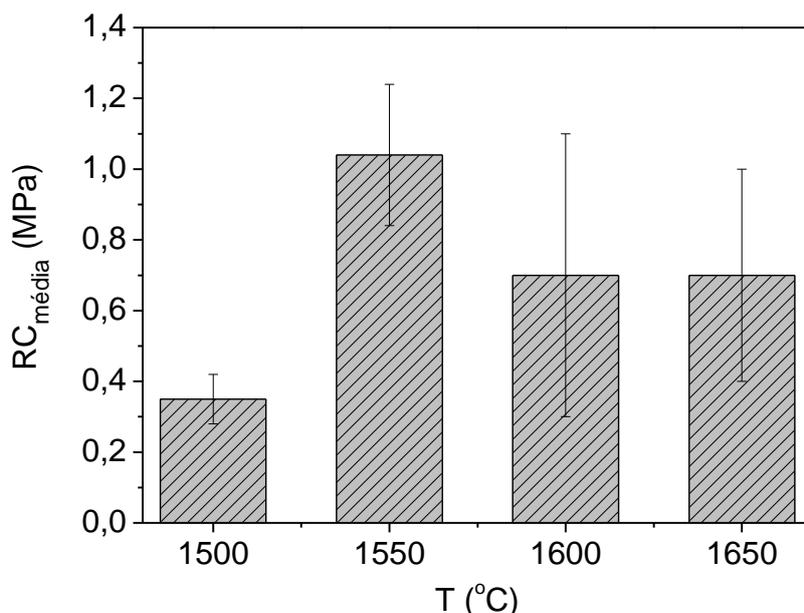


Figura 28. Resistência à compressão de espumas sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas.

Destaca-se que nesta temperatura (1550°C) os valores de retração térmica diametral dos compactos de pó foram superiores, bem como os de densidade relativa. Além disso, é importante citar que, a 1500°C/2h, o material não encontra-se totalmente densificado, por isso sua baixa resistência mecânica. Entretanto, quando a temperatura de sinterização passa de

1550°C/2h, para 1600°C/2h e 1650°C/2h, uma diminuição na resistência mecânica é observada, cujo comportamento pode estar relacionado com o aumento da porosidade das espumas e dos filamentos da mesma.

A resistência mecânica está diretamente relacionada com a densidade relativa da espuma produzida (Figura 29), ou seja, com o aumento da densificação dos filamentos da espuma, a resistência à compressão também aumenta. Esta relação pode ser verificada de forma oposta quando comparada com a porosidade da espuma cerâmica, onde, a medida que esta aumenta, diminui a resistência à compressão (conforme Figura 29, espuma 1: 84,6%, espuma 2: 83,4%, espuma 3: 81% e espuma 4: 83% de porosidade).

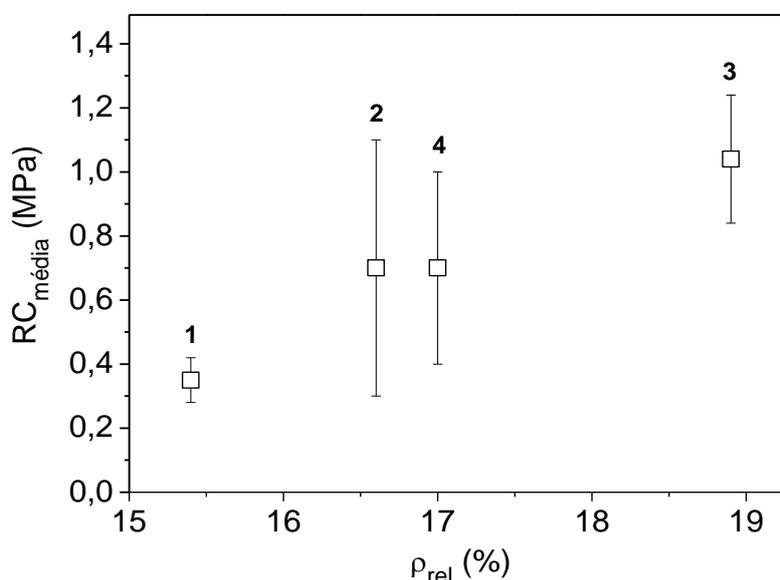


Figura 29. Resistência à compressão de espumas sinterizadas a diferentes temperaturas em função da densidade relativa. (espuma 1: 1500°C/2h, espuma 2: 1600°C/2h, espuma 3: 1550°C/2h e espuma 4: 1650°C/2h).

Com relação ao comportamento mecânico dos filtros submetidos a choques térmicos (Figura 30), pode-se observar uma redução na resistência à compressão com relação aos mesmos filtros não submetidos a choques térmicos. Este fato pode estar relacionado com as trincas e fissuras verificadas, que podem ter se prolongado pela extensão dos filamentos das espumas com o choque térmico aplicado, somando-se a outros defeitos pré-existentes e causando maior fragilidade às espumas testadas.

Quando um corpo é aquecido ou resfriado, as tensões térmicas podem ser estabelecidas como resultado de gradientes de temperatura ao longo de um corpo, causados frequentemente por um rápido aquecimento ou resfriamento, onde a mudança de temperatura na parte exterior acontece mais rapidamente do que no interior. Para a espuma cerâmica resfriada ao ar, o choque térmico é maior na parte externa, que está em contato direto com o ar, enquanto o interior é resfriado mais lentamente. Esta diferença de temperatura de resfriamento entre a parte externa e interna pode ser responsável pelo aumento na quantidade de defeitos causados, diminuindo a resistência à compressão das espumas cerâmicas submetidas ao choque térmico. No choque térmico em água, a diferença de temperatura entre a parte externa e interna do material é menor o que resulta em menores tensões residuais e assim maiores resistências à compressão que as amostras resfriadas ao ar.

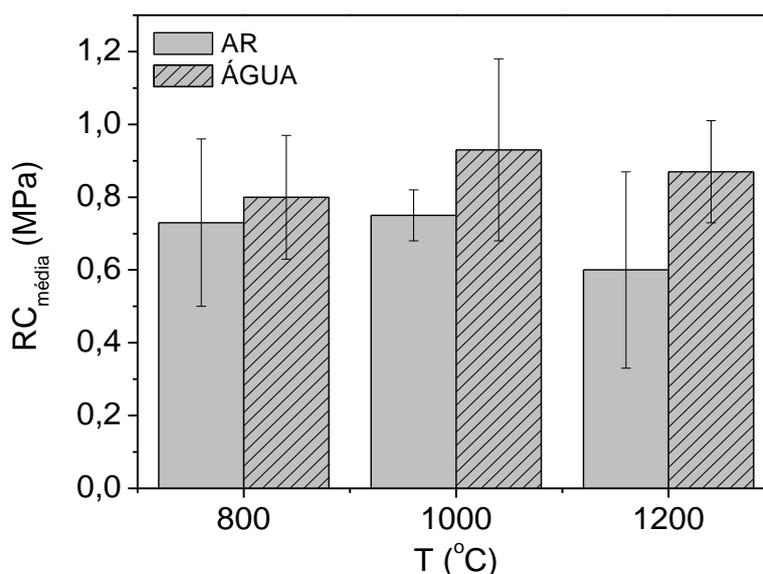


Figura 30: Resistência à compressão de espumas sinterizadas a 1550°C/2h e submetidas a choque térmico em ar e água a partir de diferentes temperaturas.

4.5 Aplicação industrial

A Tabela 5 mostra dados referentes ao comportamento fluidodinâmico de filtro cerâmico produzido em laboratório (neste trabalho) em confronto com filtro comercial de carbeto de silício (SiC) utilizados para a filtração de ferro fundido para a produção de peças metálicas em escala industrial.

Tabela 5. Capacidade de filtração de filtro comercial de SiC e filtro FC.

Tipo de filtro	Tempo (s)	Peso do conjunto (kg) - ferro fundido cinzento	Capacidade de filtração(kg/s)
Filtro Comercial	6,1	13,05	2,1
Filtro FC	7,4		1,7

Tempo (s): Significa o tempo para preenchimento do molde com o metal líquido; Peso do conjunto (Kg): Significa o peso das peças, canais e massalotes após solidificação e desmoldagem.

A diminuição da capacidade de filtração (de 2,1 para 1,7 kg/s) foi um ponto positivo observado, já que, conforme mostra a Figura 31, as peças obtidas apresentaram um melhor acabamento superficial e maior brilho provavelmente devido a maior retenção de inclusões e/ou a diminuição da turbulência com que o metal fundido chegou ao molde, evitando formação de bolhas e arraste de impurezas. Esta qualidade no acabamento das peças pode evitar processos posteriores como o de tratamento e limpeza das peças.

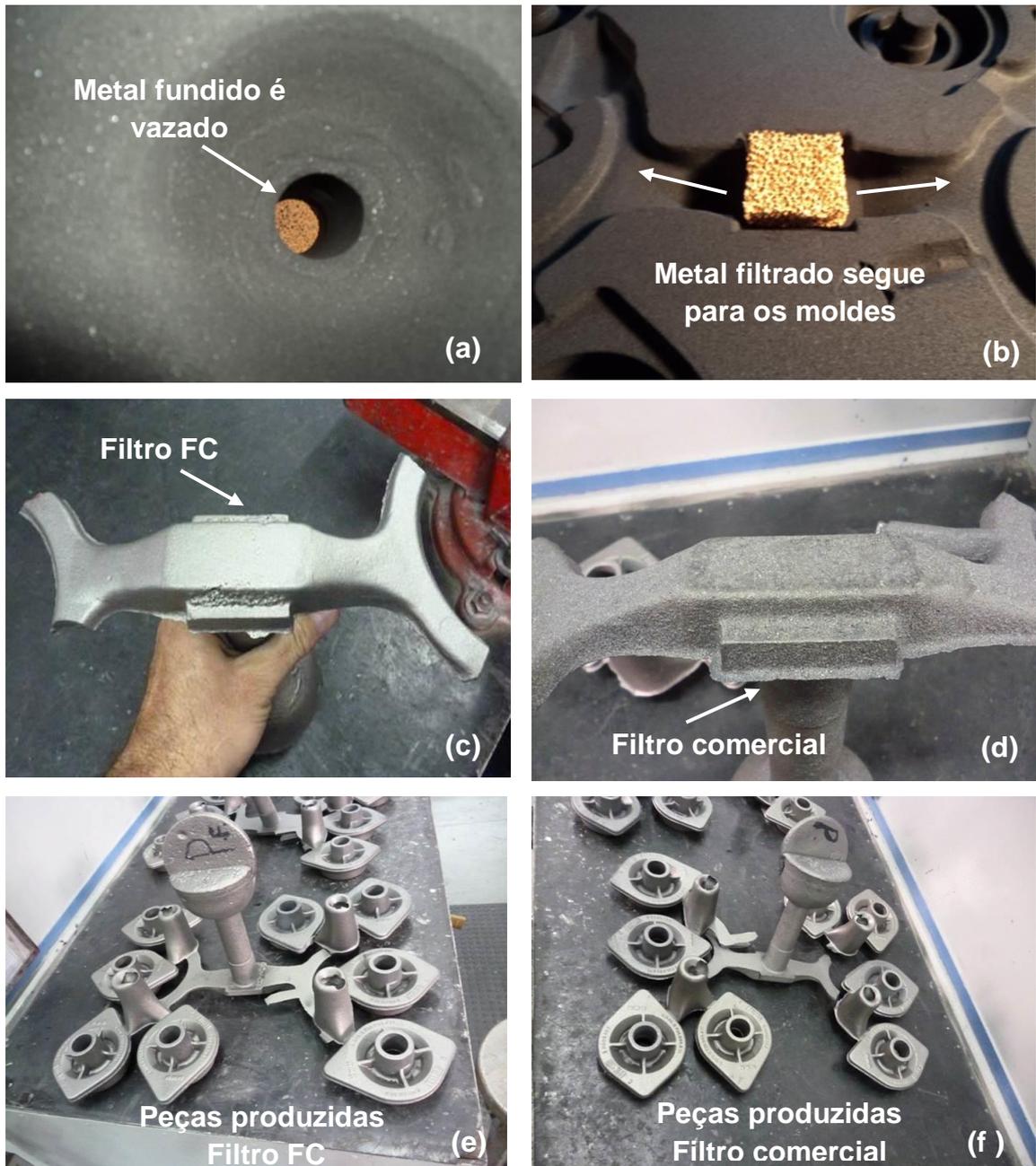


Figura 31: Fotografias mostrando etapas de fabricação de peças em ferro fundido em molde de areia verde com a utilização do filtro FC produzido neste trabalho e filtro de SiC comercial. (a) e (b) Filtro FC no molde, (c) Metal solidificado com filtro FC e (d) Metal solidificado com filtro comercial, (e) Peças produzidas a partir do filtro FC e (f) Peças produzidas a partir do filtro comercial.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram a possibilidade de produção de filtros cerâmicos para metais fundidos, a partir de um resíduo industrial (casca cerâmica). O resíduo utilizado neste trabalho não apresenta riscos ambientais e a saúde, já que foi classificado como não perigoso em ensaios de lixiviação. A análise química apresentou uma composição predominante de alumina e sílica e pouco significativa de zircônia, enquanto a difratometria de raios x mostrou como fase predominante a mulita, imprescindível para a escolha deste resíduo para produção de espumas cerâmicas, já que esta é uma fase cristalina de alta refratariedade e com propriedades termomecânicas relevantes.

O método da réplica polimérica, empregado para obtenção das espumas cerâmicas, apresentou-se eficiente quando utilizada a suspensão otimizada, exibindo total recobrimento dos filamentos da esponja polimérica utilizada como modelo. O caulim utilizado como agente suspensor e mineralizador na suspensão auxiliou na sua estabilização e colaborou com a fixação da mesma na esponja, acelerando também o processo de secagem, fato este imprescindível considerando a natureza dilatante da suspensão.

As esponjas poliméricas (~ 10 ppi) impregnadas com a suspensão otimizada foram queimadas com sucesso a 1550°C/2h, apresentando poucos poros em seus filamentos e com falhas inerentes ao processo da réplica, como trincas e fissuras. Estas características não prejudicaram de forma relevante a resistência à compressão, que apresentou bom resultado (~1 MPa) para uso como filtro. Entretanto, o choque térmico afetou levemente esta condição, reduzindo a resistência mecânica. As espumas demonstraram ser reproduzíveis, com tamanhos de poros variando entre 1,5-2,5 e 3,0-4,0 mm.

Por fim, a aplicação industrial do filtro desenvolvido, apresentou ótimos resultados, com uma diminuição na capacidade de filtragem (de 2,1 para 1,7 kg/s) que contribuiu para a qualidade do produto final. Sendo assim, o filtro FC produzido se apresentou eficiente na remoção de inclusões não metálicas do metal fundido, produzindo peças com qualidade igual ou superior as produzidas com filtros comerciais e viabilizando o uso da casca cerâmica como matéria-prima para sua produção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Reduzir o tamanho de partícula do pó cerâmico da casca cerâmica (resíduo), bem como avaliar a utilização de outros aditivos, a fim de otimizar a suspensão cerâmica;
- Utilizar outro template orgânico/natural, com o objetivo de reduzir as emissões atmosféricas e o impacto ambiental causado por esponjas poliméricas;
- Avaliar a possibilidade de realizar a sinterização do filtro in loco, durante sua aplicação, reduzindo consideravelmente a energia gasta neste processo.

REFERÊNCIAS

ARGUELLO, V.M. obtenção e caracterização de espumas cerâmicas de alumina para uso como queimadores radiantes. 2009. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

_____. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

ASTM C-133-97. Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, Reapproved 2008.

ATWOOD, R.C., LEE, P.D. e CURTIS, R.V. Modeling the surface contamination of dental titanium investment casting. *Dental Materials*, v.21, p. 178-186, 2005.

BARBOSA, L.B., JESUS, L.M. de, MATOS, S.J. e MACEDO, Z.S. Produção de espuma cerâmica com baixo impacto ambiental para aplicação em petróleo. *Scientia Plena*, v. 6, n.10, 2010.

BERNARDIN, A.M., SILVA, M.J da. e RIELLA, H.G. Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. *Materials Science and Engineering*, v. 437, p. 222–225, 2006.

BIASETTO, L. Functional ceramic foams from preceramic polymers. 2005. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais). Universidade de Padova, Itália.

BINCZYK, F., SLEZIONA, P. E GRADÓN, P. Ceramic filters for bulk inoculation of nickel alloy castings. *Archives of foundry engineering*, v. 11, special issue 3, P. 29–32, 2011.

BINNER, J. Ceramic Foams. In: SCHEFFLER, M. e COLOMBO, P. Cellular Ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Weinheim: Wiley-VCH, p. 33, 2005.

BOTELLA, R.M. Reología de suspensiones cerâmicas. Biblioteca de Ciências, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Lei que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

CAMPOS, L.A. cinética de cristalização de mulita pelo método de avrami, utilizando nucleação controlada. Dissertação de Mestrado. 2002. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, São Paulo.

CASAGRANDE, M. C., SARTOR, M. N., GOMES, DELLA, V. P., HOTZA, D. e OLIVEIRA, A. P. N. de. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. Cerâmica Industrial, v. 13 (1/2) Janeiro/Abril, 2008.

CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/artigos.php>. Agora é Lei: Novos desafios para poder público, empresas, catadores e população. Acesso em: 25 de março de 2013.

COLOMBO, P., Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. Philosophical Transactions of The Royal Society A, v. 364, p. 109-124, 2006.

D'ANGELO, C., ORTONA, A. e COLOMBO, P. Finite element analysis of reticulated ceramics under compression. Acta Materialia, v. 60, 2012.

DINGER, D.R. Rheology for ceramists. Clemson, 213 p., 2002.

FILHO, N.T. de A., DANTAS, C.P., LEAL, A.F., BARBOSA, N.P., SILVA, C.G. e ALEXANDRE, M.V. Resistência mecânica de compósitos cimentícios leves utilizando resíduos industriais e fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, n.8, p.894–902, 2012.

FRANCIS, A. A. e RAHMAN ABDEL, K. Formation of Cellular-Structure Material from Automotive Glass Waste and Sawdust. *Materials and Manufacturing* , v. 28, p. 616-620, 2013.

GIBSON, L.J. e ASHBY, M.F. *Cellular solids: Structure and properties*. Cambridge University Press, 2nd ed., 1997.

GOMEZ, S.Y.; ALVAREZ, O.A.; ESCOBAR, J.A.; NETO, J.B.R.; RAMBO, C.R. e HOTZA, D. Relationship between rheological behaviour and final structure of Al₂O₃ and YSZ foams produced by replica. *Advances in Materials Science and Engineering* v.2012, 9 p., 2012.

GONÇALVES, P.L. Influência do caulim nas características reológicas de esmaltes cerâmicos. 2003. Dissertação de Mestrado (Tecnologia Nuclear – Materiais), IPEN, São Paulo.

INNOCENTINI, M.D. de M., SEPULVEDA, P. e ORTEGA, F. dos S. Permeability, 2005. In: SCHEFFLER, M. e COLOMBO, P. *Cellular Ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 596 – 597, 2005.

LANIK. Produtos, filtração de aço. Disponível em: <http://www.lanik.eu/filtrace-oceli/>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2013.

LEONARDO, I.M. e FREITAS, A.W. de. O mercado de fundição de precisão e as perspectivas para o setor. *Revista Abifa*, ed. 122, p. 82-89, julho, 2010. Disponível em: <http://pt.calameo.com/read/000150569a182e0b18acb>. Acesso em: 22 de junho 2012.

METALMUNDI. Microfusão por cera perdida, microfusão de metais. Disponível em: <http://www.metalmundi.com/si/site/2022>. Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 2010. Acesso em: 12 de janeiro de 2013.

MONTANARO, L., JORAND, Y., FANTOZZI, G. E NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, p. 1339-1350, 1998.

MORAES, G.G. de. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. 2010. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MORAES, G.G. de; RODRIGUES NETO, J.B.; HOTZA, D. e NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 143-148, 2012.

MOUAZER, R. MULLENS, S., THIJIS, I., LUYTEN, J. e BUEKENHOUDT, A. Silicon carbide foams by polyurethane replica technique. *Advanced Engineering Materials*, 7, nº12, 2005.

MULLENS, S., LUYTEN, J. e ZESCHKY, J. Characterization of Structure and Morphology. In: SCHEFFLER, M. e COLOMBO, P. *Cellular Ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, p.403, 2005.

OHJI, T. e FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, v. 7, n. 2, p.115-131, 2012.

OLSON, R.A. e MARTINS, L.C.B. Liquid Metal Filtration. In: SCHEFFLER, M. e COLOMBO, P. Cellular Ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Weinheim: Wiley-VCH, p.403, 2005.

ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; DE SOUZA, D.P.F. Artigo revisão: aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. Cerâmica, v. 43, n. 279, p. 5-10, 1997.

PICCININI, R.B., THIM, G.P. e BRUNELLI, D.D. Estudo de mulita por espectroscopia de luminescência. Anais do 12º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XII ENCITA. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos/SP, 2006.

PRABHAKARAN, K., MELKERI, A., GOKHALE, N.M. e SHARMA, S.C. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. Ceramics International, v. 33, p. 77-81, 2007.

RAUPP-PEREIRA, F. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas. 2006. Tese de Doutorado (Ciência em Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, Portugal.

RIBEIRO, J.L. Resíduos cerâmicos: gestão e valorização como agregados. Volume I, 2009. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Minas e Geo-Ambiente), Universidade do Porto, Portugal.

RODRIGUES NETO, J.B. e MORENO, R. Rheological behaviour of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams. Applied Clay Science, v. 37, p. 157-166, 2007.

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

RONCARI, E.; GALASSI, C. e BASSARELLO, C. Mullite suspensions for reticulate ceramic preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 12, p. 2993-2998, 2000.

RUDOLPH A., OLSON III e LUIZ C.B. MARTINS. Liquid Metal Filtration. In: SCHEFFLER, M; COLOMBO, P. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, p. 403-404.

SALVINI, V.R., PUPIM, A.M., INNOCENTINI, M.D.M E PANDOLFELLI, V.C. Otimização do processamento para a fabricação de filtros no sistema Al_2O_3 -SiC. *Cerâmica*, v. 47, (301), 2001.

SANTOS, P. de S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

SANTOS, S.C dos. *Processamento coloidal de componentes cerâmicos para queimadores de gás*. 2010. Dissertação de Mestrado (Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SCHEFFLER, M. e COLOMBO, P. *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Willey-VCH, Weinheim, 2005.

SCHNEIDER, H., SCHREUER, J. e HILDMANN, B. Structure and properties of mullite - A review. *Journal of the European Ceramic Society*, v.28, p. 329-344, 2008.

SOUSA, E. de. *Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema IZSA*. 2007. Tese de doutorado (Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUZA, F.B.M de. *Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia produzidas pelo método da réplica*. 2008. Dissertação de mestrado (Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

STUDART, A.R., GONZENBACH, U.T., TERVOORT, E. e GAUCKLER, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, p. 1771–1789, 2006.

TREMARIN, R.C., JUNIOR, J.A.S. e FERREIRA, R.F. influência da adição de aluminato de cobalto na lama de zirconita do processo de fundição de precisão na microestrutura e propriedades mecânicas do aço aisi 347. *Revista Destaques Acadêmicos*, ano 3, n.4, 2011.

ZIELINSKA, M., KUBIAK, K. e SIENIAWSKI, J. Surface modification, microstructure and mechanical properties of investment cast superalloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 35, issue 1, 2009.

ANEXO I

Trabalho submetido para publicação em periódico:

CARVALHO, A.C.; MORAES, G.G.; CESCNETO, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Development of ceramic refractory filters from alternative mineral source: rheological characterization. **Materials Science Forum**, 2013.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

CARVALHO, A.C.; MORAES, G.G.; CESCNETO, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Desenvolvimento de filtros cerâmicos refratários a partir de fonte alternativa mineral: caracterização reológica. In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2012, Joinville. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.

CARVALHO, A.C.; DAL BÓ FILHO, H., F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Valorização de resíduo cerâmico como fonte alternativa mineral na produção de filtros para fundição de metais. In: **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2013, Natal. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.

Trabalho aceito para apresentação em congresso:

CARVALHO, A.C.; DAL BÓ FILHO, H., F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Valorization of a solid waste as an alternative mineral source for the production of refractory filters . In: **European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes**, 2013, Sevilla, España.