

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Larrisea Nathiere Rangel de Moraes Santos**

**CERÂMICAS POROSAS OBTIDAS POR *FREEZE-CASTING* UTILIZANDO  
GELATINA COMO MODIFICADOR DE POROS**

Campina Grande – PB

2020

**Larrisea Nathiere Rangel De Moraes Santos**

**CERÂMICAS POROSAS OBTIDAS POR *FREEZE-CASTING* UTILIZANDO  
GELATINA COMO MODIFICADOR DE POROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial para à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

**Orientadora Externa:** Dr.<sup>a</sup> Juliana de Melo Cartaxo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2020

S237c

Santos, Larrisea Nathiere Rangel de Morais.

Cerâmicas porosas obtidas por *Freeze-casting* utilizando gelatina como modificador de poros / Larrisea Nathiere Rangel de Morais Santos. - Campina Grande, 2020.

68 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Profa. Dra. Juliana de Melo Cartaxo.

Referências.

1. Cerâmica porosa. 2. *Freeze-casting*. 3. Gelatina. 4. Morfologia dos poros. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Cartaxo, Juliana de Melo. III. Título.

CDU 666.3(043)

## **VITAE**

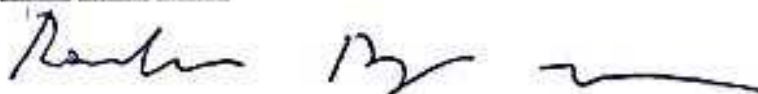
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2018).

Larrisea Nathiere Rangel De Moraes Santos

**CERÂMICAS POROSAS OBTIDAS POR FREEZE-CASTING UTILIZANDO  
GELATINA COMO MODIFICADOR DE POROS**

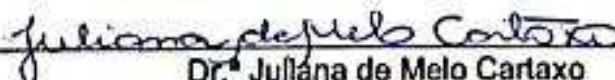
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 18 / 02 / 2020



---

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Orientador  
UAEMa – UFCG



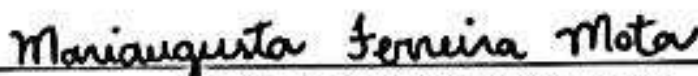
---

Dr.ª Juliana de Melo Cartaxo  
Orientadora Externa  
UAEMa – UFCG



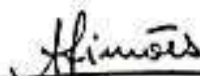
---

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira  
Examinador interno  
UAEMa – UFCG



---

Dr.ª Mariaugusta Ferreira Mota  
Examinadora interna  
UAEMa – UFCG



---

Prof.ª Dr.ª Aluska do Nascimento Simões Braga  
Examinadora externa  
UFPI

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Romualdo Menezes e a Dr<sup>a</sup>. Juliana de Melo, por todo o ensinamento, apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa para realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. André e a Renata do Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) do programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Ao Prof. Frederico, Hugo e Eugênia do Laboratório de Microscopia e Imagem Biológica (LAMIB), da Unidade Acadêmica de Odontologia da UFPB. E ao Prof. Sandro e Ricardo do Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME) da UFPB, por auxiliarem na realização das caracterizações das amostras.

Agradeço a Deus, por ter me dado forças e mostrado o caminho certo para chegar até onde eu cheguei. E a minha mãe, Dinha Rangel, por ter me dado a melhor educação, por me apoiar em todos os momentos e, acima de tudo, por me amar incondicionalmente. Como também agradeço a minha avó, Josefa Rangel, por todo amor, carinho e cuidado até hoje e as minhas tias por todo apoio e incentivo.

Gratidão a todos os meus amigos, em especial a Jucielle Veras que acompanha toda minha trajetória desde o ensino fundamental e se faz presente em todos os momentos. E ao meu companheiro, Rodrigo, que esteve sempre ao meu lado e me deu forças para concluir mais essa etapa da minha vida.

De modo geral, sou grata a todos que, direto ou indiretamente, contribuíram para que eu concluísse mais essa etapa com êxito.

## RESUMO

Cerâmicas porosas obtidas por *freeze-casting* vêm sendo amplamente estudadas por possibilitarem a obtenção de materiais com elevada porosidade. No entanto, a maioria dos materiais obtidos apresentam poros anisométricos/orientados (lamelares e/ou dendríticos), o que é deletério para várias aplicações em potenciais envolvendo materiais porosos. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo obter cerâmicas com alta porosidade através do processo *freeze-casting*, utilizando a gelatina como modificador da morfologia dos poros, visando eliminar o desenvolvimento de poros anisométricos/orientados. Utilizou-se alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), para a produção de cerâmicas porosas. Esses materiais foram caracterizados e usados na preparação de dispersões aquosas. Preparou-se dispersões com 30% e 40% em volume de sólidos. Utilizou-se poliacrilato de amônio, ácido oleico e hidróxido de amônio como aditivos e gelatina como agente modificador de poros. Adicionou-se 2,5%, em massa, de gelatina para as dispersões contendo 30% de sólidos e 1,5%, em massa, para as dispersões contendo 40% de sólidos. As dispersões permaneceram por 2 horas em moinho de bolas e foram vertidas em moldes e congeladas por 24 horas. Após o congelamento as amostras foram liofilizadas e sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$ . As cerâmicas produzidas foram caracterizadas por difração de raios X, análise térmica e microtomografia computadorizada e determinação de densidade aparente, porosidade aparente e resistência a compressão. As formulações apresentaram perda ao fogo inferior a 5%, evidenciando a baixa quantidade de orgânicos utilizados nas formulações e observou-se que a cerâmica final foi constituída por alumina, quartzo e cristobalita. A partir das microtomografias observou-se que a adição da gelatina alterou a morfologia dos poros de lamelar para esférica e que a adição do ácido oleico promoveu a formação de uma cerâmica com alta porosidade, de até 90%. Observou-se uma larga distribuição do tamanho de poros variando entre 20 – 2600  $\mu\text{m}$ , no qual, obteve-se maiores porosidades para as amostras com menor carga sólida e maiores proporções de ácido oléico e hidróxido de amônio. Sendo assim, o processo *freeze-casting* foi eficaz em obter cerâmicas com elevada porosidade, além disso, a inclusão da gelatina no processo modificou com sucesso a morfologia dos poros.

**Palavras-chave:** Cerâmica porosa. *Freeze-casting*. Gelatina. Morfologia dos poros.

## ABSTRACT

Porous ceramics obtained by freeze-casting have been extensively studied because they make it possible to obtain materials with high porosity. However, most of the materials obtained have anisometric / oriented pores (lamellar and / or dendritic), which is harmful for several potential applications involving porous materials. Therefore, this work aims to obtain ceramics with high porosity through the freeze-casting process, using gelatin as a pore morphology modifier, aiming to eliminate the development of anisometric / oriented pores. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) were used to produce porous ceramics. These materials were characterized and used in the preparation of aqueous dispersions. Dispersions with 30% and 40% by volume of solids were prepared. Ammonium polyacrylate, oleic acid and ammonium hydroxide were used as additives and gelatin as a pore modifying agent. 2.5% by weight of gelatin was added for dispersions containing 30% solids and 1.5% by weight for dispersions containing 40% solids. The dispersions remained for 2 hours in a ball mill and were poured into molds and frozen for 24 hours. After freezing, the samples were lyophilized and sintered at 1450 °C. The ceramics produced were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis and computed microtomography and determination of apparent density, apparent porosity and resistance to compression. The formulations showed a loss in fire of less than 5%, evidencing the low amount of organics used in the formulations and it was observed that the final ceramic consisted of alumina, quartz and cristobalite. From the microtomographs, it was observed that the addition of gelatin changed the morphology of the lamellar pores to spherical and that the addition of oleic acid promoted the formation of a ceramic with high porosity, up to 90%. A large pore size distribution was observed, varying between 20 - 2600  $\mu\text{m}$ , in which greater porosity was obtained for samples with less solid load and higher proportions of oleic acid and ammonium hydroxide. Thus, the freeze-casting process was effective in obtaining ceramics with high porosity, in addition, the inclusion of gelatin in the process successfully modified the pore morphology.

**Keywords:** Porous ceramics. *Freeze-casting*. Gelatine. Pore morphology.



## PUBLICAÇÕES

SANTOS, L. N. R. M.; SILVA, J. R. S.; CARTAXO, J. M.; MOTA, M. F.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Cerâmicas porosas de mulita obtidas por freeze-casting. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 14, n. 2, 2020. (*Aceito para publicação*)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da morfologia dos poros. ....	17
Figura 2 – Aplicações de materiais porosos de acordo com o tamanho de poros. ...	19
Figura 3 - Estrutura cristalina da alumina- $\alpha$ .....	21
Figura 4 - Estrutura cristalina do quartzo- $\alpha$ . ....	23
Figura 5 - Etapas do processo freeze-casting.....	25
Figura 6 - Tipos de microestruturas obtidas variando o solvente no processo freeze-casting.....	27
Figura 7 - Tipos de microestruturas anisotrópicas e isotrópicas que podem ser obtidas por freeze-casting. ....	29
Figura 8 - Relação entre porosidade e quantidade de sólido em cerâmicas obtidas por <i>freeze-casting</i> .....	31
Figura 9 - Influência da adição de gelatina na morfologia dos poros de materiais obtidos via freeze-casting.....	32
Figura 10 - Fluxograma da metodologia utilizada na produção das cerâmicas porosas. ....	39
Figura 11 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e da dispersão utilizadas para produção das cerâmicas porosas. ....	44
Figura 12 - Curva termogravimétrica das cerâmicas porosas obtidas em atmosfera de $N_2$ com razão de aquecimento de $10^\circ C.min^{-1}$ . ....	46
Figura 13 - Difrátogramas de raios-x da amostra antes e após sinterização a $1450^\circ C$ . ....	47
Figura 14 - Cerâmicas porosas obtidas através do processo freeze-casting. Amostras: B1 (a); B3 (b); L61 (c); L63 (d); L71 (e) e L73 (f).....	48
Figura 15 - Amostra B2 após congelamento. ....	49
Figura 16 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra B1. ....	50
Figura 17 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra B3. ....	51
Figura 18 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L61. ....	52
Figura 19 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L63. ....	52

Figura 20 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L71. .....	53
Figura 21 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L73. .....	53
Figura 22 - Distribuição do tamanho de poros da amostra B1 produzidas por freeze-casting (medidas do comprimento e da espessura dos poros). ....	54
Figura 23 - Distribuição do tamanho de poros da amostra B3 produzidas por freeze-casting. ....	55
Figura 24 - Distribuição do tamanho de poros das amostras L61 e L63 produzidas por freeze-casting. ....	55
Figura 25 - Distribuição do tamanho de poros das amostras L71 e L73 produzidas por freeze-casting. ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho. ....	18
Tabela 2 - Propriedades da alumina. ....	22
Tabela 3 - Propriedades do quartzo. ....	24
Tabela 4 - Composição das dispersões para a produção das cerâmicas porosas via freeze-casting.....	40
Tabela 5 - Valores referente a distribuição do tamanho de partículas dos pós cerâmicos e da dispersão.....	45
Tabela 6 - Valores referente a composição química das matérias-primas e das amostras obtidas. ....	45
Tabela 7 - Valores referente as propriedades físicas e mecânicas das amostras obtidas.....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Análise Granulométrica

ATG – Análise Termogravimétrica

DA – Densidade Aparente

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

$\mu$ TC – Microtomografia Computarizada

PA – Porosidade Aparente

TMP – Tamanho médio de poro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	Cerâmicas Porosas.....	17
2.2	Matérias-Primas.....	20
2.2.1	Alumina .....	20
2.2.2	Quartzo .....	22
2.3	<i>Freeze-casting</i> .....	24
2.6	Aplicações de cerâmicas porosas obtidas por <i>freeze-casting</i> .....	32
2.7	Estado da Arte.....	36
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
3.1	Materiais .....	39
3.2	Metodologia .....	39
3.1.2	Caracterização .....	41
3.2.1.1	Análise Granulométrica (AG).....	41
3.2.1.2	Fluorescência de Raios X (EDX) .....	41
3.2.1.3	Difração de Raios X (DRX).....	41
3.2.1.4	Análise Termogravimétrica (ATG) .....	42
3.2.1.5	Microtomografia Computadorizada ( $\mu$ TC) .....	42
3.2.1.6	Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA).....	42
3.2.1.7	Ensaio Mecânico de Compressão .....	43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas porosas ganharam grande importância na área tecnológica por apresentarem a vantagem de possuir propriedades intrínsecas das cerâmicas, como alto ponto de fusão, estabilidade térmica e química, resistência ao calor, comparada com materiais poliméricos e metálicos, e também possuem propriedades características dos materiais porosos, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta permeabilidade e alta área superficial (Stuart *et al.*, 2006; Al-Attar *et al.*, 2017; Fukushima *et al.*, 2018). Propriedades estas que se tornam desejadas nas indústrias aeroespacial, de construção, de transporte, de energia e biomédica, em aplicações como isolamento térmico e acústico, filtros e membranas para metais fundidos e gases quentes, scaffolds de engenharia em tecido ósseo, suportes para agentes catalíticos e eletrodos em células de combustível (Han *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2018).

Para estas aplicações, estes materiais cerâmicos necessitam passar por processos que gerem microestruturas planejadas e controladas, onde distribuição, tamanho e morfologia dos poros podem influenciar de forma crítica as propriedades desejadas. Desta forma, as cerâmicas porosas podem ser obtidas por diferentes métodos de processamento, onde a escolha do método mais adequado deve considerar, além da geometria da peça, as características da estrutura de poros que se deseja (Sousa, 2015). Uma das técnicas empregadas na obtenção de cerâmicas porosas é a técnica *freeze-casting*, também conhecida por liofilização, que consiste na preparação de uma suspensão que é congelada e posteriormente liofilizada, a baixas temperaturas e baixas pressões, para a sublimação da fase solidificada e posterior sinterização do material (Deville, 2008).

Por meio da liofilização, a morfologia e a microestrutura porosa podem ser controladas ajustando os parâmetros de processamento, como conteúdo sólido, tamanho de partícula, uso de aditivos e taxa de congelamento (Zhang *et al.*, 2019).

No entanto, apesar da grande praticidade da técnica e do seu caráter verde, por não requerer agentes porogênicos ou não fazer uso de solventes/reagentes tóxicos ela apresenta a desvantagem de formação de poros com estruturas lamelares e/ou dendríticas e propriedades anisométricas. Recentemente, vários pesquisadores (Fukushima e Yoshizawa, 2016a; Fukushima *et al.*, 2017; Wu, J. *et al.*, 2017; Fukushima *et al.*, 2018; Tang, Mao, Qiu, Zhao, *et al.*, 2018) vêm buscando

sobrepor a desvantagem da técnica através de várias rotas ou artifícios de processamento, visto que pouco se observa em relação a utilização do processo *freeze-casting* para a obtenção de materiais porosos com morfologia de poros isométricos e uniformes. Desta forma, uma das maneiras de modificar a morfologia dos poros é através de um agente gelificante, que atua gelificando a amostra antes do congelamento e impedindo o crescimento direcional dos cristais de gelo (Christiansen *et al.*, 2019). Fukushima e colaboradores, combinando o *freeze-casting* com a adição da gelatina, mostraram que a gelificação inicial das amostras altera completamente a morfologia dos poros, ao mesmo tempo em que obtém formas complexas em todo o corpo cerâmico (Fukushima *et al.*, 2013; Fukushima, Yoshizawa e Colombo, 2014; Fukushima, Yoshizawa, *et al.*, 2014a; Fukushima *et al.*, 2017; Fukushima *et al.*, 2018). Entretanto, essa tecnologia não foi analisada levando-se em consideração a influência de aditivos de processamento, bem como ainda é incipiente no país, o que evidencia uma lacuna na tecnologia de desenvolvimento de materiais cerâmicos porosos e a necessidade de estudos que busquem sanar esse déficit tecnológico do setor cerâmico nacional.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo obter cerâmicas altamente porosas através do processo *freeze-casting*, utilizando a gelatina como modificador da morfologia dos poros, visando eliminar o desenvolvimento de poros anisométricos/orientados. Para tanto, será avaliado a influência de aditivos nas características morfológicas dos poros e mecânicas do corpo cerâmico.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cerâmicas Porosas

Um número crescente de aplicações que exigem cerâmicas porosas tem aparecido nas últimas décadas, incluindo, por exemplo, a filtração de metais fundidos e gases quentes, isolamento térmico em alta temperatura e suporte para reações catalíticas. As vantagens da utilização de cerâmicas porosas são geralmente uma permeabilidade controlável, grande área de superfície, baixa densidade e alta resistência específica, que podem ser adaptadas para cada aplicação específica, controlando a microestrutura dos poros (Chen *et al.*, 2007) .

As características de uma estrutura de poros envolvem a porosidade total, a distribuição do tamanho de poros, a geometria (por exemplo, esféricos, cilíndricos), como também a conectividade entre eles, se fechados ou abertos, como ilustra a Figura 1.

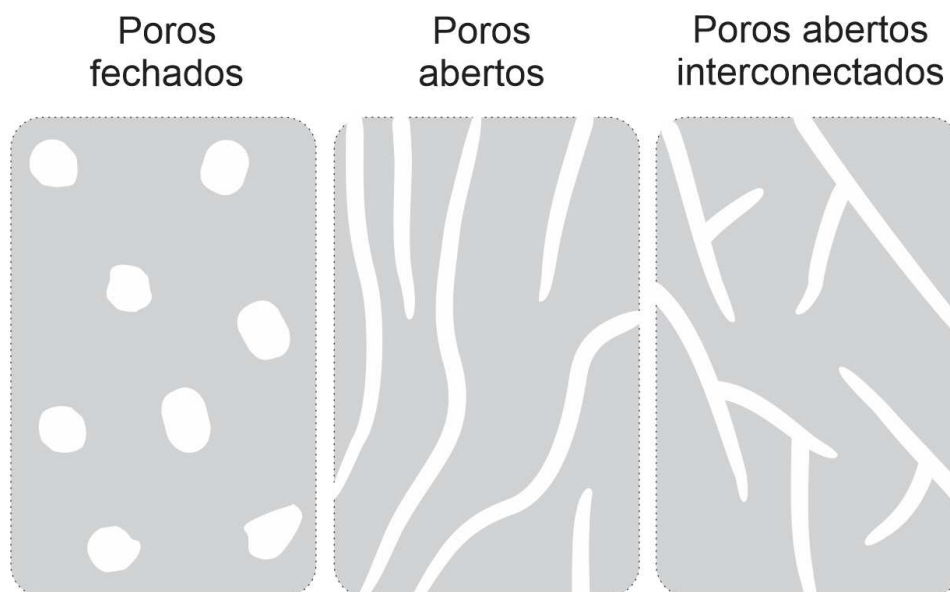


Figura 1 - Ilustração da morfologia dos poros (Própria, 2020).

Os poros abertos, também chamados de poros interligados, são aqueles que têm contato com a superfície externa do material, sendo bastante útil na fabricação dos filtros cerâmicos. Na fabricação de materiais isolantes é importante ter um grande número de poros fechados, ou seja, poros isolados. Esses poros isolados possuem em seu interior ar que constitui o poder isolante do material (Dutra, 2002).

Deve-se destacar também que ambos os tipos de porosidade afetam as propriedades mecânicas e a densidade do corpo cerâmico.

É possível obter cerâmicas porosas com a distribuição de tamanho de poros dentro de uma ampla faixa de tamanho de poros, de nanômetros a centímetro (1 nm a 1 cm) e com valores de porosidade que podem variar a até 90%. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propõe uma classificação de acordo com a faixa de tamanho de poros em microporos, mesoporos e macroporos, conforme representado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho.

<b>Classificação</b>	<b>Tamanho do poro</b>
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macroporos	Diâmetro > 50 nm

**Fonte:** IUPAC

Cerâmicas macroporosas com tamanhos de poros de 400 nm a 4 mm e porosidade dentro da faixa de 20% a 97% foram produzidas para diversas aplicações, onde essas aplicações aproveitam as propriedades únicas obtidas com a incorporação de macroporos na cerâmica sólida (Stuart *et al.*, 2006) e vêm se destacando com um setor tecnológico com elevado crescimento econômico nos últimos anos.

A Figura 2 apresenta um esquema com a classificação dos materiais porosos em relação ao seu tamanho de poro e sua aplicação mais apropriada.

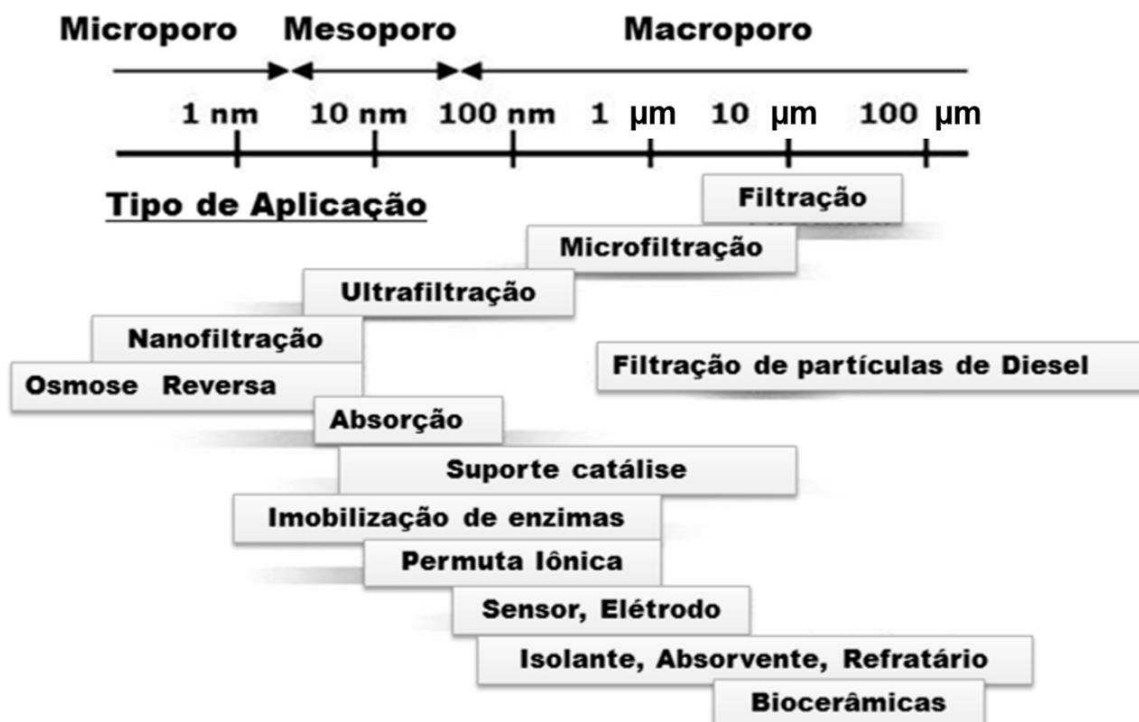


Figura 2 – Aplicações de materiais porosos de acordo com o tamanho de poros (Adaptada de Ohji e Fukushima, 2013).

Mesmo os poros sendo tradicionalmente evitados em cerâmicas por eles contribuírem para a fratura do material, devido a sua natureza frágil e pelo fato de se comportarem como concentradores de tensão na presença de carga aplicada (Stuart *et al.*, 2006), as cerâmicas porosas possuem o grande atrativo da combinação de propriedades como baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, baixa densidade, alta resistência ao choque térmico, alta resistência ao desgaste, alta estabilidade química, fazendo com que esses materiais sejam indispensáveis em variadas aplicações em engenharia, como as apresentadas na Figura 2.

Como a resistência mecânica das cerâmicas porosas está estreitamente relacionada com o tamanho, morfologia e as estruturas das paredes dos poros que são determinadas pelas técnicas de processamento, a relação entre a estrutura do poro, os parâmetros do processo e o comportamento mecânico das cerâmicas porosas deve ser bem entendida para projetar microestruturas de poros únicas, já que a maioria das aplicações das cerâmicas porosas é determinada principalmente por fatores de morfologia dos poros, porosidade e distribuição de tamanho dos

poros, que dependem muito dos processos de produção (Guo *et al.*, 2016; Al-Attar *et al.*, 2017).

Para uma resistência mecânica aceitável do material, o aumento adicional da porosidade requer uma fase sólida contínua, tornando essa condição um fator limitante para a melhoria de seu desempenho. Portanto, a escolha da fase sólida e o tipo de microestrutura tornam-se essenciais (Bourret *et al.*, 2014). Assim, apesar da diminuição da resistência mecânica, as cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, e isso tem motivado o desenvolvimento de diferentes processos de fabricação de materiais com elevada porosidade, como por exemplo, o processo *freeze-casting*.

## 2.2 Matérias-Primas

### 2.2.1 Alumina

O óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), usualmente chamado de alumina, é um dos mais versáteis óxidos cerâmicos, encontrando utilidade em uma vasta gama de aplicações (Santos *et al.*, 2014). A alumina tem sido bastante utilizada na fabricação de cerâmicas porosas em virtude de suas propriedades se destacarem entre os materiais cerâmicos. Dentre suas propriedades destacam-se: alta dureza, elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, baixa condutividade térmica, alta resistência química e elétrica, alta resistência à corrosão, tanto à temperatura ambiente como em altas temperaturas e resistência mecânica em altas temperaturas. Sendo essas propriedades dependentes da estrutura cristalina, pureza química, distribuição do tamanho de partículas, densidade e distribuição do tamanho dos poros no material. (Alves, 2016; Arantes *et al.*, 2016).

A alumina é por meio da calcinação do hidróxido de alumínio  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  contido em minerais como a gibsita, boemita, bayerita e diásporo. E por se tratar de um material sintético, apresenta elevada consistência química e granulométrica (Alves, 2016).

A alumina é uma substância produzida industrialmente, obtida principalmente através do processo Bayer no qual ocorre a calcinação do hidróxido de alumínio  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  contido em minerais como a gibsita, boemita, bayerita e

diásporo encontrados em minérios de bauxitas, essa bauxita é digerida com soda cáustica, carbonato de cálcio e cal em temperaturas de aproximadamente 140°C e 50 bar de pressão em uma autoclave. Durante o tratamento térmico do hidróxido de alumínio surgem diversas fases cristalinas ( $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\rho$ ), sendo a alumina- $\alpha$  a fase mais estável termodinamicamente (Boch e Niepce, 2010; Mota, 2010).

A alumina alfa ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) possui uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal, como ilustra a Figura 3, onde os íons  $\text{Al}^{+3}$  estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes (Sousa, 2015).

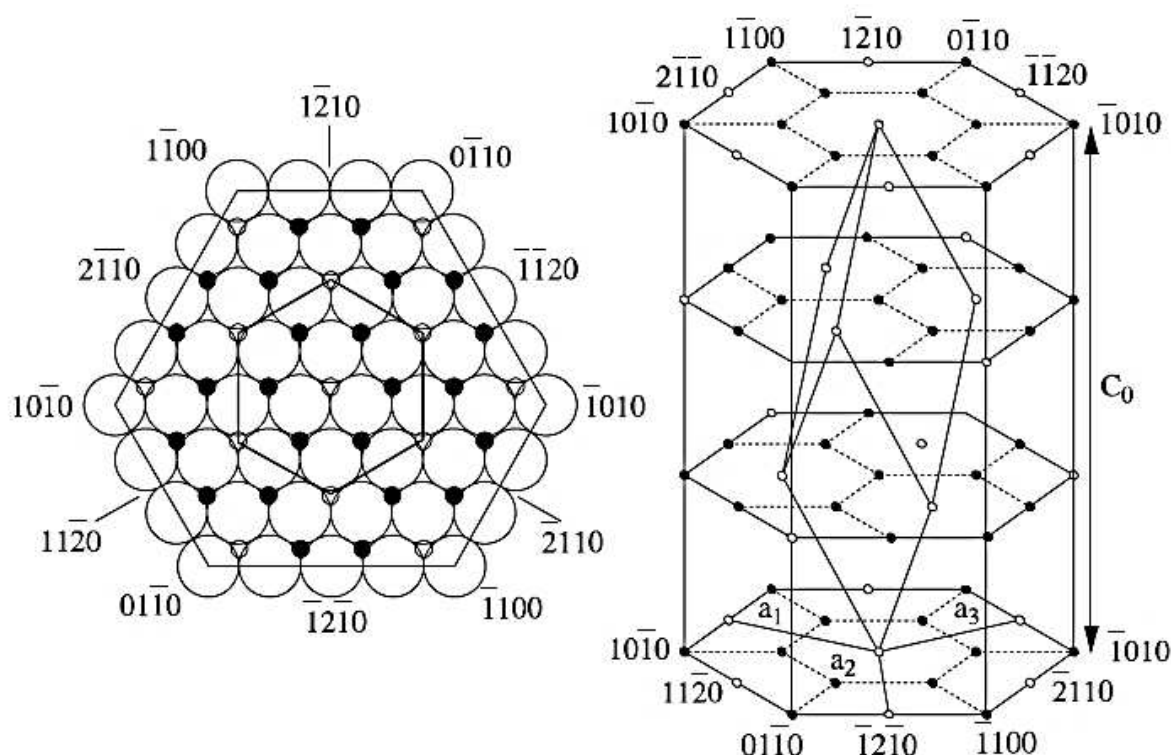


Figura 3 - Estrutura cristalina da alumina- $\alpha$  (Boch e Niepce, 2010).

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físicas e mecânicas da alumina, propriedades estas que a torna desejável em diversas aplicações industriais.

Tabela 2 - Propriedades da alumina.

Propriedades	Alumina
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	3,98
Temperatura de fusão (°C)	2020
Módulo de elasticidade (GPa)	290
Dureza (GPa)	19 – 26
Tenacidade a fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2 – 6
Condutividade térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	36,2

**Fonte:** (Schneider *et al.*, 2008; Shackelford e Doremus, 2008)

### 2.2.2 Quartzo

O quartzo  $\alpha$  é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre e é uma das fases polimórficas da sílica (SiO<sub>2</sub>), sendo considerada a fase estável da sílica a temperatura ambiente.

O quartzo é um mineral da classe dos silicatos com um arranjo tetraédrico de SiO<sub>4</sub> onde o centro é ocupado por um átomo de silício e em cada um dos quatro vértices se encontra um átomo de oxigênio. Os tetraedros de SiO<sub>4</sub> se ligam entre si pelos vértices, assim cada oxigênio é compartilhado com o tetraedro vizinho resultando numa rede cristalina eletricamente neutra, com fórmula química SiO<sub>2</sub> (Enokihara, 2013), como mostra a Figura 4.

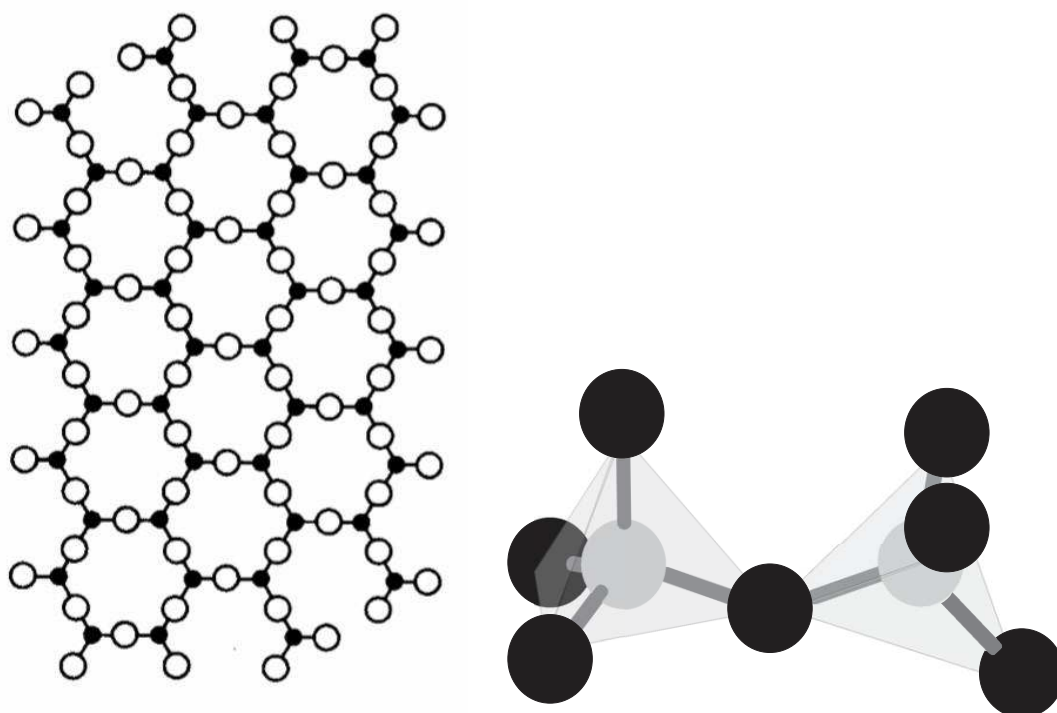


Figura 4 - Estrutura cristalina do quartzo- $\alpha$  (Boch e Niepce, 2010).

O quartzo  $\alpha$  é também um material muito importante em várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias de quartzitos como agregados na construção civil. Em segundo lugar, o quartzo  $\alpha$  é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras óticas. Por fim, o quartzo  $\alpha$  é um dos materiais mais usados para a produção de dispositivos piezoelétricos para medidas de grandezas físicas por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultrassons. Esta hegemonia deve-se as notáveis propriedades físicas e a disponibilidade de cristais naturais com alta cristalinidade. Cabe ressaltar que as ocorrências de quartzo natural existente no Brasil ocupam papel de destaque no fornecimento deste insumo para diversos segmentos da indústria mundial (Guzzo, 2008; Mesquita, 2009).

Por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Também é utilizado como o principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto. Quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) para quartzo  $\beta$  (alta temperatura), acompanhada de aumento de volume de suas partículas (Zauberas e Riella, 2001).

A Tabela 3 apresenta as principais propriedades físicas e mecânicas do quartzo  $\alpha$ .

Tabela 3 - Propriedades do quartzo.

Propriedades	Quartzo
Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	2,65
Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	1460
Módulo de elasticidade (GPa)	83
Dureza (GPa)	13 – 16
Tenacidade a fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	0,45 – 0,66
Condutividade térmica ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	13

**Fonte:** (Shackelford e Doremus, 2008)

### 2.3 *Freeze-casting*

Um requisito fundamental para o processamento de cerâmica porosa é a capacidade de adaptar a rede de poros de acordo com os requisitos de cada aplicação, especificamente o tamanho dos poros, forma e conectividade. Para conseguir o controle sobre esses parâmetros, várias técnicas de processamento como sinterização parcial, método de réplica, espuma direta e fase de sacrifício, vêm sendo explorados. Portanto, a escolha do método mais adequado deve considerar, além da geometria da peça, as características da estrutura de poros que se deseja (Naviroj *et al.*, 2017).

Uma das técnicas empregadas na obtenção de cerâmicas porosas é o *freeze-casting*. Nos últimos anos esta técnica, também chamada liofilização, atraiu um interesse considerável, por sua versatilidade de forma e caráter verde. Dentre os processos de formação úmida, o *freeze-casting* é um método promissor para a produção de cerâmica porosa, por ser econômica, versátil, reduzir a contração durante a secagem e permitir a obtenção de peças com morfologia e distribuição de poros únicas (Deville, 2008; Al-Attar *et al.*, 2017; Naviroj *et al.*, 2017).

A técnica foi descrita pela primeira vez em 1954 (Maxwell *et al.*, 1954) para o processamento de pós refratários e tem sido usada desde então para fabricar uma ampla gama de materiais porosos, incluindo cerâmicas, metais, argilas, polímeros e materiais compostos. (Wang *et al.*, 2016; Dong *et al.*, 2017; Christoph *et al.*, 2018).



O *freeze-casting* é um processo considerado relativamente simples, apresentando diversas vantagens, como fácil implementação, baixo custo, ambientalmente amigável e aplicável a ampla gama de materiais (Christoph *et al.*, 2018). Entretanto, o entendimento da influência das variáveis do processo no material resultante o torna bastante complexo.

A técnica aplicada aos materiais cerâmicos na forma de pó, que perfaz a grande maioria das aplicações da técnica no processamento cerâmico, consiste basicamente em quatro etapas. Primeiramente há a preparação de uma suspensão cerâmica, aquosa ou não aquosa, seguida por moldagem e congelamento desta suspensão. Posteriormente há a sublimação do solvente solidificado, sob vácuo, promovendo a passagem da fase do solvente congelado diretamente para a gasosa, e, por fim, procede-se a sinterização, que consolida as paredes cerâmicas mantendo a estrutura dos poros, que preserva uma réplica da estrutura congelada pelo solvente (Fukasawa, Takayuki *et al.*, 2001; Fukasawa, T *et al.*, 2001; Deville, 2008; Barr e Luijten, 2010; Gaudillere e Serra, 2016; Al-Attar *et al.*, 2017). As quatro etapas do processo podem ser observadas na Figura 5.

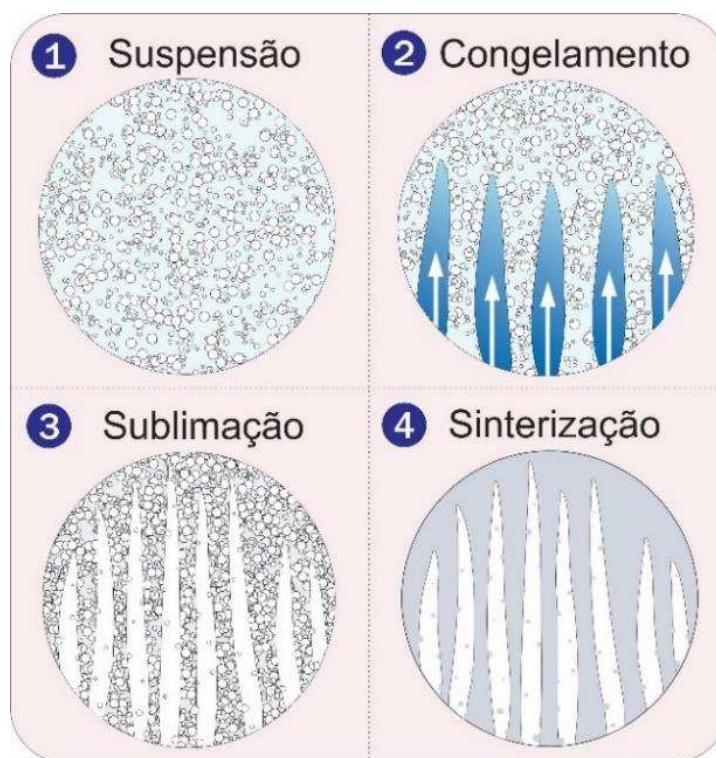


Figura 5 - Etapas do processo *freeze-casting* (Própria, 2020).

Durante a preparação da suspensão (etapa 1) sabe-se que as propriedades do sólido, especificamente a concentração, tamanho de partícula, formato de partícula e características químicas das partículas afetam de forma significativa a microestrutura do material final (Nelson e Naleway, 2019). De forma geral, os principais requisitos para a preparação das suspensões é que as partículas do sólido sejam estáveis e bem dispersas, visto que, se a suspensão inicial for homogênea, deve-se terminar com um material macroporoso homogêneo (Deville, 2013; Liu *et al.*, 2013). Além disso, como o processo é baseado em uma rota úmida, a carga sólida deve ser baixa para que se possa obter um material com alta porosidade. Nessa primeira etapa, torna-se também de grande importância a escolha do tipo de solvente, já que o solvente congelado atua como agente porogênico para produzir os materiais porosos (Qian e Zhang, 2011), onde, de modo geral, a forma que o solvente será congelado e suas características determinam a microestrutura obtida.

Os solventes que mais vêm sendo utilizados no processo de *freeze-casting* são a água, o canfeno e o álcool terc-butílico (TBA) (Gaudillere e Serra, 2016; Wu, T. *et al.*, 2017). Ao utilizar água ou canfeno como solvente obtém-se uma estrutura lamelar ou celular enquanto que o uso do TBA congelado geralmente exibe um tipo de cristal de prisma longo e reto sem quaisquer ramos em seu ponto de cristalização (Dong *et al.*, 2017). Nesse sentido, os solventes mais comumente utilizados são a água e o canfeno. Sendo a água mais utilizada por ser favorável ao meio ambiente, sustentável e sem toxicidade. Estudos vêm demonstrando que o uso da água como solvente gera uma morfologia de poro final sempre lamelar. (Fukushima, Yoshizawa, *et al.*, 2014b; Yan *et al.*, 2017).

A Figura 6 ilustra esquematicamente os tipos de microestruturas dos poros que podem ser obtidas com a variação do solvente. Outras morfologias podem ser obtidas utilizando solventes alternativos como por exemplo o ciclooctano, ciclohexano, dioxano e carbonato de dimetil (Naviroj *et al.*, 2017). Contudo, qualquer solvente que não seja a água pode apresentar incompatibilidades se aditivos funcionais forem incorporados às suspensões (Deville, 2010).

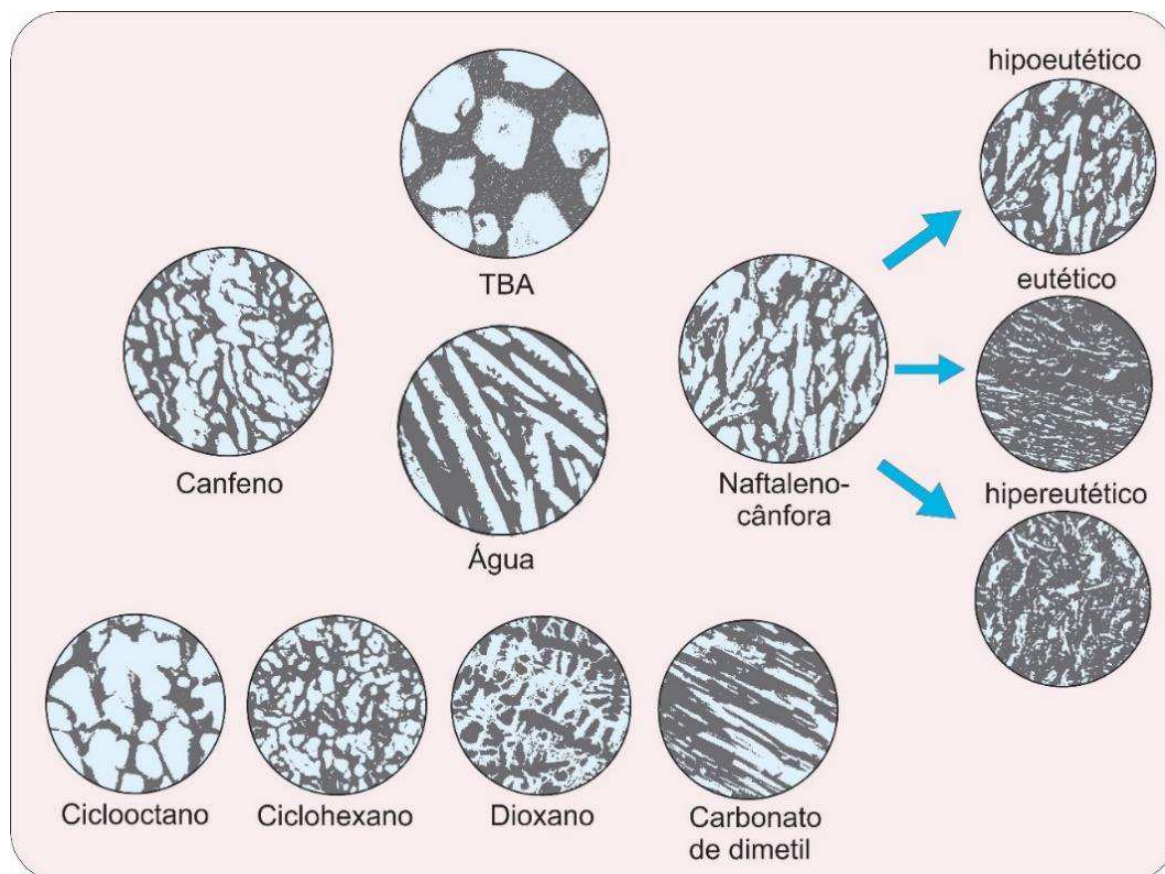


Figura 6 - Tipos de microestruturas obtidas variando o solvente no processo *freeze-casting* (Própria, 2020).

A etapa do congelamento (etapa 2) é considerada a fase mais importante do processo, em virtude da técnica depender do crescimento do cristal solidificado para criar porosidade. O processo é baseado na baixa solubilidade da fase sólida no solvente, o que garante sua segregação durante a solidificação (Deville, 2013) e faz com que todo soluto (sólido) originalmente disperso no meio aquoso seja expelido para os limites entre os cristais de gelo adjacentes (Gutiérrez *et al.*, 2008). Desta forma, durante a etapa de congelamento, os cristais de solvente crescem e as moléculas de soluto são excluídas do solvente congelado até que a amostra esteja completamente congelada (Qian e Zhang, 2011).

Quando uma suspensão coloidal é resfriada inicialmente pela parte inferior da amostra, ou seja, pela superfície que está em contato direto com o meio de congelamento, um regime transitório inicial ocorre sistematicamente na ausência de sementes de cristais, correspondendo ao crescimento inicial da nucleação dos cristais. Após esse regime transitório inicial, os cristais atingem um regime de crescimento estável, onde sua cinética e morfologia de crescimento são

sensivelmente constantes. A nucleação e o crescimento iniciais resultam em um gradiente estrutural próximo à superfície de resfriamento, correspondendo à seleção progressiva da estrutura cristalina estável. O tamanho e a densidade dos poros dos materiais variam dentro dessa zona. A nucleação também pode ser controlada para fornecer ajustes adicionais à estrutura, produzindo padrões complexos e ordenados de cristais (Deville, 2013).

A velocidade frontal de solidificação, morfologia dos cristais de gelo e o ângulo entre a direção do crescimento do cristal e o gradiente de temperatura são fatores fundamentais durante o congelamento e determinam a redistribuição das partículas (Deville, 2008) e, conseqüentemente, a morfologia dos poros finais. Em geral, a formação de microestruturas porosas após o congelamento de uma suspensão coloidal depende da rejeição das partículas pela frente de solidificação avançada. A quebra da frente de solidificação por uma morfologia não plana e a concentração e retenção das partículas entre os cristais solidificados induz a formação de plaquetas de gelo ou dendritos com altas proporções de aspecto que engolem ou rejeitam as partículas, dependendo do tamanho e da velocidade da frente de congelamento que avança (Barr e Luijten, 2010; Liu *et al.*, 2013).

Uma observação importante é que, durante o congelamento de tais suspensões, existe um tamanho crítico de partícula acima do qual as partículas suspensas serão capturadas pela frente móvel de congelamento (Deville *et al.*, 2006). A formação de cristais de gelo pequenos ou grandes após o congelamento também está relacionada à concentração de soluto na suspensão e ao tamanho do soluto (Gutiérrez *et al.*, 2008).

A terceira etapa do processo consiste em liofilizar o material congelado para que o solvente solidificado sublime e forme os poros da peça, uma vez que a porosidade dos materiais é uma réplica da estrutura original da fase congelada. Como a solidificação é frequentemente direcional, há formação de canais porosos com poros que exibem uma morfologia muito anisotrópica no plano de solidificação (Deville *et al.*, 2007), como pode ser observado na etapa 3 da Figura 5. Um grande problema da moldagem por congelamento é a baixa resistência dos corpos verdes; quando a suspensão congelada é volatilizada, os corpos verdes ficam muito frágeis e difíceis de manusear (Chen *et al.*, 2007).

Remover o solvente congelado por sublimação pode levar a uma cerâmica porosa com canais de poros controlados de forma exclusiva, obtendo-se diversas

estruturas de poros, com gradientes e/ou de longo alcance, dependendo principalmente da carga de sólidos, solvente de congelamento, direção e taxa de congelamento e operação de liofilização, sendo então as estruturas resultantes altamente ajustáveis por alterações de variáveis do processo, incluindo o uso de aditivos que afetam as morfologias dos cristais em crescimento (Deville, 2010). A Figura 7 ilustra os diferentes tipos de morfologias que podem ser produzidas através dos ajustes nas condições do processamento.

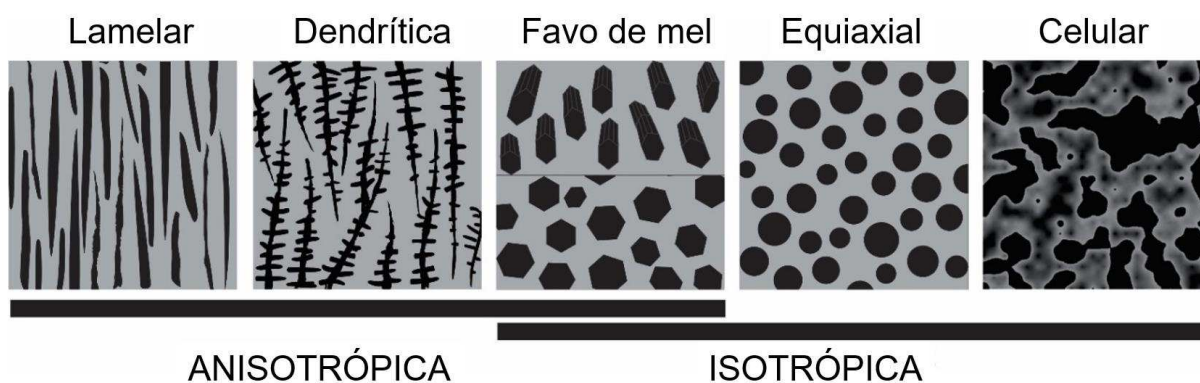


Figura 7 - Tipos de microestruturas anisotrópicas e isotrópicas que podem ser obtidas por *freeze-casting* (Própria, 2020).

A última etapa do processo é a sinterização convencional do material, que promoverá a consolidação e densificação das paredes e melhora da resistência. O conteúdo final da porosidade dependerá de vários parâmetros adicionais que afetam o empacotamento das partículas entre os cristais do solvente e pode ser ajustado variando o conteúdo de partículas, sua distribuição granulométrica e morfologias, a natureza do solvente, sua viscosidade e tensão superficial e a presença de vários aditivos na suspensão (Deville *et al.*, 2007; Deville *et al.*, 2010).

Os produtos finais são amostras com microestruturas homogêneas ou direcionais, dependendo das condições do processo (Liu *et al.*, 2013), com uma larga variedade de estruturas possíveis, fazendo da técnica uma ferramenta extremamente versátil para o processamento de materiais. (Barr e Luijten, 2010).

A porosidade pode ser controlada através da carga de sólidos incluída na suspensão cerâmica, que costuma ser reduzida para o *freeze-casting*. Comumente, preparam-se dispersões com carga entre 10 e 40 vol% de sólidos. Essa

porcentagem pode variar de acordo com a necessidade de determinados valores de porosidade no material. Um valor menor que essa porcentagem é problemático para a integridade mecânica da estrutura final com paredes cerâmicas muito finas enquanto um valor mais alto não é favorável para o crescimento de cristais de solvente e a subsequente formação de porosidade conectada devido ao baixo teor de solvente na suspensão (Deville, 2008; Gaudillere e Serra, 2016; Al-Attar *et al.*, 2017).

Os limites no teor de sólidos utilizados estão relacionados a aplicação do material final. Por exemplo, suspensões com elevados teores de sólido possuem menor conteúdo de água e, portanto, produzem porosidade menor. Além disso, menor expansão do gelo devido ao menor teor de água aumenta ainda mais a densidade das amostras resultantes, não sendo adequadas para aplicações que requerem elevada porosidade, acima de 80%. Por outro lado, sistemas com baixo teor de sólido produzem corpos verdes com baixa resistência, difíceis de manusear e corpos finais com resistência mecânica relativa baixa, o que pode limitar sua aplicabilidade (Sofie e Dogan, 2001; Deville *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2016). Uma carga mais baixa de sólidos fornecerá um aumento das dimensões dos macroporos, embora a perda associada nas propriedades mecânicas possa não ser aceitável. No entanto, a principal influência da variação na carga sólida é encontrada nas variações de porosidade total (Deville, 2010). A Figura 8 apresenta um gráfico que ilustra a relação entre porosidade obtida e teor de sólidos com base em dados da literatura para materiais cerâmicos produzidos por *freeze-casting*.

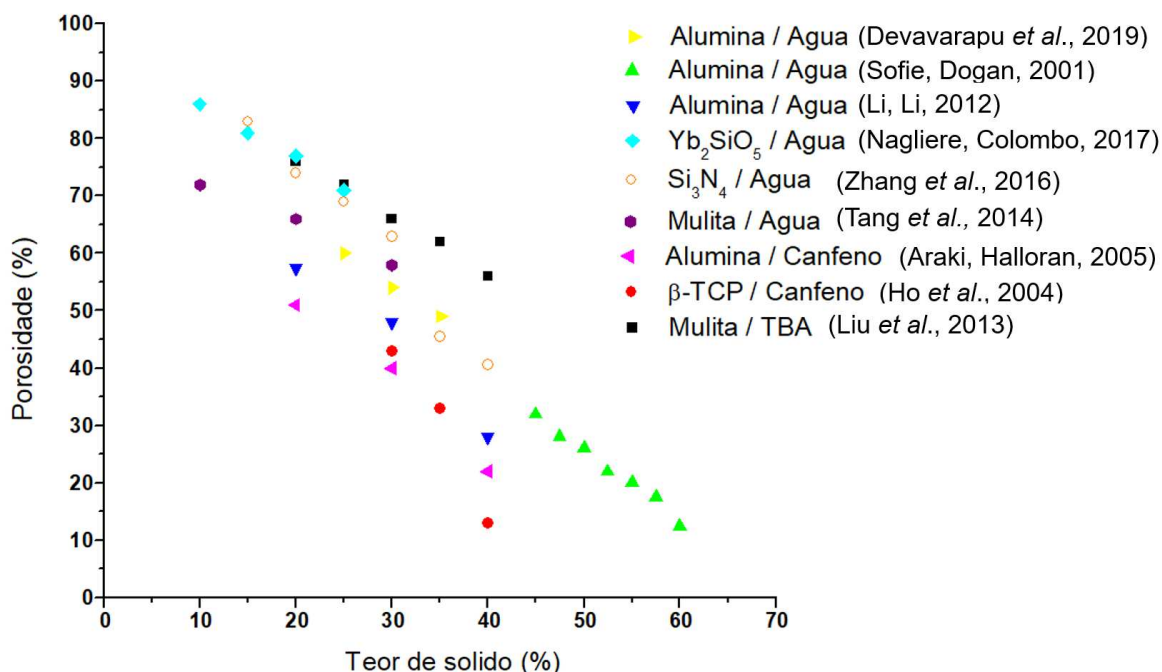


Figura 8 - Relação entre porosidade e quantidade de sólido em cerâmicas obtidas por *freeze-casting* (Própria, 2020).

Entre as numerosas pesquisas até agora sobre cerâmicas celulares preparadas por *freeze-casting*, houve alguns problemas que precisam ser superados, particularmente limitações quanto ao tipo de porosidade disponível e caracterização das propriedades mecânicas. Por exemplo, a forma do poro foi limitada devido à forma do gelo e a porosidade aberta interconectada é formada mais frequentemente, de modo que a porosidade fechada não foi extensivamente estudada (Fukushima *et al.*, 2017).

Estudos (Cilla *et al.*, 2016; Fukushima *et al.*, 2017) evidenciaram que é possível alterar essa morfologia e obter poros mais isométricos mesmo com o uso da água como solvente, por meio da utilização de aditivos orgânicos, que modificam a nucleação e crescimento dos cristais de gelo, modificando assim o comportamento de congelamento do líquido aquoso (Fu *et al.*, 2008).

A utilização de gelatina como aditivo no processo facilita substancialmente a formação de um gel para a moldagem e aumenta significativamente a porosidade (uma vez que a gelatina pode reter uma grande quantidade de água), formando um cristal de gelo cilíndrico orientado no gel de gelatina (Fukushima *et al.*, 2010). A Figura 9 ilustra a modificação morfológica dos poros quando se utiliza água como solvente e se adiciona a gelatina.

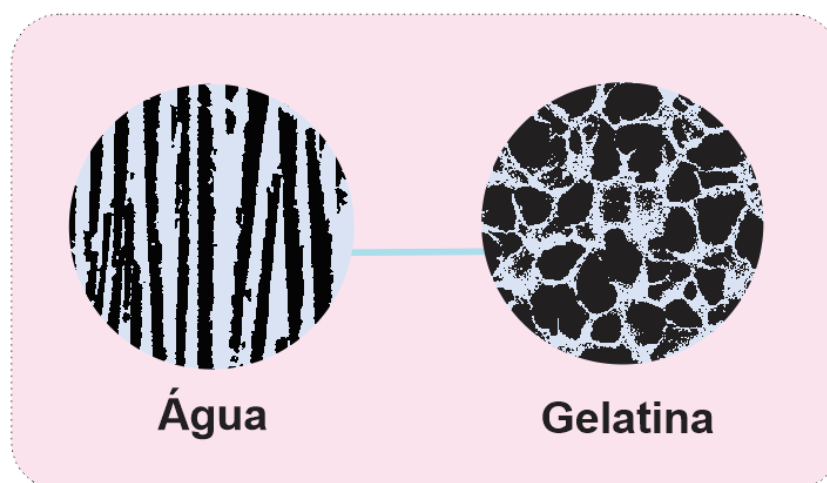


Figura 9 - Influência da adição de gelatina na morfologia dos poros de materiais obtidos via *freeze-casting* (Própria, 2020).

As condições de congelamento, como temperaturas de congelamento e o aditivo para ajustar a formação de cristais de gelo, têm um efeito significativo nas propriedades e na microestrutura das cerâmicas porosas resultantes (Fukushima *et al.*, 2010). O tamanho dos cristais de gelo pode ser controlado pela taxa de congelamento, o que resulta em tamanhos variados de células nos materiais porosos obtidos (Fukushima e Yoshizawa, 2015). Estruturas de poros, variando de celular a lamelar, podem ser gerados com esta técnica, dependendo das condições de solidificação (Naviroj *et al.*, 2017).

## 2.6 Aplicações de cerâmicas porosas obtidas por *freeze-casting*

O processo *freeze-casting* se torna cada vez mais utilizado em diversas aplicações devido o controle morfológico dos poros que é obtido nesse processo, fazendo com que seja possível a obtenção de materiais com poros adequados/específicos as características de determinadas aplicações.

O processo produz componentes macrocelulares com características distintas, adequadas para uma variedade de aplicações (Fukushima, Yoshizawa e Colombo, 2014). Assim, nos últimos anos, o processo vem sendo utilizado em diversos ramos industriais, como aeroespacial, construção, transporte, energia e biomédica (Sun *et al.*, 2018; Nelson e Naleway, 2019). Algumas das principais



aplicações reportadas são como membranas, scaffolds, isoladores térmicos e acústicos e suportes catalíticos (Han *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2018).

### *Scaffolds para engenharia de tecido*

A água é um solvente ecológico e o uso de cristais de gelo como agentes porogênicos é verde e sustentável. Isso é particularmente benéfico para aplicações biológicas. Desta forma, bio-scaffolds para aplicações em engenharia de tecidos (Qian e Zhang, 2011) obtidos por *freeze-casting* vêm ganhando grande visibilidade nos últimos anos.

Os scaffolds são um dos principais elementos da engenharia do tecido ósseo, fornecendo uma estrutura de suporte para a colonização celular, proliferação e subsequente nova formação óssea (NBF). Um scaffold ideal deve ter vários recursos, como propriedades mecânicas apropriadas, excelente bioatividade, boa biodegradabilidade e estrutura altamente porosa (Semyari *et al.*, 2018).

O *freeze-casting* foi aplicado na produção de scaffolds (Ho *et al.*, 2004; Wu, J. *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2017; Jia *et al.*, 2018; Semyari *et al.*, 2018; Singh e Soundarapandian, 2018; Sun *et al.*, 2018) de polímeros sintéticos e naturais para aplicações de engenharia de tecidos e sua aplicação na produção de scaffolds biocerâmicos porosos vem recebendo interesse desde a década passada (Fu *et al.*, 2008). Para permitir uma alta densidade de células semeadas e promover a neovascularização ao ser implantado *in vivo*, os scaffolds devem possuir alta porosidade, grande área de superfície, tamanho de poro adequado (na faixa de 50 a 200 $\mu\text{m}$ ) e estrutura de poros altamente interconectada, além de biocompatibilidade e biodegradabilidade (Ho *et al.*, 2004).

Nesse contexto, scaffolds de hidroxiapatita preparados por *freeze-casting* (Fu *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2018; Semyari *et al.*, 2018; Tang, Mao, Xu, *et al.*, 2018) mostram excelentes propriedades mecânicas, mesmo com elevada porosidade aberta, se mostrando candidatos potenciais para biomateriais, como por exemplo, implantes de dentes e ossos.

Para aplicações dentárias, elevadas porosidades e pequenos tamanhos de poros são mais interessantes. Assim, o *freeze-casting* se destaca como uma ferramenta para esta aplicação por permitir a obtenção de corpos com tamanho de poros da ordem de poucos microns. A composição química da hidroxiapatita (HA) é

semelhante à da dentina e a afinidade química entre elas é semelhante. Scaffolds porosos de HA com a mesma estrutura de poros, distribuição e permeabilidade das dentinas (tamanho dos poros de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , estrutura graduada) foram projetados (Tang, Mao, Xu, *et al.*, 2018) para substituir a barreira da dentina, o que pode, segundo os autores, fornecer um método econômico, clinicamente relevante, de alta repetição e de alta qualidade para avaliações de biocompatibilidade de materiais de restauração dentária (Tang, Mao, Xu, *et al.*, 2018).

Singh e Soundarapandian (2018) adotaram o método de *freeze-casting* à base de canfeno para fabricar scaffolds com partículas de tamanho micro, nas quais o tamanho dos poros, a porosidade e a resistência à compressão foram controladas por diferentes condições de congelamento e de carga de sólidos. Os autores observaram que o tamanho e a orientação dos poros, a porosidade e a resistência à compressão foram majoritariamente dependentes da carga do sólido e, em particular, as amostras submetidas a temperatura de congelamento constante mostraram menor tamanho de poro e maior resistência à compressão comparado com as amostras submetidas a taxa de congelamento constante, constatando a viabilidade do uso do *freeze-casting* para a fabricação de implantes ósseos.

#### *Aplicações na área energética*

Na área de aplicações energéticas, os materiais obtidos por *freeze-casting* podem ser utilizados como células de combustível de óxido sólido, membrana de separação de gases quentes, reator de membrana catalítica e filtros para metal fundido (Hammel *et al.*, 2014; Gaudillere e Serra, 2016; Nishihora *et al.*, 2018).

No caso das membranas, existem amplos exemplos de uso de membranas de filtração ou de tratamento com estruturas cerâmicas assimétricas. Essas membranas podem ser constituídas por apenas uma camada ou por duas camadas. As constituídas por duas camadas são em geral compostas por uma camada fina, que responde pela filtração/tratamento propriamente dito e uma segunda responsável por ser o substrato da primeira e fornecer resistência mecânica para a fina camada de filtração.

O *freeze-casting* possibilita a obtenção de materiais com assimetria de poros, com canais (poros) orientados. Isso permite várias vantagens para seu uso como o

substrato em membranas de filtração ou tratamento, podendo ser aplicados como materiais em membranas mono-camada ou multicamada.

Nas membranas mono-camadas, a estrutura da peça tem que ser controlada para evitar a presença de poros assimétricos, o que é conseguido controlando a velocidade de congelamento e utilizando-se aditivos. Já sua aplicação em membranas multi-camadas, faz uso da estrutura assimétrica dos poros obtidas com o *freeze-casting*, sendo a maioria das aplicações desses materiais em membranas.

Nas membranas multi-camadas as camadas filtrantes da membrana geralmente são muito finas ( $<100\ \mu\text{m}$ ), já que o transporte de massa é inversamente proporcional a espessura da camada. O uso de substratos assimétricos permite orientar e maximizar o fluxo e assim, possibilita o uso de camadas filtrantes finas com elevada permeabilidade. Por outro lado, camadas cerâmicas finas são frágeis e apresentam baixa resistência, mas o uso de substratos com poros alinhados, com características colunares, permite uma resistência mecânica adequada a camada mais fina e aumenta a robustez das membranas (Rachadel *et al.*, 2017).

A técnica *freeze-casting* tem sido usada, também, por pesquisadores (Hu *et al.*, 2010; Hammel *et al.*, 2014) para produzir espumas unidirecionais alinhadas, e um controle significativo foi exercido sobre o tamanho e a porosidade dos poros. Quando canfeno ou água são usados como veículos de congelamento, estruturas dendríticas são formadas ao longo dos canais alinhados. Esses dendritos são características muito essenciais nas aplicações de filtração, porque conectam os vários canais, tornando a espuma reticulada, melhorando as propriedades do fluxo de fluido. Além disso, devido à estrutura afilada dos canais provocada pelo gradiente de temperatura encontrado no processo, as espumas obtidas por *freeze-casting* têm o recurso adicional da espuma hierárquica com a capacidade de filtrar uma ampla variedade de tamanhos de partículas (Hu *et al.*, 2010; Hammel *et al.*, 2014).

### *Isolamento térmico*

A necessidade de isolamento térmico é crítica para o desenvolvimento tecnológico de vários processos industriais, que não seriam possíveis sem o isolamento térmico adequado. O isolamento térmico ajuda a reduzir o consumo de energia durante o processamento térmico de materiais e também protege o espaço circundante do calor no ambiente de processamento (Hammel *et al.*, 2014). Embora

a condutividade térmica do material monolítico sólido seja uma propriedade intrínseca, a porosidade (porcentagem de poros) e a microestrutura (tamanho dos poros, espessura da parede, morfologia etc.) do material poroso afetam significativamente a condutividade térmica. Para projetar cerâmica porosa para fornecer a condutividade térmica desejada, o método de processamento precisa ser considerado e pensado de acordo com a aplicação final (Li e Li, 2012).

Uma característica comum da microestrutura de algumas espumas obtidas por *freeze-casting* é a estrutura dendrítica. A presença de dendritos promove a interconectividade entre os canais de poros, promovendo a corrente de convecção de fluxo cruzado entre os canais. Características de poros dendríticas são essencialmente evitadas para aplicações de isolamento, todavia, é possível através do *freeze-casting* criar canais de poros sem microestrutura dendrítica se um agente orgânico de gelificação for incluído (Hammel *et al.*, 2014).

Fukushima e colaboradores (2010; 2014; 2016a) e Cilla *et al.* (2016) utilizaram a gelatina na fabricação de cerâmicas porosas, visando a obtenção de materiais com estruturas de poros adequadas para isolamento térmico e observaram a ausência de poros dendríticos. Outros pesquisadores, como Li e Li (Li e Li, 2012) utilizaram o solvente TBA para evitar a formação das dendritas, eles observaram que os canais porosos em sua espuma eram verticalmente retos e paralelos uns aos outros. Esse tipo de microestrutura seria eficaz para fins de isolamento (Hammel *et al.*, 2014). Dessa forma, o *freeze-casting*, conforme o uso apropriado da combinação solvente/aditivo evidencia possuir grande potencial para a produção de materiais porosos visando aplicações de isolamento térmico.

## 2.7 Estado da Arte

Nos últimos anos houve um grande avanço nas pesquisas na área de desenvolvimento de materiais porosos obtidos por técnicas que controlem o grau de porosidade e a morfologia dos poros. A tecnologia de *freeze-casting* tem recebido crescente atenção como um método de processamento para fabricar os materiais porosos devido às vantagens de fácil operação e controle da morfologia (Du *et al.*, 2018).

Estudos extensivos foram realizados visando avaliar a influência dos vários parâmetros de processamento no processo *freeze-casting*, incluindo tamanho de partícula, forma de partícula, velocidade frontal de congelamento e escolha do solvente, onde a maioria desses estudos utiliza uma suspensão coloidal de cerâmica e examinam a interação das partículas cerâmicas suspensas com a fase líquida solidificante (Naviroj *et al.*, 2017).

Miller *et al.* (2018) realizaram um estudo dos efeitos dos parâmetros de processamento na rede porosa obtida por *freeze-casting*, investigando a influência da carga de sólidos, tamanho de partícula e condições de congelamento no tamanho dos poros, espessura da parede e área de superfície, obtendo modelos matemáticos que permitem que os pesquisadores escolham os parâmetros adequados que resultarão nas características desejadas da rede de poros para a aplicação pretendida.

Deville (2008) publicou uma revisão sobre o processo *freeze-casting* de cerâmicas porosas, abordando as conquistas e os problemas encontrados. Em 2010 publicou outra revisão sobre essa técnica aplicada a biomateriais, abordando a estrutura, propriedades e oportunidades destes materiais obtidos por *freeze-casting* (Deville, 2010). Liu *et al.* (2016) revisou as estratégias de fabricação e as aplicações de cerâmicas porosas obtidas por *freeze-casting*. Já Gaudillere e Serra (2016) realizaram uma revisão sobre fabricação de suportes cerâmicos altamente porosos e hierárquicos para aplicações energéticas utilizando o processo *freeze-casting*. Recentemente, (White *et al.*, 2018) revisaram sobre as aplicações dos materiais obtidos por este método e Scotti e Dunand (2018) realizaram uma revisão sobre o processamento, microestrutura e propriedades do método *freeze-casting*.

Nos últimos anos Tang e colaboradores (2016) realizaram diversos estudos sobre o método *freeze-casting*, incluindo a fabricação de cerâmicas porosas utilizando água-tetrabutil-álcool como solventes do processo (Tang *et al.*, 2016), além de outros estudos recentes envolvendo este método (Tang, Mao, Qiu e Wu, 2018; Tang, Mao, Qiu e Zhao, 2018; Tang, Mao, Qiu, Zhao, *et al.*, 2018; Tang, Mao, Xu, *et al.*, 2018; Tang, Wu, *et al.*, 2018).

Fukushima e colaboradores e Cila *et al.* (2016) produziram diversos materiais com alta porosidade através do processo *freeze-casting* utilizando diferentes matérias-primas e gelatina como aditivo para modificação da morfologia dos poros do material, incluindo:

- (i) carбето de silício, com 86% de porosidade e resistência à compressão de 16,6 MPa (Fukushima *et al.*, 2010);
- (ii) sílica, com porosidade entre 85 – 91% (Fukushima e Yoshizawa, 2015);
- (iii) alumina, com 86% de porosidade (Fukushima *et al.*, 2013);
- (iv) mulita, 91% de porosidade, condutividade térmica de 0,23 a 0,38 W/mK e resistência à compressão de 1,4 – 21,7 MPa (Fukushima e Yoshizawa, 2016a); e
- (v) mulita-zircônia, com 89,1% de porosidade, condutividade térmica de 0,28 W/mK e resistência à compressão de 11,3 MPa (Fukushima e Yoshizawa, 2016b);
- (vi) Cerâmica porosa a partir de argila, com porosidade entre 68 – 74% e resistência a flexão entre 1,17 – 3,05 MPa (Cilla *et al.*, 2016).

Desta forma, observa-se que o processo *freeze-casting* continua em ascensão, e que necessita ainda de mais estudos para uma melhor compreensão de como a microestrutura dos poros é afetada pelos parâmetros do processo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas como matérias-primas a Alumina calcinada S4G (ALCOA); quartzo (Arnil); poliacrilato de amônio, (511 Lioperse®, Miracema-Nuodex Indústria Química Ltda) conhecido comercialmente por drew; ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ , Synth), hidróxido de amônio P.A. ( $NH_4OH$ , Synth); gelatina comercial, (Royal, sem sabor – Mondelez Brasil Ltda); e água destilada.

#### 3.2 Metodologia

A Figura 10 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção das cerâmicas porosas obtidas pelo processo *freeze-casting*. A metodologia utilizada nesta pesquisa foi adaptada da utilizada por Cilla *et al.* (2016).

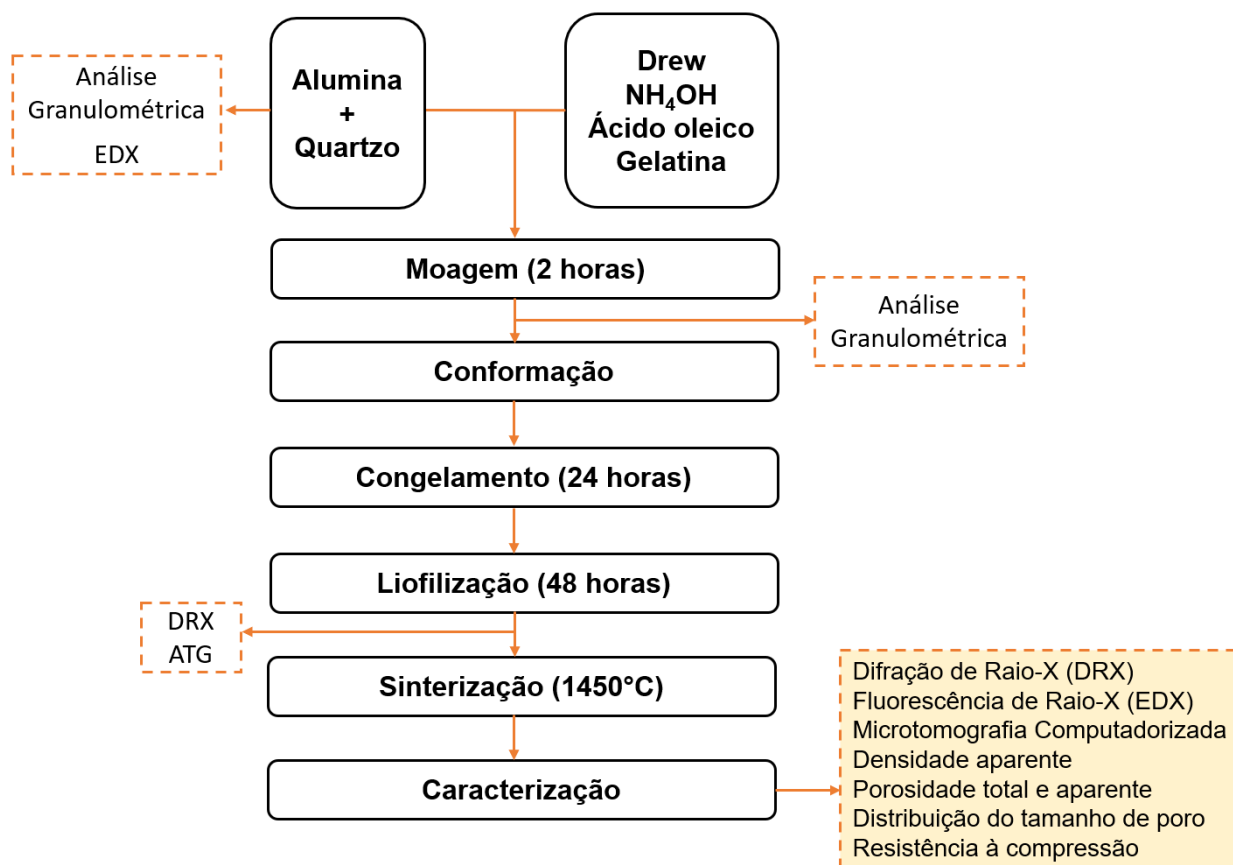


Figura 10 - Fluxograma da metodologia utilizada na produção das cerâmicas porosas.

Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 30% e 40% de sólidos (em volume), em água destilada, sendo o sólido constituído por 48% de alumina e 52% de quartzo. Como dispersante utilizou-se o poliacrilato de amônio (Drew). Ácido oleico foi adicionado a dispersão para auxiliar na hidrólise alcalina (reação de saponificação) e hidróxido de amônio para regular o pH (acima de 10) e reagir com o ácido oleico, favorecendo conseqüentemente, a formação da espuma cerâmica. Em seguida adicionou-se a gelatina. As dispersões permaneceram por 2 horas em moinho de bolas CFW-08 (Vector Inverter). A Tabela 4 apresenta a composição das amostras produzidas.

Tabela 4 - Composição das dispersões para a produção das cerâmicas porosas via *freeze-casting*.

	B1 (%)	B2 (%)	B3 (%)	L61 (%)	L63 (%)	L71 (%)	L73 (%)
Água	60	60	60	60	60	70	70
Sólido	40	40	40	40	40	30	30
Drew	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ácido oleico	0,0	0,5	0,0	0,5	1,0	0,5	1,0
NH <sub>4</sub> OH	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	1,0
Gelatina	0,0	0,0	1,5	1,5	1,5	2,5	2,5

Em seguida, as dispersões foram vertidas em moldes com medidas de 3,0 x 2,0 x 1,0 cm e postas em freezer com temperatura de -5°C. Após o congelamento das amostras realizou-se a etapa de liofilização (FreeZone 4.5, Labconco, com temperatura de *trap* de -105°C) e queima em atmosfera estática (Maitec – Fornos INTI). Foram utilizadas as seguintes condições de queima: taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, com patamares de 2 horas em 300°C e 1 hora em 1450°C.

Após a obtenção das peças finais, foram realizadas as devidas caracterizações.



### 3.1.2 Caracterização

#### 3.2.1.1 Análise Granulométrica (AG)

Para análise granulométrica por difração de laser, a dispersão permaneceu em moinho de bolas por 2 horas, com velocidade de rotação de 30 rpm, em seguida a dispersão foi colocada no equipamento (1064, Cilas) em modo úmido, até atingir a concentração de 150 unidades de difração/área de incidência. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### 3.2.1.2 Fluorescência de Raios X (EDX)

As análises químicas das amostras foram realizadas através de ensaio de fluorescência de raios X (EDX-720, SHIMADZU), com geração de raios X feita por meio de um tubo com alvo de Rh. As amostras foram passadas em peneira ABNT nº200. A partir dos espectrômetros de raios X foi determinado os elementos presentes nas amostras, como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O e SO<sub>3</sub>. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### 3.2.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro (XRD - 6000, SHIMADZU), na faixa de  $2\theta = 2^\circ - 60^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$ , tempo de passo de 0.60 s e velocidade do goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ , utilizando a radiação  $\text{K}\alpha$  do Cobre (40kV/30mA). As amostras foram passadas em peneira ABNT nº200. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### 3.2.1.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

As curvas termogravimétricas (DTG 60, SHIMADZU) foram obtidas em ensaio utilizando atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) com cadinho de alumina, fluxo de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura que varia da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### 3.2.1.5 Microtomografia Computadorizada ( $\mu\text{TC}$ )

Para a obtenção das microtomografias foi utilizado um equipamento de microtomografia (Skyscan 1171, Bruker). As imagens bidimensionais foram obtidas com rotação de  $0,4^\circ$  entre os quadros. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia e Imagem Biológica (LAMIB), da Unidade Acadêmica de Odontologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Através da microtomografia computadorizada foram obtidos os valores de porosidade total, e a partir das imagens bidimensionais obtidas foi realizada a medida de distribuição do tamanho de poros pelo Software ImageJ, utilizando uma contagem de 500 poros para as amostras com alta porosidade e 200 poros para as amostras de baixa porosidade. Nas amostras com poros orientados/anisométricos realizou-se as medidas do comprimento e da espessura dos poros e nos poros isométricos foram medidos os maiores e os menores diâmetros dos poros observados nas micrografias.

#### 3.2.1.6 Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)

Para o cálculo da densidade e da porosidade foi utilizado o princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220. As amostras passaram por três pesagens (AS2000C, Marte), onde foram pesadas as amostras secas, imersas e úmidas. Primeiramente, foram pesadas as amostras secas, em seguida as amostras permaneceram por 24 horas em bquer com água, posteriormente foi realizada a pesagem das amostras imersas, e por fim foi retirado o excesso de água das amostras e realizada a pesagem das amostras úmidas.

Para os cálculos utilizou-se as seguintes equações:

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{I})$$

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} * 100 \quad (\%) \quad (\text{II})$$

$m_s$  = amostra seca

$m_u$  = amostra úmida

$m_i$  = amostra imersa

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### 3.2.1.7 Ensaio Mecânico de Compressão

Os corpos foram submetidos a ensaio de resistência a compressão no equipamento de ensaios mecânicos, marca INSTRON, utilizando uma célula de carga de 500N para amostras com alta porosidade e carga de 5000N para amostras de menor porosidade, com uma taxa de compressão de 0,1 mm/min. O ensaio foi realizado no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) do programa de pós-graduação em odontologia na Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 11 apresenta as curvas de distribuição do tamanho de partícula dos pós cerâmicos e da dispersão de alumina e quartzo utilizada na produção das cerâmicas porosas obtidas por *freeze-casting*.

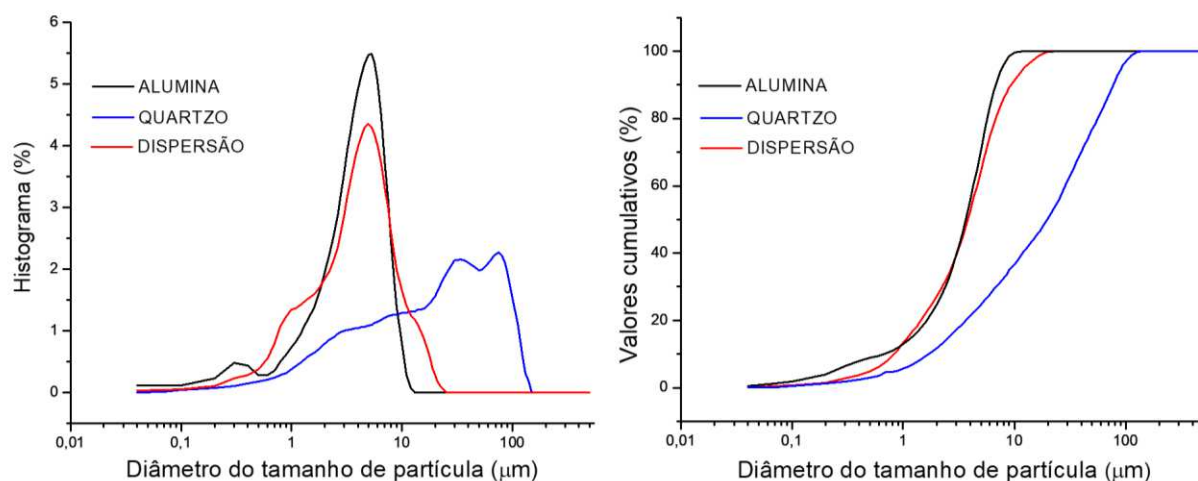


Figura 11 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e da dispersão utilizadas para produção das cerâmicas porosas.

A partir da Figura 11 observa-se que a alumina apresentou um comportamento bimodal, enquanto o quartzo e a dispersão apresentaram um comportamento multimodal. A alumina apresentou uma faixa estreita de tamanho de partículas compreendida entre 0,04 – 12  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de 3,76  $\mu\text{m}$ , enquanto o quartzo apresentou uma larga faixa de tamanho de partícula compreendida entre 0,04 – 140  $\mu\text{m}$  com diâmetro médio de partícula de 30,06  $\mu\text{m}$  e a dispersão apresentou uma faixa de tamanho de partícula compreendida entre 0,04 – 23  $\mu\text{m}$  com diâmetro médio de 4,57  $\mu\text{m}$ . Segundo Deville (2013), o tamanho médio de partículas de pós cerâmicos para o processo *freeze-casting* deve estar compreendido entre 0,2 – 5  $\mu\text{m}$ , o que indica que as matérias primas utilizadas não apresentam a granulometria tipicamente observada na literatura para esta técnica. Deve-se destacar que partículas muito grosseiras podem não ser segregadas durante o congelamento influenciando o tamanho de poros formado e dificultando a formação de uma estrutura de poros que seja réplica da estrutura congelada. Os valores referentes ao  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  e Diâmetro médio estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores referente a distribuição do tamanho de partículas dos pós cerâmicos e da dispersão.

	Diâmetro a 10% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 50% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 90% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
Alumina	0,7	3,6	6,8	3,8
Quartzo	1,7	19,7	77,4	30,1
Dispersão	0,8	3,8	9,3	4,6

A distribuição do tamanho de partícula torna-se de extrema importância no processo *freeze-casting* durante a etapa de preparação da suspensão, já que afeta a etapa de congelamento que conseqüentemente influencia na forma, tamanho e distribuição dos poros no material. Tamanho de partículas menores promovem a obtenção de tamanho de poros menores e em maiores quantidades. Portanto, neste caso, a alumina possivelmente pode favorecer a obtenção de poros menores no corpo cerâmico obtido, enquanto o quartzo possivelmente favorece a obtenção de poros maiores, desta forma, espera-se que o material obtido apresente uma larga distribuição de tamanho de poros, levando-se em consideração também outros parâmetros como a adição da gelatina e o teor de agentes espumantes.

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise química das matérias-primas e das amostras obtidas, onde é possível observar as porcentagens dos constituintes presentes nas amostras.

Tabela 6 - Valores referente a composição química das matérias-primas e das amostras obtidas.

Amostras	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Si}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	Outros
Alumina	95,9	3,2	0,6	0,2	0,1	---	---
Quartzo	4,3	94,5	0,6	0,1	---	0,4	---
B1	50,6	48,6	0,4	0,1	0,1	0,2	---
L61	57,6	41,9	0,1	0,1	0,1	0,2	---
L71	56,7	41,5	---	0,1	0,1	0,2	1,4

Observa-se que tanto a alumina como o quartzo utilizado apresentam uma pureza de aproximadamente 95%. A amostra sem aditivos (B1) apresentou

composição com aproximadamente 50% de alumina e 48% de quartzo, a amostra B3 apresentou mesma composição da amostra B1, as amostras (L61 e L71) apresentaram composição em torno de 57% de alumina e 41% de quartzo (as amostras L63 e L73 apresentaram mesma composição química das amostras L61 e L71). Além disso, nota-se que as amostras apresentaram baixos teores de impurezas, o que se torna desejado no processo *freeze-casting*, já que as impurezas podem afetar a morfologia final dos poros da peça.

A Figura 12 apresenta as curvas da análise termogravimétrica à 1000°C para B1 e L61 e à 1300°C para L73. As amostras B1, L63 e L73 apresentaram uma etapa de decomposição térmica entre 200 – 400 °C com perdas de massa de 1,3% para a amostra B1, 2,5% para a amostra L63 e 3,8% para a amostra L73, e perda de massa total de 4,2% e 6,5% para as amostras submetidas até 1000°C (B1 e L61), respectivamente, e 13% para a amostra L73 submetida até 1300°C. Essa pequena perda de massa até aproximadamente 400°C é consequência do pequeno teor de matéria orgânica utilizada durante o processo de queima. As perdas acima de 600°C serão analisadaa em trabalhos futuros, porque não está clara a sua associação com as matérias primas utilizadas. As amostras B3, L61 e L71 apresentaram comportamento semelhante as apresentadas na Figura 12.

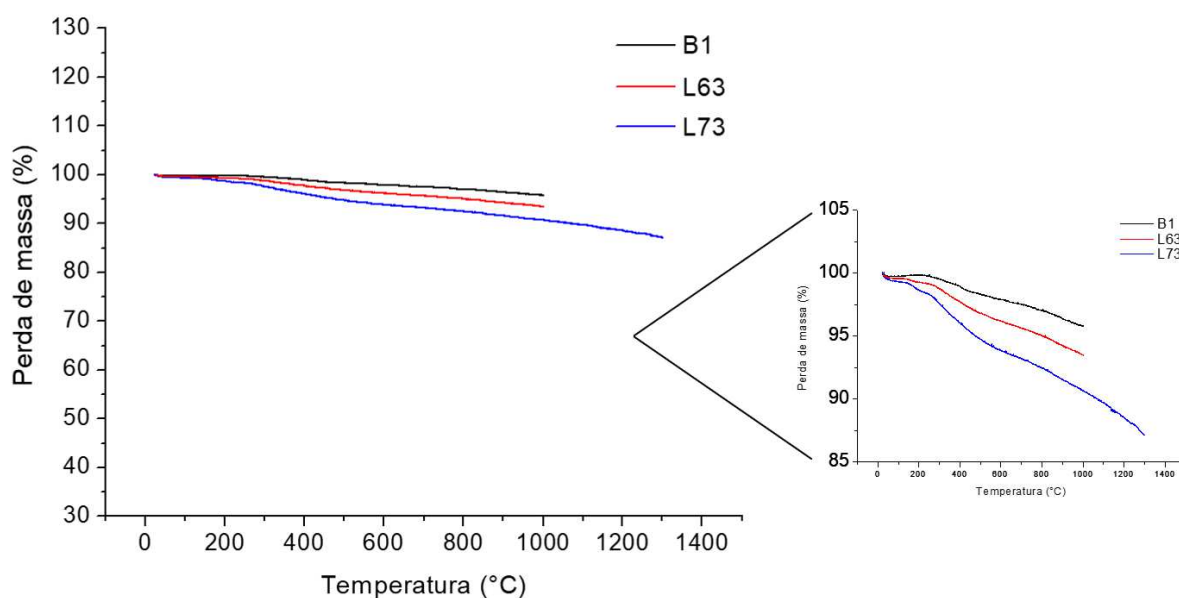


Figura 12 - Curva termogravimétrica das cerâmicas porosas obtidas em atmosfera de N<sub>2</sub> com razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas porosas obtidas através da mistura de alumina e quartzo, preparados pelo processo *freeze-casting*, antes da queima e após queima à 1450 °C.

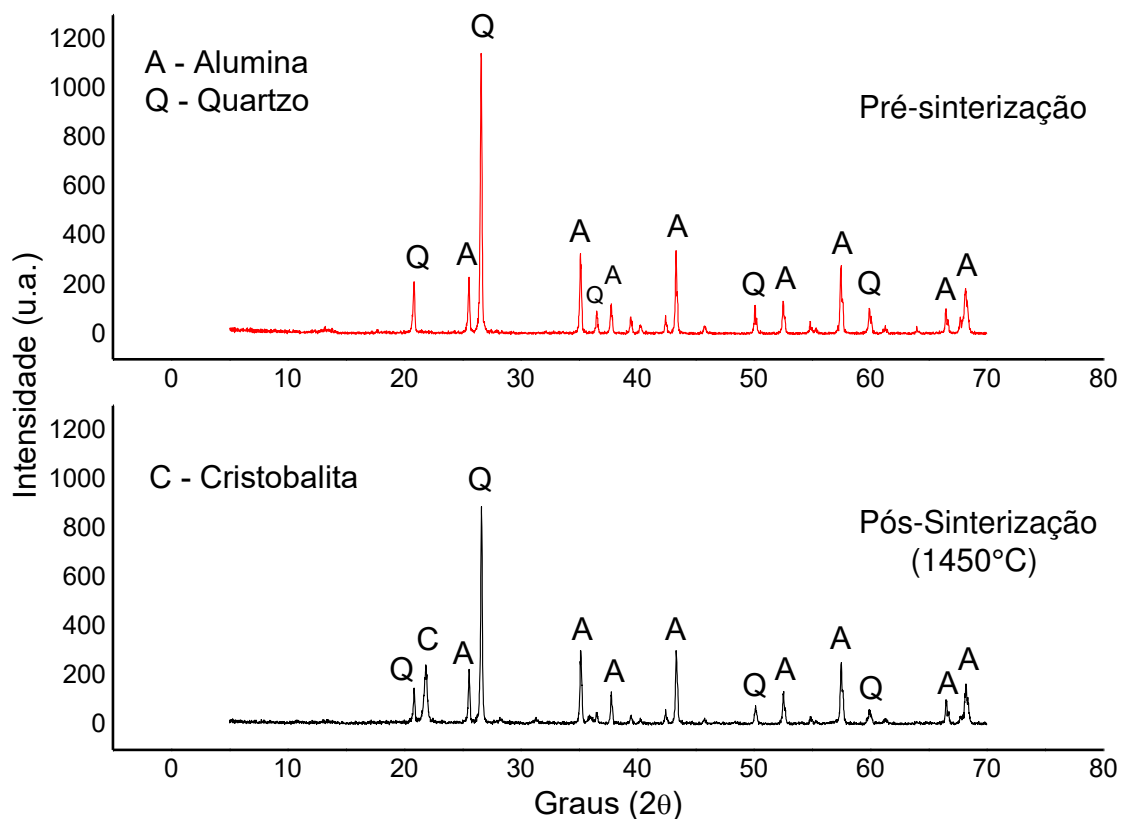


Figura 13 - Difratogramas de raios-x da amostra antes e após sinterização a 1450°C.

Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento microestrutural observado na Figura 13, no qual é possível observar que as amostras apresentaram as fases alumina, A (Carta JCPDS 89-7717) e quartzo, Q (Carta JCDPS 46-1045), antes e após sinterização. Observou-se o surgimento de apenas, aproximadamente, 6% de cristobalita, C (Carta JCPDS 39-1425), nas amostras sinterizadas, devido a transformação de fase do quartzo presente.

A Figura 14 apresenta as amostras, após queima, obtidas através do processo *freeze-casting*, sem e com adição de gelatina e ácido oleico e com diferentes proporções de carga sólida.

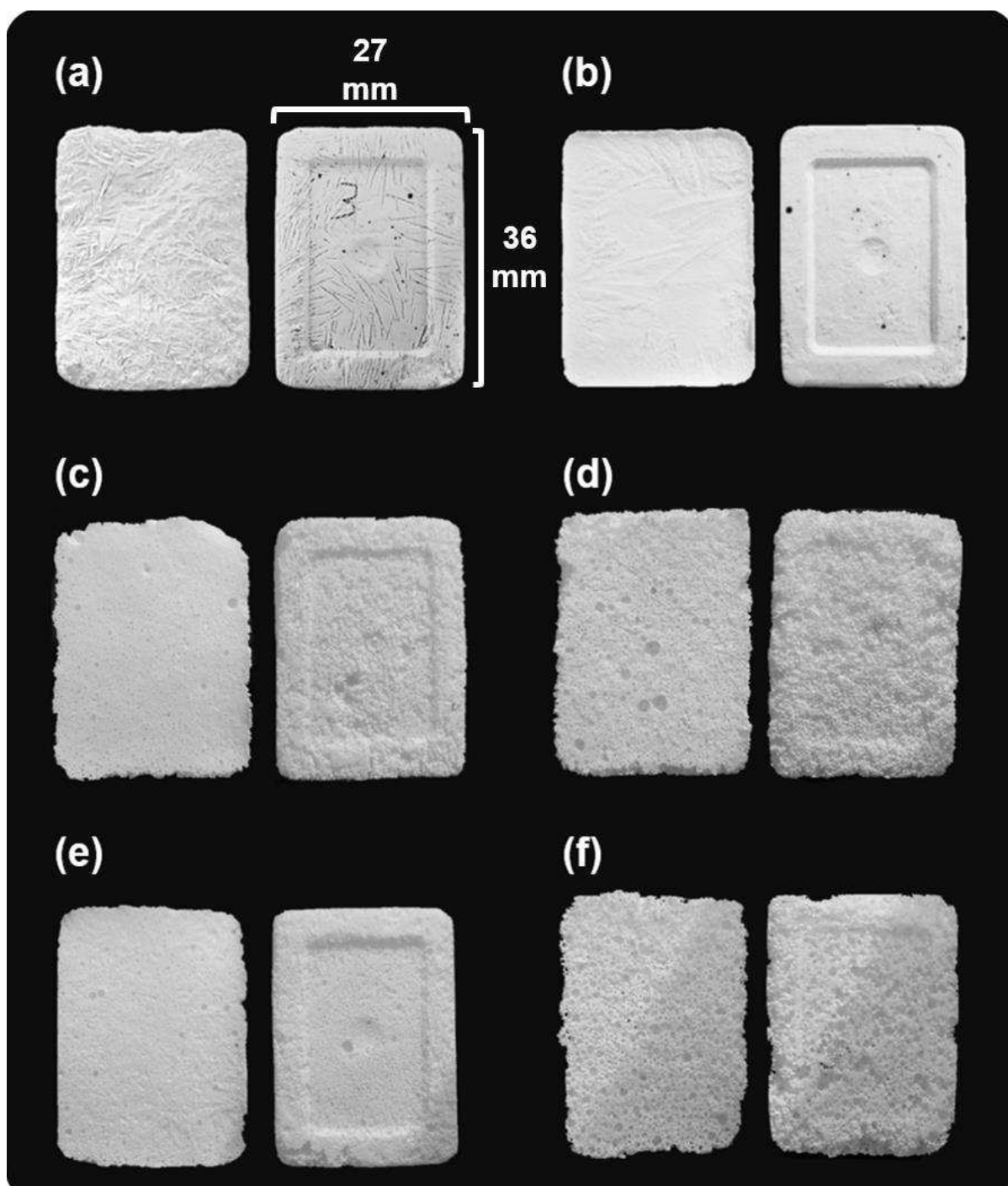


Figura 14 - Cerâmicas porosas obtidas através do processo *freeze-casting*. Amostras: B1 (a); B3 (b); L61 (c); L63 (d); L71 (e) e L73 (f).

As cerâmicas porosas obtidas apresentaram integridade estrutural, com ausência de trincas e, sendo possível observar, aparentemente, o sucesso no objetivo proposto neste trabalho de se utilizar a gelatina como aditivo para evitar o



desenvolvimento de poros lamelares, com características dendríticas, nos corpos liofilizados.

Observa-se na Figura 14a que a amostra sem gelatina apresentou visivelmente poros lamelares, ocasionados pelo congelamento direcional da água, enquanto na Figura 14b, com a presença da gelatina observa-se, aparentemente, a eliminação desses poros lamelares. Nas Figuras 14c-f observa-se que a utilização do ácido oleico juntamente com o hidróxido de amônio auxiliou na formação da espuma cerâmica, produzindo corpos porosos e sem poros direcionais. Comparando a amostra B1 com as amostras L61, L63, L71 e L73 verifica-se uma mudança na morfologia dos poros, de lamelar para isométricos.

A amostra B2, que contém ácido oleico mas não contém gelatina formou espuma durante o processamento, no entanto, ela não se manteve estável durante o congelamento, não sendo possível obter uma amostra sólida, ocorrendo a desintegração da amostra após o congelamento, como pode ser observado na Figura 15.



Figura 15 - Amostra B2 após congelamento.

Sendo possível observar que a gelatina, além de modificar a morfologia dos poros, auxilia também na estabilização da espuma formada.

A modificação morfológica dos poros pôde ser comprovada através da microtomografia computadorizada. A Figura 16 apresenta secções obtidas com a microtomografia computadorizada da amostra sem a adição de gelatina (responsável pela modificação da morfologia dos poros e estabilização da espuma cerâmica) e sem adição do ácido oleico (responsável pela reação de saponificação para a formação da espuma).

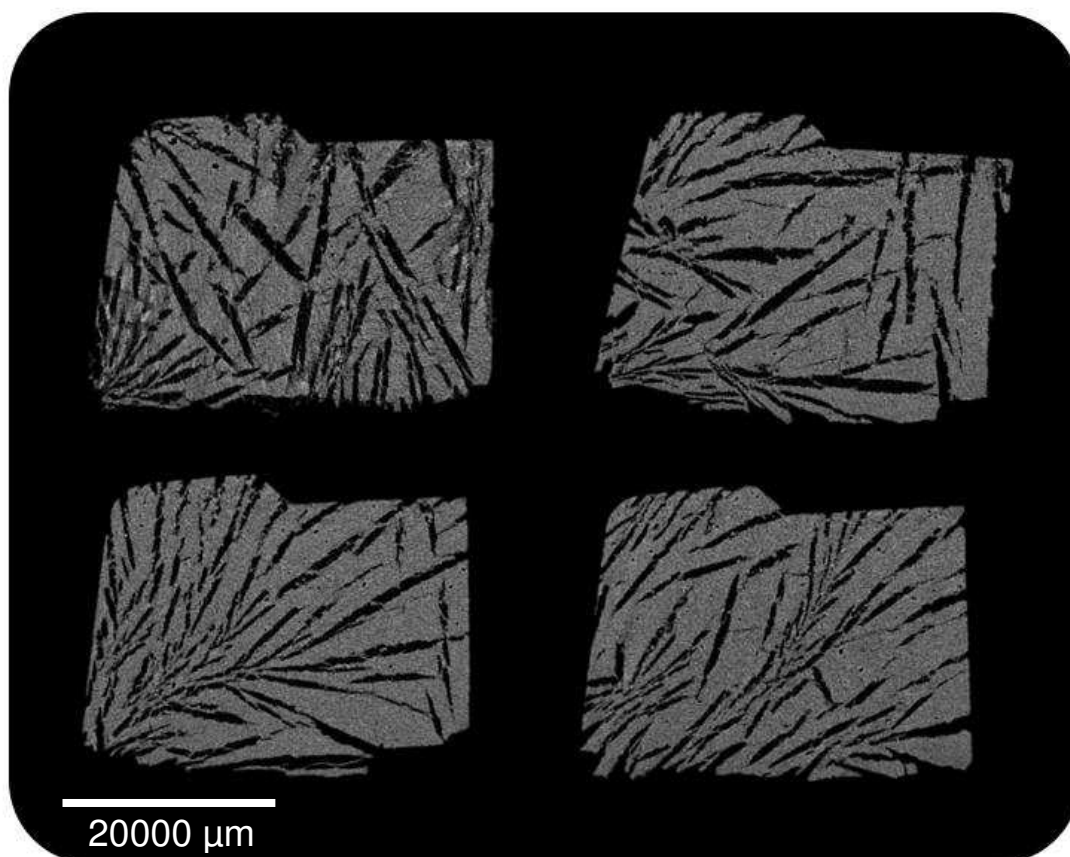


Figura 16 - Microtomografia computadorizada de diferentes secções da amostra B1.

Observa-se que a amostra sem a presença da gelatina e do ácido oleico apresentou poros lamelares e dendríticos, morfologia esta característica de materiais obtidos pelo processo *freeze-casting* utilizando a água como solvente. Nota-se nas microtomografias que, possivelmente, a região inferior esquerda atua como centro de nucleação dos poros, visto que essa área estava em contato com o molde e resfriou primeiramente, ocasionando poros orientados da superfície para o interior da amostra. Esses resultados corroboram com os observados por Peko *et al.*

(2010); Miller *et al.* (2015) e Miller *et al.*, (2018) que obtiveram poros lamelares/dendríticos utilizando a água como solvente no processo *freeze-casting*.

A Figura 17 apresenta seções da microtomografia da amostra com a adição da gelatina e sem a presença do ácido oleico. Observa-se que a adição da gelatina ocasionou a eliminação dos poros lamelares e dendríticos que são obtidos quando se utiliza água como solvente no processo *freeze-casting*, formando uma amostra mais densa e com porosidade de estrutura aparentemente celular e com tamanho de poros, aparentemente, menor. Deixando evidente que a adição da gelatina foi eficaz em alterar a morfologia dos poros.

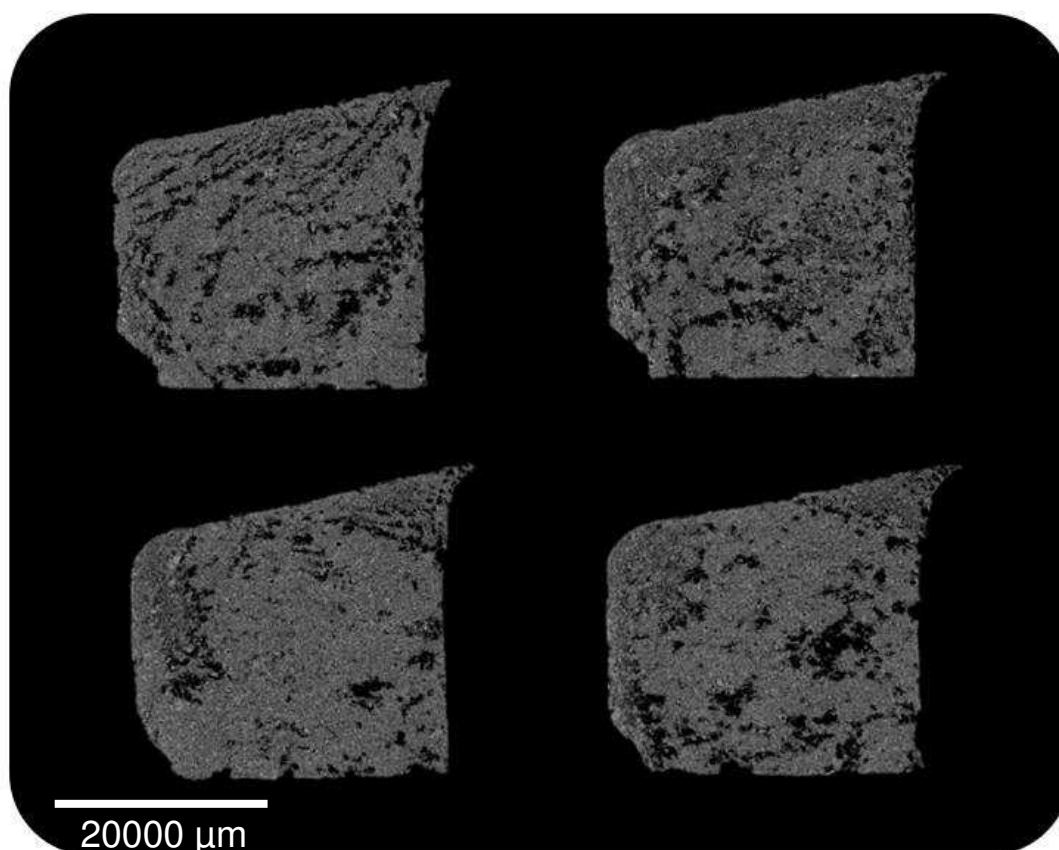


Figura 17 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra B3.

As Figuras 18 – 21 apresentam as microtomografias das amostras contendo gelatina como aditivo e ácido oleico e hidróxido de amônio como agentes espumantes.

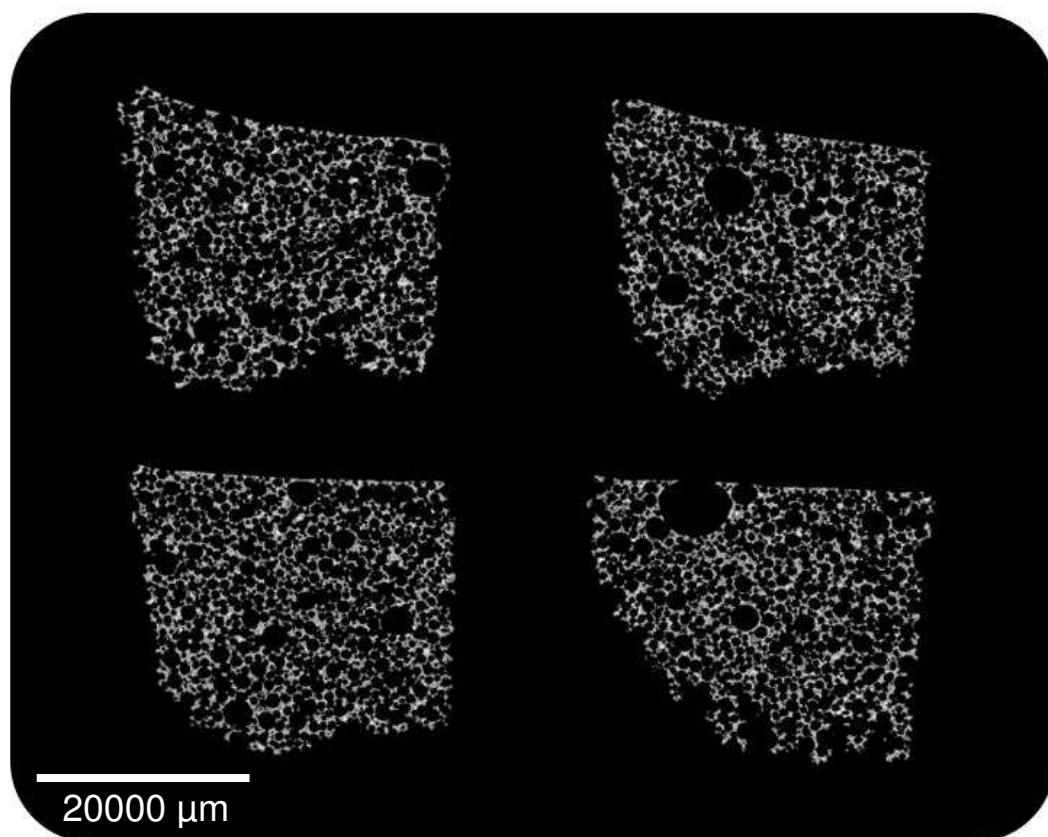


Figura 18 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L61.

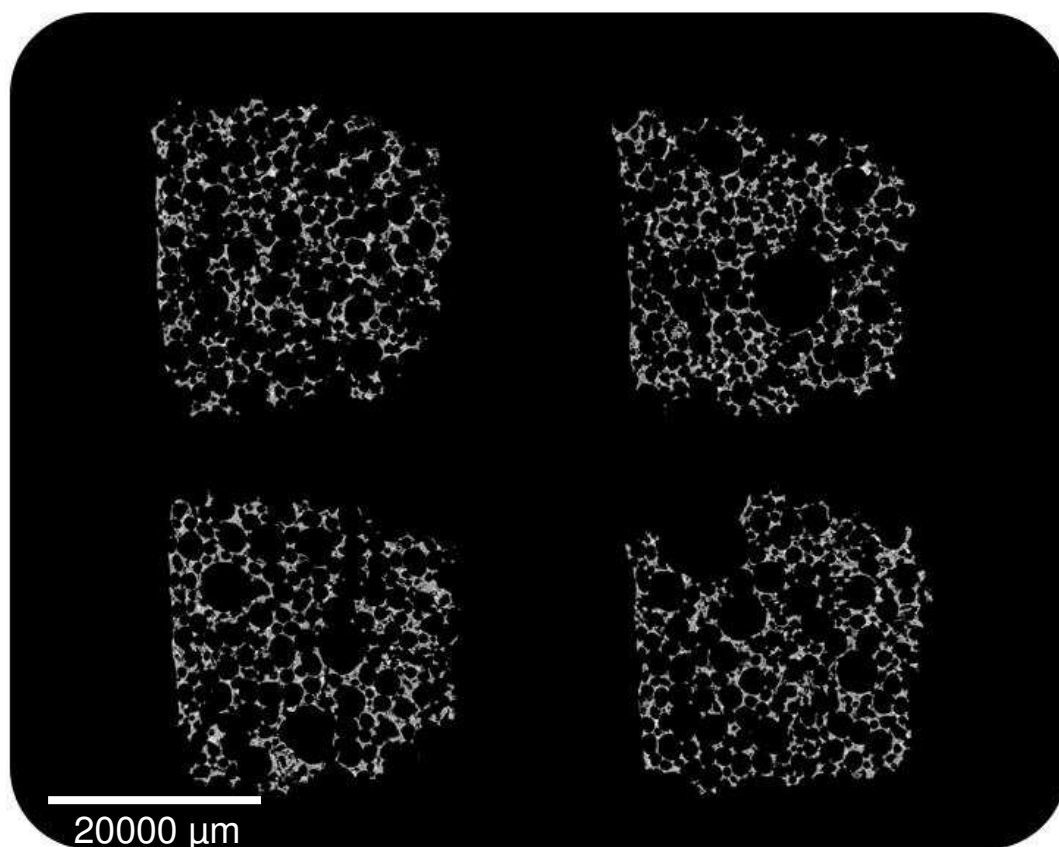


Figura 19 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L63.

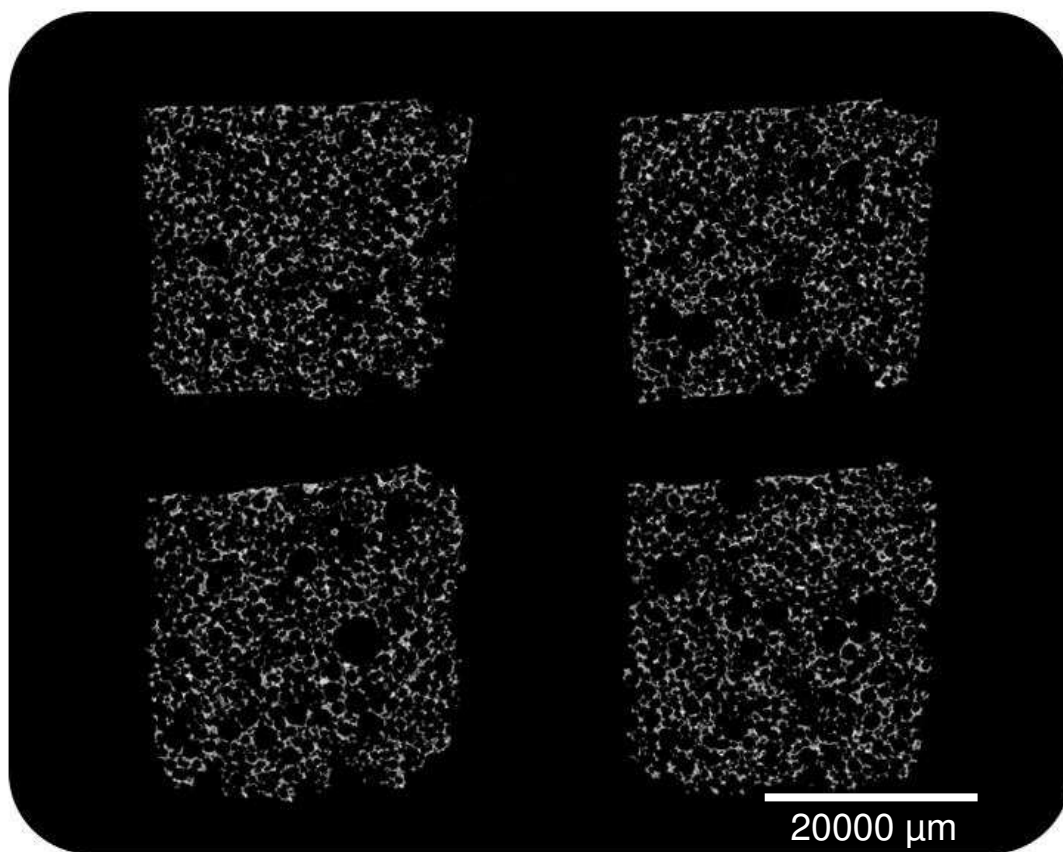


Figura 20 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L71.

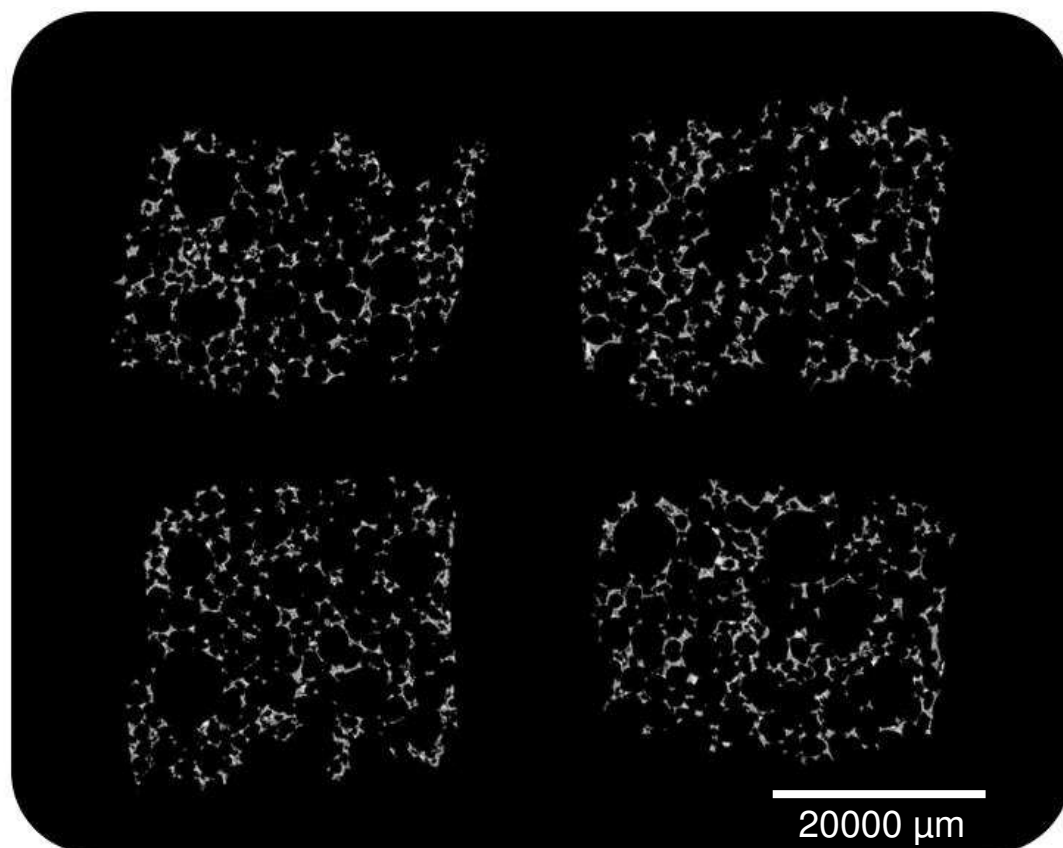


Figura 21 - Microtomografia computadorizada de diferentes seções da amostra L73.

Observa-se que as amostras apresentaram uma estrutura porosa constituída de poros isométricos com diferentes tamanhos de poros. Através da microtomografia nota-se que a amostra L61 (Figura 18) apresentou, aparentemente, uma maior quantidade de poros menores e alguns poros maiores isolados. Enquanto a amostra L63 (Figura 19), com mesma quantidade de solvente e maior teor de óleo/base, formou poros maiores e mais distribuídos. O mesmo ocorreu com as amostras contendo 70% de solvente, onde a amostra com menor teor de óleo/base (L71) (Figura 20) apresentou poros menores e mais homogêneos e a amostra com maior teor (L73) (Figura 21) apresentou poros maiores com, aparentemente, uma larga distribuição do tamanho de poros. A modificação morfológica dos poros de lamelar para celular devido a adição da gelatina corrobora com os observados por Fukushima *et al.* (2017) e Guo *et al.* (2019).

As Figuras 22 – 25 apresentam os gráficos de distribuição de tamanho de poros das amostras obtidas por *freeze-casting*. A Tabela 7 apresenta o tamanho médio de poros e a porosidade total obtidas com a microtomografia computadorizada. As amostras sem a adição da gelatina (B1) apresentaram poros anisométricos com comprimento médio de 2,77 mm e espessura média de 378,7  $\mu\text{m}$ , onde cerca de 50% dos poros estão compreendidos entre 3,0-4,0 mm de comprimento e 250-450  $\mu\text{m}$  de espessura. Através das microtomografias e da distribuição de tamanho de poros observa-se a grande anisotropia das amostras com poros orientados (lamelares/dendríticos).

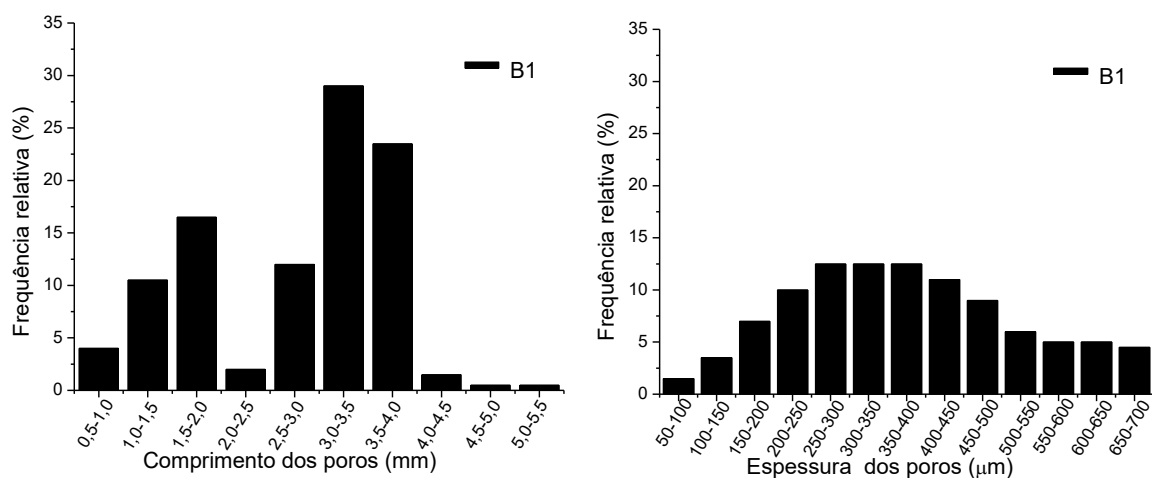


Figura 22 - Distribuição do tamanho de poros da amostra B1 produzidas por freeze-casting (medidas do comprimento e da espessura dos poros).

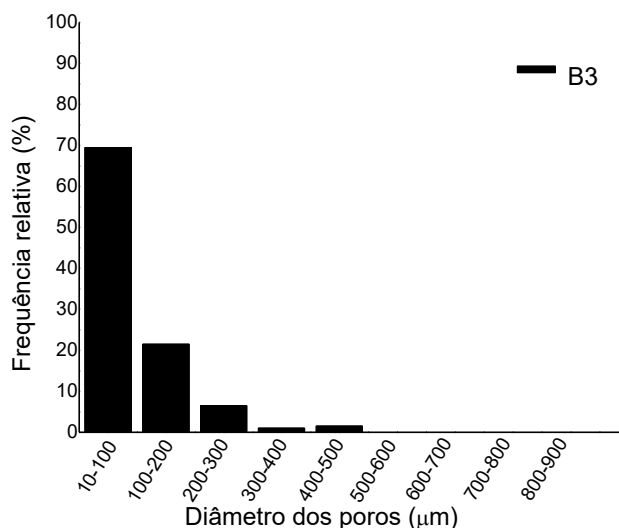


Figura 23 - Distribuição do tamanho de poros da amostra B3 produzidas por freeze-casting.

Devido a adição da gelatina, que modificou a morfologia dos poros, a amostra B3 apresentou uma faixa de distribuição de poros mais estreita, de 10 – 490 μm, com diâmetro médio dos poros em torno de 86,85 μm e com cerca de 70% dos poros entre 10 – 90 μm. Observando-se então uma redução significativa do tamanho de poros comparado com a amostra sem a presença da gelatina e sem a adição do ácido oleico.

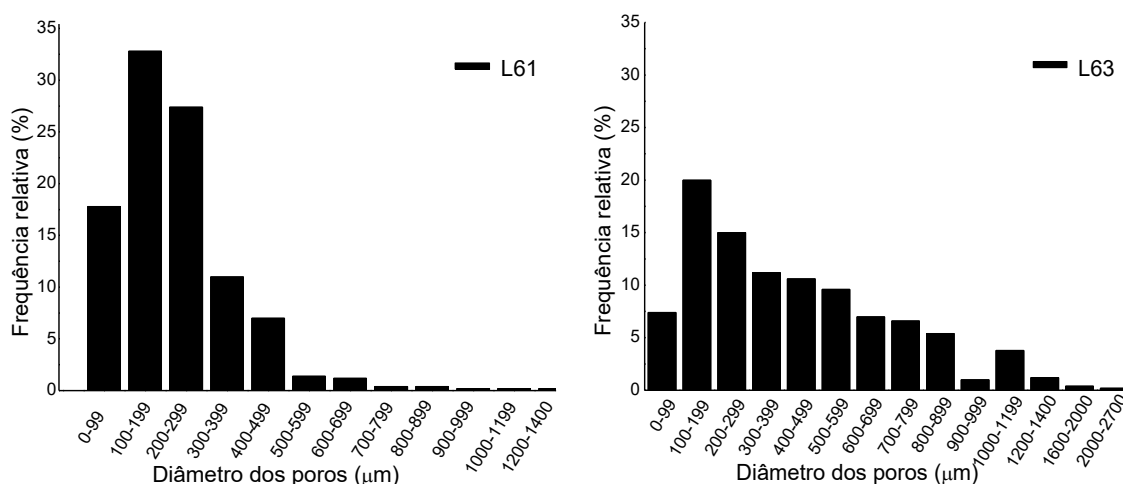


Figura 24 - Distribuição do tamanho de poros das amostras L61 e L63 produzidas por freeze-casting.

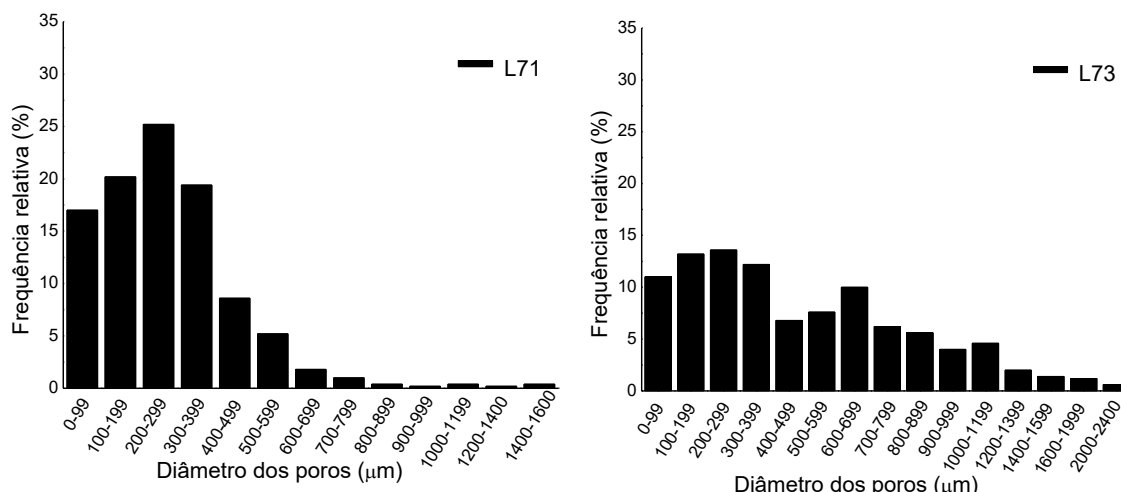


Figura 25 -Distribuição do tamanho de poros das amostras L71 e L73 produzidas por *freeze-casting*.

A amostra L61 apresentou uma média de tamanho de poros de 222,20  $\mu\text{m}$  com aproximadamente 60% dos poros compreendido na faixa de 100 - 300  $\mu\text{m}$ , correspondendo a uma faixa de distribuição de poros estreita, com alguns poros maiores isolados. Já o aumento no teor de ácido oleico e hidróxido de amônia fez com que a amostra L63 apresentasse uma maior faixa de distribuição de tamanho de poros, com diâmetro médio dos poros de 430,32  $\mu\text{m}$ , com aproximadamente 20% dos poros entre 100 – 200  $\mu\text{m}$ , 15% entre 200 – 300  $\mu\text{m}$  e cerca de 30% entre 300 – 600  $\mu\text{m}$ .

A amostra L71 apresentou um diâmetro médio de poros de 269,8  $\mu\text{m}$ , com aproximadamente 65% dos poros entre 100 – 400  $\mu\text{m}$ , indicando que o aumento no teor de água (diminuição no teor de sólidos) não afetou significativamente o diâmetro médio das amostras, comparando com a amostra L61. Por outro lado, amostra L73 apresentou a distribuição de tamanho de poros mais larga e o maior tamanho médio de poro, de 500,3  $\mu\text{m}$ , de todas as amostras, com 50% dos poros entre 20 – 400  $\mu\text{m}$ . Esta amostra foi a que apresentou maior frequência de poros maiores, com aproximadamente 26% de poros entre 600 – 1000  $\mu\text{m}$  e 10% entre 1000 – 2400  $\mu\text{m}$ .

Comparando as amostras com mesmo teor de sólidos observa-se que o aumento na proporção de ácido oleico/hidróxido de amônio promoveu a formação de poros maiores e com uma larga distribuição de tamanho de poros, o que pode ser justificado pela maior eficiência na reação de saponificação ocasionando a formação de mais espuma cerâmica. A maioria dos trabalhos da literatura reportam a obtenção de poros entre 1 – 300  $\mu\text{m}$  através do processo *freeze-casting*, como foi



observado por Hu *et al.* (2010); Matsunaga *et al.* (2017); Liu *et al.* (2018) e Singh e Soundarapandian, (2018), estão então as amostras L61 e L71 com tamanho médio de poros nessa faixa como observado na Tabela 7. Tendo em vista a larga distribuição de tamanho de poros obtida, as amostras se tornam possíveis candidatas na produção de membranas para filtração de diferentes tamanhos de partículas.

A Tabela 7 apresenta os valores referentes aos resultados das análises físicas e mecânicas das amostras obtidas pelo processo *freeze-casting* utilizando a gelatina como aditivo.

Tabela 7 - Valores referente as propriedades físicas e mecânicas das amostras obtidas.

Amostras	TMP <sup>a</sup>	Porosidade (%) <sup>b</sup>	D <sub>A</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	P <sub>A</sub> (%) <sup>d</sup>	R <sub>C</sub> (MPa) <sup>e</sup>
B1	C <sup>f</sup> 2,77 mm E <sup>f</sup> 378 μm	18,0	1,67	34,7	2,378 ± 0,211
B3	87 μm	11,0	1,59	38,6	3,543 ± 0,116
L61	222 μm	70,6	0,61	76,3	0,908 ± 0,004
L63	430 μm	82,4	0,44	85,2	0,127 ± 0,013
L71	270 μm	83,6	0,37	86,3	0,239 ± 0,009
L73	500 μm	90,2	0,30	89,8	0,035 ± 0,003

<sup>a</sup>Tamanho médio de poro; <sup>b</sup>Porosidade total determinada por microtomografia; <sup>c</sup>Densidade aparente; <sup>d</sup>Porosidade aparente; <sup>e</sup>R<sub>C</sub>=resistência a compressão; <sup>f</sup>C-Comprimento, E-Espessura

Através da Tabela 7 observa-se que a densidade aparente do material reduziu significativamente com o aumento da porosidade, sendo possível obter peças extremamente leves (até 0,30 g.cm<sup>-3</sup>), o que se torna ideal em aplicações no ramo da aeronáutica.

As amostras B1 e B3 (sem a adição do ácido oleico) apresentam baixas porosidades. A amostra B1 apresentou porosidade total de aproximadamente 18% devido a presença dos poros lamelares observados na microtomografia. Devido a adição da gelatina, e conseqüentemente, eliminação dos poros lamelares, a amostra B3 teve uma redução da porosidade total para aproximadamente 11%. Verifica-se que nessas duas amostras a porosidade total determinada por microtomografia difere da porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes. Isso pode estar relacionado a presença de poros muito pequenos da ordem de poucos micros

ou submicrométricos que o microtomógrafo não conseguiu resolver ou a poros superficiais presentes na amostra que não foram considerados porosidade no microtomógrafo. As porosidades aparentes das amostras B1 e B3 foram elevadas, acima de 30%, no entanto, são valores que restringem a gama de aplicações para materiais porosos, como suporte catalítico, sensores ou scaffolds que requerem maiores porosidades.

As amostras com os agentes saponificantes apresentaram porosidade significativamente maior que as amostras B1 e B3 e também não se observa diferenças entre os valores de porosidade aparente e porosidade total determinada por microtomografia. As amostras com 70% de água apresentaram maior porosidade em comparação com as amostras com 60% de solvente. Comparando L61 e L71 observa-se as porosidades de 70,6% e 83,6%, respectivamente, um aumento de 13% proporcional ao aumento do teor de solvente, já que no processo *freeze-casting* a água atua como formador dos poros.

Observando as amostras com mesma quantidade de água e variação nos teores de ácido oleico/hidróxido de amônio, tem-se um aumento de porosidade de 11,8% da amostra L61 (com 0,5/0,5 de ácido oleico/hidróxido de amônio) para a amostra L63 (com 1,0/1,0 de ácido oleico/hidróxido de amônio) e um aumento de 6,6% da amostra L71 (com 0,5/0,5 de ácido oleico/hidróxido de amônio) para a amostra L73 (com 1,0/1,0 de ácido oleico/hidróxido de amônio). Esse aumento se justifica devido ao fato da maior quantidade de reagentes se tornarem mais eficientes na formação da espuma cerâmica, formando mais bolhas de ar e, conseqüentemente, aumentando a porosidade total da peça.

Além disso, observa-se na Tabela 7 que o aumento da quantidade de solvente assim como o aumento da proporção de ácido oleico/hidróxido de amônio promoveu o aumento da porosidade, no entanto, por outro lado, ocasionou uma perda significativa das propriedades mecânicas. Observa-se que a amostra B3 apresentou maior resistência a compressão, de aproximadamente 3,5 MPa, que foi a amostra que obteve menor porosidade, assim como a amostra B1 que também apresentou baixa porosidade e uma resistência relativamente melhor (2,3 MPa) comparada com as amostras com porosidade acima de 70% (L61, L63, L71 e L73).

A amostra L73 foi a que obteve maior porosidade (90,2%) e menor resistência mecânica (0,035 MPa), o que se deve ao fato do baixo teor de carga sólida utilizada, alta porosidade e grandes tamanhos de poros que provocaram uma

alta fragilidade nas paredes da matriz cerâmica como pode ser visto na microtomografia (Figura 22). Darus *et al.* (2018) obteve amostras através do processo *freeze-casting* com aproximadamente 70% de porosidade e resistência a compressão em torno de 0,5 MPa. Wu, J. *et al.* (2017) produziu amostras com 93% de porosidade e resistência a compressão de 0,22 MPa utilizando 2% de gelatina. Enquanto Jia *et al.* (2018) obteve amostras com 80% de porosidade e resistência de 0,54 MPa, assim como Voges *et al.* (2018) obteve materiais com porosidade entre 89 – 95% e resistência entre 0,13 – 0,02 MPa, mostrando assim, que os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os observados na literatura.

## 5 CONCLUSÃO

O processo *freeze-casting* foi eficaz na obtenção de cerâmicas porosas, produzindo peças com alta estabilidade térmica e estrutural, o que se torna desejado em aplicações como isolamento em altas temperaturas. Assim como obteve-se peças com baixa densidade, que é de interesse em aplicações na área da aeronáutica que necessita de peças com baixa densidade volumétrica.

Nas cerâmicas com alta porosidade (até 90%) obtidas pelo processo *freeze-casting*, observou-se que o aumento da quantidade de solvente, neste caso, a água, promoveu o aumento da porosidade, assim como o aumento da proporção de ácido oleico/hidróxido de amônio também promoveu o aumento da porosidade, e conseqüentemente, ocasionou a redução das propriedades mecânicas das peças.

O uso da gelatina como aditivo foi eficiente no objetivo de promover a modificação morfológica dos poros, no qual observou-se que a amostra sem gelatina apresentou poros lamelares/dentríticos, enquanto as amostras contendo gelatina apresentam poros com estrutura esférica. Sendo estes poros constituídos por uma larga distribuição de tamanho de poros devido a utilização dos agentes espumantes.

Desta forma, conclui-se que foi possível alcançar o objetivo do trabalho, em se obter cerâmicas altamente porosas e com poros esféricos através do processo *freeze-casting* utilizando a água como solvente e gelatina como aditivo, obtendo-se amostras com características apropriadas para possível aplicação como membranas.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar estudos para melhoria da resistência mecânica das peças;
- Realizar teste de fluxo das amostras produzidas para verificar seu comportamento como membrana;
- Realizar teste de condutividade térmica para verificar sua eficiência como isolante térmico;
- Produzir amostras variando os parâmetros do processo, como tipos de solventes, tipos de aditivos e taxa de congelamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ATTAR, A. A.; ASLE ZAEEM, M.; AJEEL, S. A.; LATIFF, N. E. A. Effects of SiC, SiO<sub>2</sub> and CNTs nanoadditives on the properties of porous alumina-zirconia ceramics produced by a hybrid freeze casting-space holder method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 4, p. 1635-1642, 2017.

ALVES, H. P. D. A. **Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduo do caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mulita**. 2016. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, João Pessoa - PB.

ARAKI, K.; HALLORAN, J. W. Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1108-1114, 2005.

ARANTES, V.; DE SOUSA, L. L.; SALOMÃO, R. SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS À BASE DE MULITA PARA USO EM ALTAS TEMPERATURAS. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia - São Paulo, 2016.

BARR, S. A.; LUIJTEN, E. Structural properties of materials created through freeze casting. **Acta materialia**, v. 58, n. 2, p. 709-715, 2010.

BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications**. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 0470394544.

BOURRET, J.; MICHOT, A.; TESSIER-DOYEN, N.; NAÏT-ALI, B.; PENNEC, F.; ALZINA, A.; VICENTE, J.; PEYRATOUT, C. S.; SMITH, D. S.; WHITE, M. A. Thermal Conductivity of Very Porous Kaolin-Based Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 3, p. 938-944, 2014.

CHEN, R.; WANG, C.-A.; HUANG, Y.; MA, L.; LIN, W. Ceramics with Special Porous Structures Fabricated by Freeze-Gelcasting: Using tert-Butyl Alcohol as a Template. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3478-3484, 2007.

CHRISTIANSEN, C. D.; NIELSEN, K. K.; BORDIA, R. K.; BJØRK, R. The effect of gelation on statically and dynamically freeze-cast structures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 10, p. 5796-5806, 2019.

CHRISTOPH, S.; HAMRAOUI, A.; BONNIN, E.; GARNIER, C.; CORADIN, T.; FERNANDES, F. M. Ice-templating beet-root pectin foams: Controlling texture, mechanics and capillary properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 20-28, 2018.

CILLA, M. S.; MELO, C. J.; MENEZES, R. R.; LIMA, S. L. N.; ARAUJO, N. G. Production of fire clay porous structure with no aligned macro porosity from water-based slurry by freeze casting process: A new approach. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 9278-9282, 2016.

DARUS, F.; ISA, R. M.; MAMAT, N.; JAAFAR, M. Techniques for fabrication and construction of three-dimensional bioceramic scaffolds: Effect on pores size, porosity and compressive strength. **Ceramics International**, v. 44, n. 15, p. 18400-18407, 2018.

DEVAVARAPU, S.; CHAUDHURI, P.; SHRIVASTAVA, A.; BHATTACHARYYA, S. Processing of porous alumina by foaming method-effect of foaming agent, solid loading and binder. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12264-12273, 2019.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p. 155-169, 2008.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities. **Materials**, v. 3, n. 3, p. 1913-1927, 2010.

\_\_\_\_\_. Ice-templating, freeze casting: Beyond materials processing. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 17, p. 2202-2219, 2013.

DEVILLE, S.; MAIRE, E.; LASALLE, A.; BOGNER, A.; GAUTHIER, C.; LELOUP, J.; GUIZARD, C. Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 9, p. 2507-2510, 2010.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; NALLA, R. K.; TOMSIA, A. P. Freezing as a path to build complex composites. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 515-518, 2006.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Ice-templated porous alumina structures. **Acta Materialia**, v. 55, n. 6, p. 1965-1974, 2007.

DONG, S.; WANG, L.; GAO, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; MA, Z.; GAO, C. Freeze casting of novel porous silicate cement supports using tert-butyl alcohol-water binary crystals as template: Microstructure, strength and permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 541, p. 143-152, 2017.

DU, G.; ZHOU, Y.; TIAN, X.; WU, G.; XI, Y.; ZHAO, S. High-performance 3D directional porous LiFePO<sub>4</sub>/C materials synthesized by freeze casting. **Applied Surface Science**, v. 453, p. 493-501, 2018.

ENOKIHARA, C. T. **Estudo do quartzo verde de origem hidrotermal tratado com radiação gama**. 2013. 166. Tese (Doutorado em Ciência na área de tecnologia nuclear). Programa de Pós-Graduação, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FU, Q.; RAHAMAN, M. N.; DOGAN, F.; BAL, B. S. Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. I. Processing and general microstructure. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 86, n. 1, p. 125-35, 2008.

FUKASAWA, T.; ANDO, M.; OHJI, T.; KANZAKI, S. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 230-232, 2001.

FUKASAWA, T.; DENG, Z.-Y.; ANDO, M.; OHJI, T.; GOTO, Y. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 10, p. 2523-2527, 2001.

FUKUSHIMA, M.; HYUGA, H.; MATSUNAGA, C.; YOSHIZAWA, Y.-I. Thermal conductivity analysis using three-dimensional microstructures of gelation freezing derived cellular mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 8, p. 3266-3270, 2018.

FUKUSHIMA, M.; NAKATA, M.; ZHOU, Y.; OHJI, T.; YOSHIZAWA, Y.-I. Fabrication and properties of ultra highly porous silicon carbide by the gelation–freezing method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 14, p. 2889-2896, 2010.

FUKUSHIMA, M.; OHJI, T.; HYUGA, H.; MATSUNAGA, C.; YOSHIZAWA, Y.-I. Effect of gelatin gel strength on microstructures and mechanical properties of cellular ceramics created by gelation freezing route. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3286-3293, 2017.

FUKUSHIMA, M.; TSUDA, S.; YOSHIZAWA, Y.-I.; GAUCKLER, L. Fabrication of Highly Porous Alumina Prepared by Gelation Freezing Route with Antifreeze Protein. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 4, p. 1029-1031, 2013.

FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y.-I. Fabrication of highly porous nickel with oriented micrometer-sized cylindrical pores by gelation freezing method. **Materials Letters**, v. 153, p. 99-101, 2015.

\_\_\_\_\_. Fabrication and morphology control of highly porous mullite thermal insulators prepared by gelation freezing route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 12, p. 2947-2953, 2016a.

\_\_\_\_\_. Fabrication of highly porous honeycomb-shaped mullite–zirconia insulators by gelation freezing. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 3, p. 908-913, 2016b.

FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y.-I.; COLOMBO, P. Fabrication of Highly Porous Silica Thermal Insulators Prepared by Gelation-Freezing Route. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 3, p. 713-717, 2014.

FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y.-I.; OHJI, T. Macroporous Ceramics by Gelation-Freezing Route Using Gelatin. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 6, p. 607-620, 2014a.

FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y. I.; OHJI, T. Macroporous ceramics by gelation–freezing route using gelatin. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 6, p. 607-620, 2014b.

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



GUO, H.; LI, W.; YE, F. Preparation of microporous mullite ceramics by foaming for high temperature thermal isolation. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17332-17338, 2016.

GUO, N.; SHEN, P.; GUO, R.-F.; JIANG, Q.-C. Optimization of the properties in Al/SiC composites by tailoring microstructure through gelatin freeze casting. **Materials Science and Engineering: A**, v. 748, p. 286-293, 2019.

GUO, W.; LIU, J.; ZHANG, P.; SONG, L.; WANG, X.; HU, Y. Multi-functional hydroxyapatite/polyvinyl alcohol composite aerogels with self-cleaning, superior fire resistance and low thermal conductivity. **Composites Science and Technology**, v. 158, p. 128-136, 2018.

GUTIÉRREZ, M. C.; FERRER, M. L.; DEL MONTE, F. Ice-templated materials: Sophisticated structures exhibiting enhanced functionalities obtained after unidirectional freezing and ice-segregation-induced self-assembly. **Chemistry of materials**, v. 20, n. 3, p. 634-648, 2008.

GUZZO, P. L. Quartzo. In: (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais**. 2<sup>a</sup>: CETEM/MCTI, 2008. p. 681-721.

HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.

HAN, J.; HU, L.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y. Fabrication of Ceramics with Complex Porous Structures by the Impregnate-Freeze-Casting Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 2165-2167, 2009.

HO, M.-H.; KUO, P.-Y.; HSIEH, H.-J.; HSIEN, T.-Y.; HOU, L.-T.; LAI, J.-Y.; WANG, D.-M. Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. **Biomaterials**, v. 25, n. 1, p. 129-138, 2004.

HU, L.; WANG, C.-A.; HUANG, Y.; SUN, C.; LU, S.; HU, Z. Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 16, p. 3389-3396, 2010.

JIA, Z.-Q.; GUO, Z.-X.; CHEN, F.; LI, J.-J.; ZHAO, L.; ZHANG, L. Microstructure, phase compositions and in vitro evaluation of freeze casting hydroxyapatite-silica scaffolds. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3636-3643, 2018.

LI, D.; LI, M. Porous Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ceramic with low thermal conductivity. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 9, p. 799-802, 2012.

LIU, R.; XU, T.; WANG, C.-A. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2907-2925, 2016.

LIU, R.; YUAN, J.; WANG, C.-A. A novel way to fabricate tubular porous mullite membrane supports by TBA-based freezing casting method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15-16, p. 3249-3256, 2013.

LIU, Y.; ZHU, W.; GUAN, K.; PENG, C.; WU, J. Freeze-casting of alumina ultra-filtration membranes with good performance for anionic dye separation. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11901-11904, 2018.

MATSUNAGA, C.; FUKUSHIMA, M.; HYUGA, H.; YOSHIZAWA, Y.-I. Fabrication of porous silica ceramics by gelation-freezing of diatomite slurry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 16, p. 5259-5264, 2017.

MAXWELL, W.; GURNICK, R.; FRANCISCO, A. Preliminary Investigation of the 'freeze-casting' Method for Forming Refractory Powders. 1954.

MESQUITA, R. M. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nitreto de Silício**. 2009. 99. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear). Programa de Pós-Graduação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MILLER, S.; XIAO, X.; SETLOCK, J.; FABER, K. Freeze-cast alumina pore networks: Effects of processing parameters in steady-state solidification regimes of aqueous slurries. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 5134-5143, 2018.

MILLER, S. M.; XIAO, X.; FABER, K. T. Freeze-cast alumina pore networks: Effects of freezing conditions and dispersion medium. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 13, p. 3595-3605, 2015.

MILLER, S. M.; XIAO, X.; SETLOCK, J. A.; FABER, K. T. Freeze-cast alumina pore networks: Effects of processing parameters in steady-state solidification regimes of aqueous slurries. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 5134-5143, 2018.

MOTA, R. C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.

NAGLIERI, V.; COLOMBO, P. Ceramic microspheres with controlled porosity by emulsion-ice templating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 7, p. 2559-2568, 2017.

NAVIROJ, M.; VOORHEES, P. W.; FABER, K. T. Suspension- and solution-based freeze casting for porous ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3372-3382, 2017.

NELSON, I.; NALEWAY, S. E. Intrinsic and extrinsic control of freeze casting. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 2372-2385, 2019.

NISHIHORA, R. K.; RACHADEL, P. L.; QUADRI, M. G. N.; HOTZA, D. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 988-1001, 2018.

OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115-131, 2013.

PEKO, C.; GROTH, B.; NETTLESHIP, I. The Effect of Polyvinyl Alcohol on the Microstructure and Permeability of Freeze-Cast Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 115-120, 2010.

QIAN, L.; ZHANG, H. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 2, p. 172-184, 2011.

RACHADEL, P. L.; SOUZA, D. F.; NUNES, E. H. M.; DA COSTA, J. C. D.; VASCONCELOS, W. L.; HOTZA, D. A novel route for manufacturing asymmetric BSCF-based perovskite structures by a combined tape and freeze casting method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 16, p. 5249-5257, 2017.

SANTOS, C.; MANCIC, L.; CARNEIRO, M. B.; MARINKOVIC, B. Consolidação, sinterização e propriedades térmicas e mecânicas da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Cadernos UniFOA**, v. 9, n. 26, p. 31-36, 2014.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite—a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329-344, 2008.

SCOTTI, K. L.; DUNAND, D. C. Freeze casting—A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting. net. **Progress in Materials Science**, 2018.

SEMYARI, H.; SALEHI, M.; TALEGHANI, F.; EHTERAMI, A.; BASTAMI, F.; JALAYER, T.; SEMYARI, H.; HAMED NABAVI, M.; SEMYARI, H. Fabrication and characterization of collagen-hydroxyapatite-based composite scaffolds containing doxycycline via freeze-casting method for bone tissue engineering. **J Biomater Appl**, v. 33, n. 4, p. 501-513, 2018.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials**. 2008.

SINGH, G.; SOUNDARAPANDIAN, S. Effect of freezing conditions on beta-Tricalcium Phosphate /Camphene scaffold with micro sized particles fabricated by freeze casting. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 79, p. 189-194, 2018.

SOFIE, S. W.; DOGAN, F. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1459-1464, 2001.

SOUSA, L. L. D. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em**

**altas temperaturas.** 2015. 184f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos - São Paulo.

SOUZA, D. F.; NUNES, E. H. M.; QUEIROGA, J. A.; VASCONCELOS, W. L. Microstructural characterization and gas permeation performance of freeze-cast alumina supports. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 11, p. 4020-4025, 2018.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

SUN, M.-Q.; SHEN, P.; JIANG, Q.-C. Fabrication and characterization of robust freeze-cast alumina scaffolds with dense ceramic walls and controllable pore sizes. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 7, p. 5224-5235, 2018.

TANG, Y.; MAO, M.; QIU, S.; WU, C. Annealing effects on the pore structures and mechanical properties of porous alumina via directional freeze-casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 11, p. 4149-4154, 2018.

TANG, Y.; MAO, M.; QIU, S.; ZHAO, K. Fabrication of porous ceramics with double-pore structure by stepwise freeze casting using water/diphenyl methane emulsion. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 1187-1192, 2018.

TANG, Y.; MAO, M.; QIU, S.; ZHAO, K.; CHEN, W. Fabrication of porous alumina by directional freeze casting and annealing in TBA–water–sucrose system. **Ceramics International**, v. 44, n. 14, p. 17566-17570, 2018.

TANG, Y.; MAO, M.; XU, R.; ZHAO, K.; DUAN, Z. Fabrication and permeability of HA gradient porous substrates by multiple freeze-tape-casting. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11883-11887, 2018.

TANG, Y.; MIAO, Q.; QIU, S.; ZHAO, K.; HU, L. Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 4077-4082, 2014.

TANG, Y.; QIU, S.; WU, C.; MIAO, Q.; ZHAO, K. Freeze cast fabrication of porous ceramics using tert-butyl alcohol–water crystals as template. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 6, p. 1513-1518, 2016.

TANG, Y.; WU, C.; ZHAO, K. Fabrication of lamellar porous alumina with graded structures by combining centrifugal and directional freeze casting. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 5794-5798, 2018.

VOGES, K.; HÜBNER, C.; VADALÁ, M.; LUPASCU, D. C. Ice-Templated Poly(vinyl alcohol): Enhanced Strength and Low Thermal Conductivity. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 303, n. 9, p. 1800198, 2018.

WANG, Z.; FENG, P.; WANG, X.; GENG, P.; AKHTAR, F.; ZHANG, H. Fabrication and properties of freeze-cast mullite foams derived from coal-series kaolin. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12414-12421, 2016.

WHITE, M. A.; CONRAD, J.; CHEN, R.; ROMAO, C.; PEREIRA, A.; HILL, I. Applications of ice-templated ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 15, n. 5, p. 1075-1083, 2018.

WU, J.; LUO, B.; LIU, X.; ZHANG, L. Control of the structure and mechanical property of porous WS<sub>2</sub> scaffold during freeze casting. **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 1, p. 37-43, 2017.

WU, T.; ZHANG, W.; YU, B.; CHEN, J. A novel electrolyte-electrode interface structure with directional micro-channel fabricated by freeze casting: A minireview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 50, p. 29900-29910, 2017.

YAN, L.; WU, J.; ZHANG, L.; LIU, X.; ZHOU, K.; SU, B. Pore structures and mechanical properties of porous titanium scaffolds by bidirectional freeze casting. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 75, p. 335-340, 2017.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.

ZHANG, M.; LI, X.; ZHANG, M.; XIU, Z.; LI, J.-G.; LI, J.; XIE, M.; CHEN, J.; SUN, X. High-strength macro-porous alumina ceramics with regularly arranged pores produced by gel-casting and sacrificial template methods. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 14, p. 10119-10129, 2019.

ZHANG, R.; QU, Q.; HAN, B.; WANG, B. A novel silica aerogel/porous Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ceramics with low thermal conductivity and enhanced mechanical properties prepared by freeze casting and impregnation. **Materials Letters**, v. 175, p. 219-222, 2016.