

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

Fibras isolantes para altas temperaturas: avaliações e impactos relevantes nos cenários econômico (eficiência energética), ambiental (redução de CO₂) e ocupacional (grau de patogenicidade).

Autor: Danilson Gonçalves de Melo e Silva

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Maio/2016

Danilson Gonçalves de Melo e Silva

Fibras isolantes para altas temperaturas: avaliações e impactos relevantes nos cenários econômico (eficiência energética), ambiental (redução de CO₂) e ocupacional (grau de patogenicidade).

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Materiais cerâmicos refratários
Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia da UFMG

2016

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, a minha esposa, a minha filha, aos meus irmãos, aos meus sobrinhos e a todas as pessoas que contribuíram ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, aos meus pais, Eleuza, Maria e Nilo, aos meus irmãos, Daniela e Danilo, aos meus cunhados, Renata e Rogério e aos meus sobrinhos, Gustavo, Isadora, Manuela e Mariana, pelo incentivo e fé depositados durante este período.

A minha esposa, Gisele, pelo companheirismo e compreensão em todos os momentos de angústia vividos nesta etapa. Você me faz querer ser sempre melhor.

A minha filha, Olívia, que nasceu em Janeiro de 2014 e que só me deu força para levar este processo até o final. Papai te ama.

A família da minha esposa e minha segunda família, Sueli, Lauvoisier, Paula, Raphael e Maitê pela força e apoios físico e moral na construção deste trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Wander Luiz Vasconcelos, pela confiança depositada.

A Vallourec Tubos do Brasil (VBR) pelo incentivo a pesquisa.

Ao meu gerente João Luiz Guerra, pelo total apoio prestado durante todo o período da tese. Essa pessoa realmente demonstrou o significado da palavra altruísta.

Aos meus ex-Superintendente e ex-Gerente, Ledomiro Braga e Sérgio Grassi, respectivamente, pelo total incentivo prestado no desenvolvimento deste tema. O meu muito obrigado.

A equipe de manutenção refratária da VBR, Carlos Ivan, Nilton Fabiano, Paulo Monteiro, Robson Lemos e Valdir Guimarães, por ter segurado a barra nas minhas ausências. Muito obrigado pelo companheirismo e maturidade demonstrados.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Eduardo e ao Marcos, pelos experimentos realizados nos laboratórios da UFMG.

A professora Andréia Bicalho, pelas discussões relacionadas aos ensaios de DRX.

A equipe da Refralab, Alamar, Élcio, Luiz e Tereza, pelo apoio na preparação das amostras e pelos ensaios de condutividade térmica.

A equipe da UNIFRAX, pela abertura das portas de seu laboratório, para desenvolver alguns ensaios. Em especial ao Simão, Tiba, Colombo, Braha, Roberto e Robson.

A equipe da MORGANITE, pelo apoio prestado em alguns ensaios laboratoriais. Em especial ao Cláudio Cardoso e Murilo Signorelli.

Ao CDTN pelo apoio prestado na realização do ensaio de picnometria. Em especial a Denise Camarani e Fábio.

A Magnesita pela preparação dos corpos de prova para a realização dos ensaios de microscopia. Em especial ao Sidney.

Ao Mezenga e Paul pela ajuda durante a etapa de simulação. Valeu mesmo.

Ao Dr. Roman Halter e toda a sua equipe do instituto Fraunhofer pelas discussões relacionadas à parte ocupacional.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	5
2.1	Microestrutura versus propriedades	5
2.2	Riscos ocupacionais em fibras AES expostas aos fatores tempo e temperatura.....	5
2.3	Análises numérica e experimental da transferência de energia através de fibras refratárias policristalinas.....	6
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1	Classificação das fibras.....	7
3.2	Definições e termos	8
3.2.1	Termos gerais e definições.....	8
3.3	Processos de Manufatura	11
3.3.1	Método de Sopro (<i>Blowing</i>).....	12
3.3.2	Método de Centrifugação (<i>Spinning</i>).....	13
3.3.3	Método Sol-Gel	15
3.4	Histórico de Desenvolvimento	16
3.5	Aplicações na Indústria Siderúrgica	18
3.5.1	Preparação da carga (coqueria)	19
3.5.2	Redução (alto forno, canal de corrida e carro torpedo)	20
3.5.3	Refino (panela de aço e tampa de aquecedor de panela de aço).....	22
3.5.4	Lingotamento (distribuidor e tampa de aquecedor do distribuidor).....	23
3.5.5	Laminação (forno de aquecimento, forno de reaquecimento e forno de tratamento térmico)	24
3.6	Vantagens ambiental e econômica de seus usos frente às composições de materiais refratários comercialmente empregados na indústria.	26
3.7	Problemas ocupacionais relacionados à sua utilização	36
3.7.1	Principais características toxicológicas das fibras.....	36
3.7.2	Rotas de administração das fibras em testes laboratoriais	38
3.7.3	Classificação da toxicidade dos materiais FCR, AES e PCW.....	39
3.8	Considerações referentes à sua microestrutura e propriedades antes e após exposição aos fatores tempo e temperatura.....	44
3.8.1	Equacionamento analítico das contribuições dos modos de transferência de calor em meios fibrosos	44
3.8.1.1	Condução	50

3.8.1.2	Convecção	53
3.8.1.3	Radiação	55
3.8.2	Parâmetros e propriedades físicas dos materiais estudados.....	60
3.8.2.1	Massa específica e densidade aparente das fibras.....	60
3.8.2.2	Porosidade total	62
3.8.2.3	Diâmetro médio das fibras.....	62
3.8.2.4	Comprimento das fibras.....	62
3.8.2.5	Materiais não fibralizados (shot)	62
3.8.2.6	Orientação das fibras	63
3.8.2.7	Condutividade térmica.....	64
3.8.3	Avaliações microestruturais e morfológicas	65
4	MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1	Materiais	68
4.2	Métodos	69
4.2.1	Microestrutura versus propriedades	69
4.2.1.1	Fluxograma geral do procedimento experimental	69
4.2.1.2	Preparação dos corpos de prova.....	69
4.2.1.2.1	Corte das mantas.....	69
4.2.1.3	Tratamento térmico das mantas.....	72
4.2.1.4	Avaliação das propriedades das fibras como recebidas	74
4.2.1.4.1	Densidade aparente	74
4.2.1.4.2	Resistência à tração	74
4.2.1.4.3	Condutividade térmica	74
4.2.1.5	Avaliação da microestrutura das fibras como recebidas	74
4.2.1.5.1	Análise química - FRX	74
4.2.1.5.2	Fases cristalinas - DRX	75
4.2.1.5.3	MEV e EDS.....	75
4.2.1.5.4	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 75	
4.2.1.6	Avaliação da morfologia das fibras como recebidas.....	76
4.2.1.6.1	Porosidade aberta.....	76
4.2.1.6.2	Quantidade de shot	76
4.2.1.6.3	Distribuição dos diâmetros das fibras e shot.....	76

4.2.1.7	Avaliação das propriedades das fibras tratadas termicamente.....	78
4.2.2	Riscos ocupacionais da fibra SUPERMAG 1200 após 120h a 1050°C.....	79
4.2.2.1	Diretrizes	79
4.2.2.2	Características da fibra estudada	79
4.2.2.3	Análise química da fibra	79
4.2.2.4	Tratamento térmico da fibra.....	80
4.2.2.5	Análise das fases mineralógicas da fibra.....	80
4.2.2.6	Escolha das frações de fibra a serem utilizadas	80
4.2.2.7	Caracterização das frações das fibras	81
4.2.2.8	Escolha, climatização e plano de observação dos ratos de laboratório.	82
4.2.2.9	Definição dos grupos, dosagem, instilação intratraqueal, teste de esterilidade, monitoramento da suspensão e datas de sacrifício.	83
4.2.2.10	Cálculo do tempo de meia-vida de retenção das fibras.....	85
4.2.3	Simulação computacional da transferência de energia na fibra PCW-10.....	87
4.2.3.1	Características da fibra estudada	87
4.2.3.2	Parâmetros importantes em relação ao produto estudado	87
4.2.3.2.1	Picnometria a hélio	88
4.2.3.3	Algoritmo desenvolvido na construção da geometria da fibra.....	89
4.2.3.4	Geração da malha	91
4.2.3.5	Definições dos domínios	92
4.2.3.6	Solução do modelo de radiação	92
4.2.3.7	Critério para verificar o modelo gerado.....	93
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
5.1	Microestrutura versus propriedades	94
5.1.1	Resultados da microestrutura das fibras como recebidas e tratadas.....	94
5.1.1.1	Análise química – FRX	94
5.1.1.2	Fases cristalinas – DRX	94
5.1.1.3	FTIR.....	102
5.1.1.4	MEV e EDS	108
5.1.2	Resultados da morfologia das fibras recebidas e tratadas	111
5.1.2.1	Porosidade aberta e distribuição de poros.....	111
5.1.2.2	Quantidade de shot.....	112
5.1.2.3	Distribuição do diâmetro médio das fibras/shot	113

5.1.3	Resultados das propriedades das fibras recebidas e tratadas.....	115
5.1.3.1	Densidade aparente.....	115
5.1.3.2	Resistência à tração.....	115
5.1.3.3	Condutividade térmica.....	116
5.1.4	Discussão conjunta dos resultados de microestrutura, morfologia e propriedades.....	120
5.2	Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C	122
5.2.1	Resultados - Análise química – FRX.....	122
5.2.2	Resultados – Tratamento térmico da fibra a 1050°C e 120 horas	122
5.2.3	Resultados – Fases cristalinas – DRX.....	123
5.2.4	Resultados – Caracterização das frações das fibras – MEV	124
5.2.5	Resultados – Processo de instilação intratraqueal	125
5.2.6	Resultados – Análise das frações retidas nos pulmões.....	127
5.2.7	Resultados – Cálculo do tempo de meia-vida por fração das fibras.....	128
5.3	Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10	130
5.3.1	Resultados – Parâmetros importantes em relação à fibra estudada.....	130
5.3.2	Resultados – Geometria numérica da fibra estudada	131
5.3.3	Resultados – Malha gerada	131
5.3.4	Resultados – Condutividade térmica	132
5.3.5	Resultados – Simulação.....	133
5.4	Avaliação conjunta dos três cenários econômico, ambiental e ocupacional	136
6	CONCLUSÕES.....	137
6.1	Microestrutura versus propriedades	137
6.2	Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C	137
6.3	Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10	138
7	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	139
7.1	Microestrutura versus propriedades	139
7.2	Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C	139
7.3	Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10	139
8	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	140
8.1	Microestrutura versus propriedades	140
8.2	Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C	140
8.3	Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10	140

9	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	141
9.1	Microestrutura versus propriedades	141
9.2	Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C	141
9.3	Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10	141
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Classificação geral das fibras.	7
Figura 3.2 - Temperatura típica de aplicação das fibras isolantes PCW, FCR e AES (prEN 1094-1, 2008).	11
Figura 3.3 – Etapa de fabricação das fibras FCR e AES (NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 1998).	12
Figura 3.4 - Desenho esquemático do método horizontal de sopro (VDI3469,2007). ..	13
Figura 3.5 – Desenho esquemático do método paralelo de sopro (VDI 3469, 2007). ..	13
Figura 3.6– Desenho esquemático do método de centrifugação (VDI 3469, 2007).....	14
Figura 3.7– Desenho esquemático da produção de aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009).	19
Figura 3.8 – Bateria de coque – Vista das portas.	20
Figura 3.9 – Sistema de injeção de ar quente no alto forno.....	21
Figura 3.10 - Canal de corrida.....	21
Figura 3.11 – Carro Torpedo e revestimento em fibra de backup.....	21
Figura 3.12– Sistema de aquecimento das placas de aço.	22
Figura 3.13 – Detalhe de uma placa de aço.....	23
Figura 3.14 – Distribuidor de aço – Lingotamento Contínuo.....	24
Figura 3.15 – Estação de aquecimento dos distribuidores.....	24
Figura 3.16 – Aplicações das fibras FCR e AES como juntas de expansão.	25
Figura 3.17 - Aplicação das fibras PCW como revestimento isolante de backup.....	25
Figura 3.18 - Fibras como revestimento de trabalho em fornos de tratamento térmico.	26
Figura 3.19 - Comparação entre composições usuais de revestimento refratários empregados em fornos industriais (SONNENSCHNEIN, 2011).	28
Figura 3.20 - Resposta da inércia térmica do forno 01 da empresa Sumitomo Metals.	30
Figura 3.21 - Resposta da inércia térmica do forno 02 da empresa Sumitomo.	31
Figura 3.22 - – Comparação entre a inércia térmica de dois tipos de revestimentos. ..	32
Figura 3.23 – Tipos de construções de carros de carregamento de fornos túneis.....	33
Figura 3.24 – Ciclo de queima do forno túnel.....	33
Figura 3.25 - Comparação de um revestimento tradicional x revestimento com FCR (SONNENSCHNEIN, 2003).....	43
Figura 3.26 – Separação dos valores de condutividade térmica (HORIE, 1987).	49

Figura 3.27 – Microestrutura típica das fibras isolantes refratárias (ZHAO <i>et al.</i> , 2011).	52
Figura 3.28 – Coeficiente de espalhamento <i>versus</i> distância entre as paredes das fibras, $\lambda=1,8415(1300^{\circ}\text{C})$.	59
Figura 3.29 – Coeficiente de espalhamento <i>versus</i> distância entre as paredes das fibras, $\lambda=3,3178(600^{\circ}\text{C})$.	59
Figura 3.30 – Condutividade térmica de materiais refratários isolantes para altas temperaturas (SCHNABEL <i>et al.</i> , 2011).	65
Figura 3.31 - Desenho esquemático de equilíbrio de fases SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO .	66
Figura 4.1 - Etapas gerais do procedimento experimental.	69
Figura 4.2 – Duas lâminas de aço nas dimensões de 100mm x 100mm x 25mm.	70
Figura 4.3 – Uma lâmina de aço nas dimensões de 230mm x 75mm x 25mm.	70
Figura 4.4 – Uma lâmina de aço nas dimensões de 457mm x 343mm x 25mm.	71
Figura 4.5 – Sistema de corte das fibras.	71
Figura 4.6 – Duas amostras preparadas nas dimensões de 100mm x 100mm x 25mm.	72
Figura 4.7 – Forno elétrico e controlador de temperatura.	72
Figura 4.8 – Identificação das fibras para tratamento térmico.	73
Figura 4.9 – Fêmea da raça Wistar (ROSSARI, 2004).	82
Figura 4.10 – Exposição traqueal para o processo de instilação (ROSSARI, 2004).	83
Figura 4.11 – Algoritmo numérico utilizado na construção da geometria da fibra.	89
Figura 5.1 – Difratomogramas de raios X das fibras não cristalinas como recebidas.	96
Figura 5.2 – Difratomogramas de raios X das fibras cristalinas como recebidas.	96
Figura 5.3 – Difratomogramas de raios X da fibra FCR-3 após tratamento térmico.	97
Figura 5.4 – Difratomogramas de raios X da fibra FCR-4 após tratamento térmico.	98
Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X da fibra AES-5 após tratamento térmico.	99
Figura 5.6 – Difratomogramas de raios X da fibra AES-6 após tratamento térmico.	100
Figura 5.7 – Difratomogramas de raios X da fibra PCW-10 após tratamento térmico.	101
Figura 5.8 – Difratomogramas de raios X da fibra PCW-11 após tratamento térmico.	101
Figura 5.9 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra 3.	102
Figura 5.10 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra FCR-4.	103
Figura 5.11 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra AES-5.	104
Figura 5.12 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra AES-6.	105

Figura 5.13 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra PCW-10.....	106
Figura 5.14 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra PCW-11.....	106
Figura 5.15 – Imagens de elétrons secundários (aumento de 1000x) e dos espectros pontuais de EDS das amostras das fibras FCR-3, FCR-4 e AES-5 tratadas por 120 horas.	108
Figura 5.16 – Imagens de elétrons secundários (aumento de 1000x) e dos espectros pontuais de EDS das amostras das fibras AES-6, PCW-10 e PCW-11 tratadas por 120 horas.	109
Figura 5.17 – Distribuição dos diâmetros médios das fibras das amostras.	113
Figura 5.18 – Distribuição dos diâmetros médios do shot das amostras.....	114
Figura 5.19 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra FCR-3.....	117
Figura 5.20 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra FCR-4.....	118
Figura 5.21 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra AES-5.....	118
Figura 5.22 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra AES-6.....	119
Figura 5.23 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra PCW-10.	119
Figura 5.24 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra PCW-11.	120
Figura 5.25 – Curva de 120 horas a 1050°C para a amostra da fibra AES-5.	123
Figura 5.26 – Forno utilizado no aquecimento da amostra da fibra AES-5.	123
Figura 5.27 – Distribuição do diâmetro médio geométrico das frações das fibras.	125
Figura 5.28 – Distribuição do comprimento médio das frações das fibras.	126
Figura 5.29 – Diâmetro médio geométrico das frações das fibras.....	126
Figura 5.30 – Comprimento médio das frações das fibras.....	127
Figura 5.31 – Emissividade versus temperatura.....	130
Figura 5.32 – Geometria numérica da fibra ensaiada.	131
Figura 5.33 – Malha do tipo tetraédrica.	131
Figura 5.34 – Desenho esquemático do equipamento de condutividade térmica.	132
Figura 5.35 – Simulação ponto 1.....	134
Figura 5.36 – Simulação ponto 2.....	134
Figura 5.37 – Simulação ponto 3.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela III 1 – Fibras vítreas compostas por alumina e sílica (FCR).	9
Tabela III 2 – Fibras vítreas compostas por alumina, sílica e zircônia (FCR).	9
Tabela III 3 - Fibras vítreas compostas por silicatos de metais alcalinos terrosos (AES).	10
Tabela III 4 - Fibras cerâmicas policristalinas (PCW).....	10
Tabela III 5 – Comparação entre três revestimentos de um forno de forja.....	29
Tabela III 6 – Dados de 02 fornos de vigas caminhantes da empresa Sumitomo Metal.	29
Tabela III 7 – Livre caminho médio entre as colisões das moléculas do ar em duas temperaturas distintas.	52
Tabela III 8 – Propriedades do ar na temperatura de 535°C e pressão de 1atm (PERRY e GREEN, 1997).	55
Tabela III 9 – Principais bandas de absorção para os óxidos majoritários das fibras. .	57
Tabela III 10 – Valores típicos de condutividade térmica de três categorias de fibras.	64
 Tabela IV 1 - Base de dados das fibras utilizadas no mercado siderúrgico.	68
Tabela IV 2 – Número de animais por grupo e data de sacrifício.	84
Tabela IV 3 – Dados da ficha técnica da fibra Altra Mat 72.	87
Tabela IV 4 – Sumário dos testes realizados para a fibra Altra Mat 72.	88
Tabela IV 5 – Definição dos domínios utilizados na simulação.....	92
 Tabela V 1 - Análise química das fibras ensaiadas.....	94
Tabela V 2 – Principais bandas de absorção das amostras da fibra FCR-3.....	102
Tabela V 3 – Fases cristalinas identificadas nas amostras.....	107
Tabela V 4 – Resultados das microanálises nas fibras da Figura 5.15.....	108
Tabela V 5 – Resultados das microanálises nas fibras da Figura 5.16.....	109
Tabela V 6 – Fases cristalinas presentes nas amostras.	110
Tabela V 7 – Valores médios morfológicos da microtomografia de raios X.	111
Tabela V 8 – Percentual de shot nas amostras das fibras como recebidas.....	112
Tabela V 9 – Comparação entre os diâmetros médios da fibra e do shot das amostras.	114

Tabela V 10 – Densidade aparente das fibras antes e após tratamento térmico de 24h.	115
Tabela V 11 – Resistência à tração antes e após tratamento térmico de 24h.	116
Tabela V 12 – Análise química da amostra da fibra 5 como recebida	122
Tabela V 13 – Prováveis fases cristalinas identificadas na amostra da fibra AES-5. .	124
Tabela V 14 – Concentrações das fibras em suspensão ($10^6/1,2\text{ml}$).	124
Tabela V 15 – Concentrações das alíquotas da suspensão em estoque.	127
Tabela V 16 – Análise das fibras retidas nos pulmões nas 04 datas de sacrifício.	128
Tabela V 17 – Resultados da caracterização da fibra PCW-10.	130
Tabela V 18 – Resultados experimentais da condutividade térmica da fibra PCW-10.	132
Tabela V 19 – Resultados experimentais versus simulados da fibra PCW-10.	133

NOMENCLATURA

A	área da superfície negra [m ²].
C_p	calor específico a pressão constante [J/(kg*K)].
c_{pg}	calor específico do gás [J/(kg*K)].
C_v	calor específico a volume constante [J/(kg*K)].
$c(\omega)$	capacidade calorífica específica [J/kg*K].
d	diâmetro efetivo da partícula [m].
d_m	diâmetro molecular do gás [m].
d_p	distância entre as paredes das fibras [m].
E_b	potência radiante de um corpo negro [W].
F_s	propriedade adimensional global que relaciona efeitos microestruturais [-].
f_v	fração volumétrica do material sólido [%].
Kn	número de Knudsen [-].
h	coeficiente de transferência de calor ou coeficiente de película $\left[\frac{W}{m^2 * K} \right]$.
κ_η	coeficiente de absorção espectral [cm ⁻¹].
k	condutividade térmica [W/ (m*K)].
$\overline{k_c}$	coeficiente de condutividade térmica relacionado a condução na parte sólida das fibras e no gás aprisionado entre as fibras [W/ (m*K)].
k_g	coeficiente de condutividade térmica relacionado a condução no gás aprisionado entre as fibras [W/ (m*K)].
k_{g0}	coeficiente de condução térmica do gás medida a pressão atmosférica e movendo-se livremente [W/ (m*K)].
k_s	coeficiente de condutividade térmica relacionado a condução na parte sólida das fibras [W/ (m*K)].
k_s^*	condutividade térmica da fibra isolante [W/ (m*K)].
k_r	condutividade radiativa [W/ (m*K)].
k_t	superposição dos coeficientes de condutividade térmica relativos à condução na parte sólida, condução no gás aprisionado entre as fibras e troca de radiação térmica entre o meio participante [W/ (m*K)].
L	dimensão característica por qual a energia irá se propagar de forma majoritária [-].
l	livre caminho médio entre duas colisões sucessivas das moléculas do gás [m].
$l(\omega)$	tempo de relaxação dos fônons [s ⁻¹].
N_A	constante de Avogrado [6,022*10 ⁻²³ mol ⁻¹].

n	índice de refração do material [-].
q_h	fluxo de calor convectivo por unidade de área [W/m^2].
q_K	fluxo de calor por condução por unidade de área [W/m^2].
q_r	fluxo de calor por radiação emitido por um corpo real por área [W/m^2].
P	pressão [Pa].
Pr	número de Prandtl [-].
R	constante universal dos gases perfeitos [8,31 J/mol*K].
T	temperatura absoluta [K].
T_f	temperatura do fluido [K].
T_η	transmissividade espectral [-]
T_w	temperatura da parede [K].
$T_{1/2}$	tempo de meia vida [dias].
V_s	razão volumétrica da fase sólida [-].
V_v	razão em volume do espaço vazio [-].

Letras gregas

α	coeficiente adimensional de acomodação térmica [-].
β_r	coeficiente de extinção médio de Rosseland [-].
γ	razão entre os calores específicos c_p/c_v [-].
δ	dimensão característica das fibras [m].
ε	fator de emissividade com valores entre 0 e 1 [-].
ϑ	velocidade média de propagação dos fônons [m/s].
λ	comprimento de onda [μm].
σ	constante de Stefan-Boltzmann igual a $5,670 \cdot 10^{-8} \left[\frac{W}{m^2 \cdot K^4} \right]$.
σ_η	coeficiente de espalhamento espectral [cm^{-1}].
$\varnothing_{fibra}$	diâmetro médio das fibras [μm].
$\varnothing_{shot}$	diâmetros médios do shot [μm].

Símbolos matemáticos

Δ	gradiente.
∇	operador del ou nabra.

RESUMO

O presente trabalho teve como proposta, a avaliação de impactos relevantes nos cenários econômico, ambiental e ocupacional, em relação ao uso de fibras isolantes aplicadas a altas temperaturas. Neste contexto, três produtos foram estudados; as fibras cerâmicas refratárias (FCR), as fibras de silicato de metais alcalino-terrosos (AES) e as fibras policristalinas (PCW). Estes materiais pertencem à classe das fibras inorgânicas refratárias. Estes são utilizados como revestimento térmico, objetivando isolar equipamentos, e são expostas a temperaturas de trabalho que podem alcançar valores próximos a 1600°C. Buscando focar nas relevâncias destes produtos em relação aos cenários supracitados, optou-se em dividir este trabalho em três seções. Na primeira etapa ensaios foram desenvolvidos com o intuito de avaliar a influência da microestrutura das fibras refratárias isolantes em suas propriedades físicas. Estas correlações foram realizadas após exposição aos fatores temperatura e tempo. Para as fibras consideradas não cristalinas (FCR e AES), após tratamentos térmicos específicos, as suas propriedades físicas sofreram uma degradação parcial. Já para as fibras policristalinas, este fator não foi observado. Na segunda etapa, avaliou-se o risco ocupacional de uma amostra de fibra AES, após ser submetida às condições operacionais de temperatura e tempo que pudessem promover a recristalização de sua microestrutura com a consequente formação da fase cristobalita. Este estudo foi realizado *in vivo* através da técnica de instilação intratraqueal. Possíveis preocupações ocupacionais em relação a este produto foram constatadas. Terceira e última etapa, gerou-se um algoritmo capaz de reproduzir virtualmente a geometria da fibra PCW, com o intuito de verificar numericamente a transferência de energia térmica em seu volume. Os resultados desta simulação foram confrontados com os dados experimentais retirados dos ensaios de condutividade térmica. Esta simulação demonstrou-se ser satisfatória (erro < 10%) para temperaturas abaixo de 600°C.

ABSTRACT

The presented work evaluated the relevant economic, environmental, and occupational impacts of handling high temperature insulation fibers. In this context, three products from the refractory inorganic fibers class were studied: Refractory Ceramic Fibers (RCF), Alkaline Earth Silicate fibers (AES) and Polycrystalline Wools (PCW). These high temperature fibers are typically used as a thermal lining to insulate equipment with operational temperatures up to 1600°C. This work was divided into three steps to better understand how these products are relevant to the aforementioned. In the first step, assays were developed to evaluate the microstructure behavior and the physical properties of the high temperature insulation fibers after exposed to temperature and time. The *non* crystalline fibers (RCF and AES) showed a partial damage to their physical properties and no changes were observed in the PCW fibers. In the second step, the occupational hazard of the AES fibers was evaluated after being subjected to both suitable temperature and time. The heat treatment of the AES fibers could promote the recrystallization process of their microstructure and the cristobalite formation. This study was developed using *in vivo* assays through the intratracheal instillation methodology. The results revealed a possible occupational concern related to the handling of this fiber after being heat treated. In the third and final step, an algorithm capable of virtually reproducing the PCW fiber geometry was developed to numerically verify the transfer of thermal energy in the control volume. The simulated results were compared to the data extracted from the thermal conductivity experiments and resulted in an error less than 10% for temperatures up to 600°C.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais refratários é extremamente intensiva e necessária no setor metalúrgico, e em especial, na atividade siderúrgica. Esses produtos apresentam como uma de suas funções principais a de minimizar a perda de energia em equipamentos que operam a altas temperaturas. No ramo siderúrgico, esses materiais são utilizados em diversos equipamentos, sendo alguns destes: sistema de distribuição de ar quente dos altos fornos, canal de corrida, regeneradores de calor, carro torpedo, tampas de painéis de aço e de gusa, distribuidor de aço e fornos de aquecimento, reaquecimento e tratamento térmico. Logo, a análise de seu desempenho torna-se uma prática necessária, uma vez que a sua falha e a consequente interrupção não programada nas unidades produtivas, podem ocasionar graves prejuízos financeiros, além da exposição do trabalhador a riscos ocupacionais.

Do ponto de vista de valor agregado, a grande maioria dos usuários de materiais refratários do ramo siderúrgico, tem desenvolvido indicadores particulares para avaliar o desempenho dos produtos utilizados, tais como: tempo de corrida e de campanha, espessura desgastada, consumo específico e temperatura de face fria. De uma forma geral, as avaliações compreendem análises macroscópicas, e a busca pelo entendimento entre a base do desenvolvimento de materiais que é a correlação entre a microestrutura, propriedades finais e processo de fabricação, na maioria das vezes, fica sob a responsabilidade do fornecedor de refratário, tornando a área siderúrgica dependente e vulnerável em relação ao assunto supracitado.

Dentre os vários produtos refratários utilizados na indústria siderúrgica, um deles em particular, será o objeto deste trabalho, que é a fibra isolante para altas temperaturas ou fibras refratárias isolantes minerais artificiais (vítreas e cristalinas), mais especificamente, a fibra cerâmica refratária (FCR), a fibra de silicato de metais alcalino-terrosos (AES) e a fibra policristalina (PCW). O motivo para a escolha destes produtos está relacionado à sua importância nos cenários econômico (redução no consumo de energia), ambiental (redução na emissão de CO₂) e riscos ocupacionais (classificação do potencial de patogenicidade) das indústrias.

As fibras refratárias isolantes minerais artificiais (vitreas e cristalinas) são utilizadas como revestimento térmico objetivando isolar equipamentos, e são expostas a temperaturas de trabalho que podem variar entre 732°C a 1649°C (ASTMC892, 1993). As razões do emprego das fibras refratárias isolantes minerais artificiais estão diretamente ligadas ao conjunto de propriedades químicas e físicas. Dentre estas propriedades destacam-se: alta resistência térmica (baixa condutividade térmica), baixa capacidade calorífica, alta resistência ao choque térmico, baixa densidade, alta resiliência e flexibilidade. Estes atributos fazem com que estes materiais sejam utilizados não só como revestimento permanente, mas também como revestimento de trabalho em equipamentos como: fornos de aquecimento, fornos de reaquecimento, fornos de tratamento térmico e tampas de panela de aço e tampas de panela de gusa. Estes atributos podem ser resumidos em duas linhas principais: produtividade e eficiência energética.

Em se tratando de eficiência energética, esta pode ser correlacionada a três propriedades das fibras refratárias isolantes minerais artificiais: baixa condutividade térmica, baixa densidade e baixa capacidade calorífica. Por possuírem uma baixa condutividade térmica, a perda de energia (calor) através do revestimento refratário é minimizada, e consequentemente, a eficiência energética do equipamento é potencializada. Estas três propriedades também estão diretamente relacionadas ao controle da temperatura interna do equipamento. Como são necessários ajustes de temperatura no forno durante o tratamento de diferentes materiais (qualidade distinta de aços), as fibras respondem com uma menor inércia térmica quando comparadas a outros refratários, desta forma, o consumo de energia do equipamento é otimizado.

Avaliando o aspecto de produtividade, por apresentarem uma alta resistência ao choque térmico, esta propriedade permite o emprego de altas taxas de resfriamento e aquecimento nos fornos após paradas de manutenção e/ou de operação, aumentando a disponibilidade do equipamento para o processo produtivo. Os outros dois fatores, alta resiliência e flexibilidade, são importantes durante o processo de instalação e montagem do revestimento. Estas características permitem a realização de intervenções de manutenção em tempos reduzidos, aumentando a disponibilidade do equipamento para a produção.

Contudo, a exposição prolongada das fibras, em especial as fibras vítreas FCR e AES, a temperaturas superiores a 900°C, geram modificações microestruturais e morfológicas, que contribuem diretamente na redução de suas vidas úteis (TONNESEN *et al.*, 2003). Logo, essas alterações afetam diretamente as duas forças motrizes, produtividade e eficiência energética, as quais justificam, principalmente, a utilização das fibras como revestimento de trabalho em fornos de aquecimento, fornos de reaquecimento, fornos de tratamento térmico e tampas de panela de aço e gusa. Para as fibras policristalinas, por conta da sua estrutura cristalina, praticamente não há modificações microestruturais e morfológicas significativas a altas temperaturas, que possam contribuir na redução de seus desempenhos térmico e mecânico. As fases encontradas a temperaturas de 1500°C são mulita e coríndon (VDI 3469, 2007), praticamente as mesmas identificadas no material *in natura*.

Outro ponto a ser analisado nesta tese, e que merece destaque, é o aspecto dos riscos ocupacionais baseados em experimentos conduzidos em ratos. As fibras FCR foram consideradas possivelmente patogênicas a espécie humana por reputáveis entidades reguladoras tais como: Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (EPA), Agência Europeia de Produtos Químicos (ECA) e Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC). De acordo com a IARC, há evidências que comprovam o seu risco ocupacional em animais (estudos experimentais em ratos). Contudo, as evidências que poderiam comprovar o potencial de patogenicidade das fibras FCR na espécie humana, não são conclusivas (IARC, 2002).

Para as fibras AES, nenhuma evidência patológica *in vivo* foi comprovada, considerando experimentos com as fibras *in natura*, ou seja, conforme recebidas ou anteriores as suas utilizações (BELLMAN *et al.*, 2002; BROWN *et al.*, 2002; IARC, 2002; HESTERBERG *et al.*, 1998). Contudo, ao expor estes materiais a determinados tempos e temperaturas, modificações em suas microestrutura e morfologia são identificadas, podendo ocasionar a formação da fase cristobalita (BROWN e HARRISON, 2012; COMODI *et al.*, 2010; GUALTIERI *et al.*, 2009; BINDE, 2002; TONNESEN *et al.*, 2003; DYSON *et al.*, 1997; LASKOWSKI *et al.*, 1994). Esta fase polimórfica da sílica cristalina apresenta uma preocupação em potencial, uma vez que há evidências comprovadas do seu risco ocupacional em animais (estudos experimentais em ratos) e na espécie humana (IARC, 1987).

Já para as fibras PCW, estes materiais não foram classificados até o momento por nenhuma regulamentação e/ou diretiva europeia, de acordo com o seu grau de patogenicidade (EUROPEAN DIRECTIVE 97/69/EC, 1997; 2008; REACH, 2007). Os fabricantes das fibras PCW creditam esta falta de classificação, ao controle mais preciso do diâmetro das fibras durante a etapa de fabricação. Este controle gera um produto com uma menor quantidade de material particulado considerado respirável, dentro das premissas da Organização Mundial de Saúde (MAZURKIEWICZ, 2014).

Nestes três contextos, econômico, ambiental e ocupacional, supracitados, este trabalho apresenta os seguintes propósitos: primeiro; verificar a influência da microestrutura das fibras FCR, AES e PCW em suas propriedades. Estas correlações foram realizadas considerando os fatores temperatura e tempo. Segundo, avaliar o risco ocupacional da fibra AES, após ter atingido condições favoráveis (tempo e temperatura) que pudessem gerar a fase cristobalita na fibra ensaiada. Esta avaliação foi realizada através da técnica de instilação intratraqueal em ratos. Terceiro e último, gerar um algoritmo numérico capaz de reproduzir virtualmente a geometria da fibra PCW, com o intuito de verificar numericamente a transferência de energia em seu volume. Os resultados desta simulação foram confrontados com os dados experimentais retirados dos ensaios de condutividade térmica.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve três forças motrizes para o seu desenvolvimento. Primeira, contribuir para o entendimento do processo de modificação na microestrutura e morfologia e o seus impactos nas propriedades físicas, após exposição aos fatores tempo e temperatura das fibras testadas (PCW, FCR e AES). Segunda, estimar o impacto ocupacional das fibras AES, através da técnica de instilação intratraqueal em ratos, após a confirmação da geração da fase cristobalita. Terceira e última, realizar uma análise numérica e experimental da transferência de energia através das fibras PCW, visando contribuir qualitativamente ou quantitativamente (após calibração) no desenvolvimento de uma metodologia que possa avaliar o poder de isolamento térmico desta modalidade de revestimento.

Para que estes três objetivos macros fossem alcançados, objetivos específicos foram definidos e divididos de acordo com as três forças motrizes apresentadas.

2.1 Microestrutura versus propriedades

- Preparar as amostras conforme normas e padrões adotados para as fibras;
- Tratar termicamente as fibras de acordo com as temperaturas contínuas de operação para cada material e nos tempos de 24, 72 e 120 horas. Os valores das temperaturas e tempo de tratamento das fibras foram escolhidos em função da comprovação de transformação de fase para os materiais não cristalinos (COMODI *et al.*, 2010 e GUALTIERI *et al.*, 2009);
- Determinar e correlacionar mudanças nas fases mineralógicas, topografia superficial tridimensional e porosidade aberta na alteração de propriedades físicas para cada classe de fibra e após a exposição aos tempos pré-definidos (24, 72 e 120 horas) e temperaturas de operação contínua de cada material.

2.2 Riscos ocupacionais em fibras AES expostas aos fatores tempo e temperatura

- Tratar a amostra termicamente com o intuito de garantir a formação de fases cristalinas;

- Separar as frações de amostras da fibra de acordo com o protocolo (ECB/TM/27 REV.7, 1999);
- Realizar a aclimatização dos grupos de ratos considerados de controle e de estudo;
- Realizar a instilação intratraqueal das fibras em solução salina no grupo de estudo, durante 4 dias consecutivos e conforme dosagens pré-estabelecidas. Para o grupo de controle a mesma metodologia foi adotada, porém foi utilizada apenas a solução salina;
- Sacrificar os ratos dos grupos de controle e de estudo após 02, 14, 32 e 88 dias do término da realização da última instilação intratraqueal. Esses tempos estão definidos de acordo com o protocolo (ECB/TM/27 REV.7, 1999);
- Estimar a distribuição do tempo de meia-vida de fibras, de diferentes dimensões, retidas nos pulmões dos ratos;
- Estimar o potencial risco ocupacional da fibra ensaiada.

2.3 Análises numérica e experimental da transferência de energia através de fibras refratárias policristalinas

- Preparar as amostras da fibra policristalina estudada, objetivando determinar os valores de sua condutividade térmica (ASTM C177, 1997);
- Medir a condutividade térmica entre temperaturas variando de 300°C a 1000°C;
- Determinar experimentalmente parâmetros microestruturais que influenciam diretamente o poder de isolamento de materiais fibrosos;
- Criar um algoritmo numérico objetivando reproduzir virtualmente a geometria da amostra da fibra avaliada;
- Gerar a malha computacional e delimitar o volume de controle;
- Resolver o modelo matemático referente ao processo de transferência de energia na fibra ensaiada, utilizando o software Ansys CFX;
- Verificar e confrontar os resultados de condutividade térmica da simulação numérica com os dados experimentais obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os seguintes itens: descrição da classificação das fibras minerais artificiais (vítreas e cristalinas); definições e termos utilizados segundo padrões e normas regulamentadoras; os processos de manufatura; o histórico em relação ao seu desenvolvimento; aplicações convencionais na indústria siderúrgica; vantagens ambiental e econômica de seus usos frente às composições de materiais refratários comercialmente empregados na indústria; problemas ocupacionais relacionados à sua utilização; e por fim, considerações referentes às suas microestruturas e propriedades antes e após exposição aos fatores tempo e temperatura.

3.1 Classificação das fibras

Segundo KIAKOUAMA e FAUCON (2010) as fibras podem ser classificadas de acordo com as suas características naturais ou artificiais, orgânicas ou inorgânicas, bem como em relação ao seu grau de cristalinidade. Segue na Figura 3.1, uma visão global da classificação das fibras.

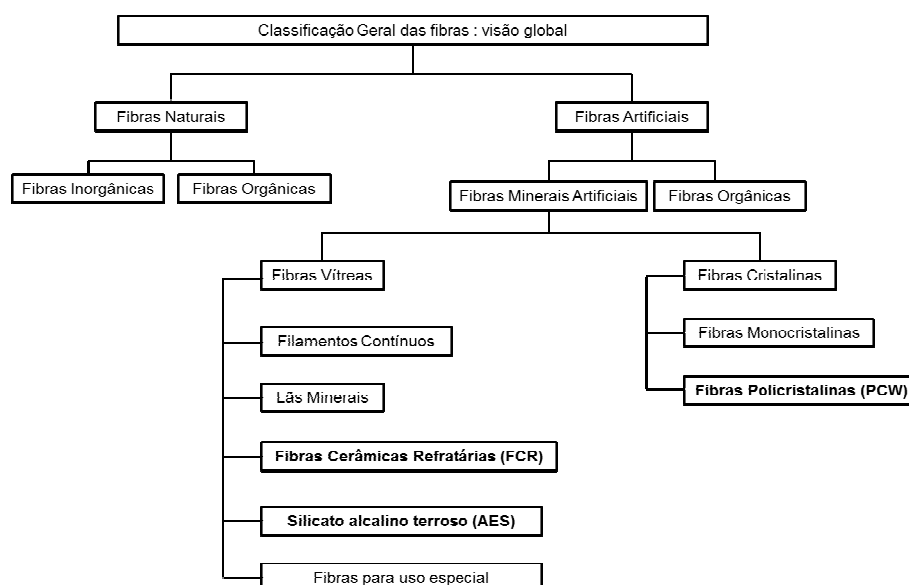


Figura 3.1 – Classificação geral das fibras.

Dentre as fibras naturais orgânicas podem-se destacar fibras vegetais como o algodão, o linho, a juta, o cânhamo e o sisal. Para as fibras naturais inorgânicas, têm-

se alguns exemplos: os minerais sepiolita, atapulgita, erionita, wollastonita e asbesto. Em particular, este último mineral apresenta importantes características, tais como: alta resistência térmica, durabilidade em meios ácidos e outros meios químicos, e baixa densidade aparente.

Para as fibras artificiais orgânicas, alguns exemplos podem ser apresentados, sendo estes; fibra de carbono, fibra de celulose, poliéster, nylon, kevlar, etc.

Para as fibras minerais artificiais ou fibras artificiais inorgânicas ou fibras inorgânicas feitas pelo homem, podem-se destacar: as fibras de vidro, as fibras de rocha, as fibras de escória, as fibras cerâmicas refratárias (FCR), as fibras de silicato de metais alcalinos terrosos (AES), as fibras policristalinas (PCW), dentre outras.

Para as fibras minerais artificiais, o foco desta pesquisa será direcionado para três tipos de materiais, sendo estes; as fibras cerâmicas refratárias (FCR), as fibras de silicato de metais alcalinos terrosos (AES) e as fibras policristalinas (PCW). De acordo com padrões europeus, estes produtos refratários também podem ser classificados como: HTIW - lãs isolantes para alta temperatura (prEN 1094-1, 2008), HTW – lãs para altas temperaturas (TRGS 619, 2007), MMMF - fibras minerais feitas pelo homem (IARC, 2002) e MMVF – fibras vítreas feitas pelo homem (IARC, 2002), sendo que para este último caso, especificamente para este estudo, apenas os materiais FCR e AES fazem parte desta nomenclatura.

3.2 Definições e termos

Para o desenvolvimento deste trabalho serão utilizados termos e definições conforme normas e padrões europeus, uma vez que a empresa VALLOUREC, responsável pelo subsídio desta pesquisa, é de origem europeia.

3.2.1 Termos gerais e definições

Os termos e as definições presentes neste item estão em concordância com as normas europeias (pr EN 1094-1, 2008; TRGS 619, 2007).

- Lã – aglomerado não direcional de fibras com distribuições variadas de diâmetro e comprimento;
- Fibra – partículas com uma razão entre comprimento e diâmetro superior a 3:1;
- FCR – fibras vítreas feitas pelo homem, com orientação aleatória e composta por sílica e alumina ou sílica, alumina e zircônia. Nas Tabelas III.1 e III.2 são apresentadas as composições químicas de cada um dos tipos de FCR;
- AES – fibras vítreas feitas pelo homem, com orientação aleatória e composta por óxidos de cálcio e magnésio em proporções superiores a 18% em massa. Outro constituinte majoritário é a sílica. Óxidos minoritários (alumina, zircônia e titânia) também estão presentes na sua composição, conforme Tabela III.3;
- PCW – fibras policristalinas feitas pelo homem, contendo um percentual de alumina superior a 60% em massa, conforme apresentado na Tabela III.4.;

Tabela III 1 – Fibras vítreas compostas por alumina e sílica (FCR).

Componentes	Percentual em massa (%)
Al_2O_3	46 a 56
SiO_2	44 a 54
Outros óxidos	< 1

Tabela III 2 – Fibras vítreas compostas por alumina, sílica e zircônia (FCR).

Componentes	Percentual em massa (%)
Al_2O_3	<37
SiO_2	>48
ZrO_2	<20
Outros óxidos	<1

Tabela III 3 - Fibras vítreas compostas por silicatos de metais alcalinos terrosos (AES).

Componentes	Percentual em massa (%)
CaO + MgO	18-43
SiO ₂	50-82
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + ZrO ₂	<6
Outros óxidos	<1

Tabela III 4 - Fibras cerâmicas policristalinas (PCW).

Componentes	Percentual em massa (%)
Al ₂ O ₃	72 a 97
SiO ₂	3 a 28
Outros óxidos	< 0,1

- **Mat** – Lã flexível, não agulhada e sem agentes de fixação.
- Manta – **Mat** flexível e agulhado, livre de ligantes e dimensões nominais determinadas.
- Temperatura de classificação – Temperatura na qual a retração obtida através do teste de variação linear permanente não excede 4%. Aplicado para mantas, **mat**, feltros e papéis. Não é recomendado utilizar as fibras vítreas continuamente nesta temperatura. Na Figura 3.2 são apresentadas as faixas típicas de aplicação das fibras FCR, AES e PCW, sendo que a largura do polígono corresponde ao grau de proporcionalidade de uso do material na temperatura de referência.
- Resiliência – capacidade de retornar ao valor da dimensão original após ter sido comprimida 50% em sua espessura.

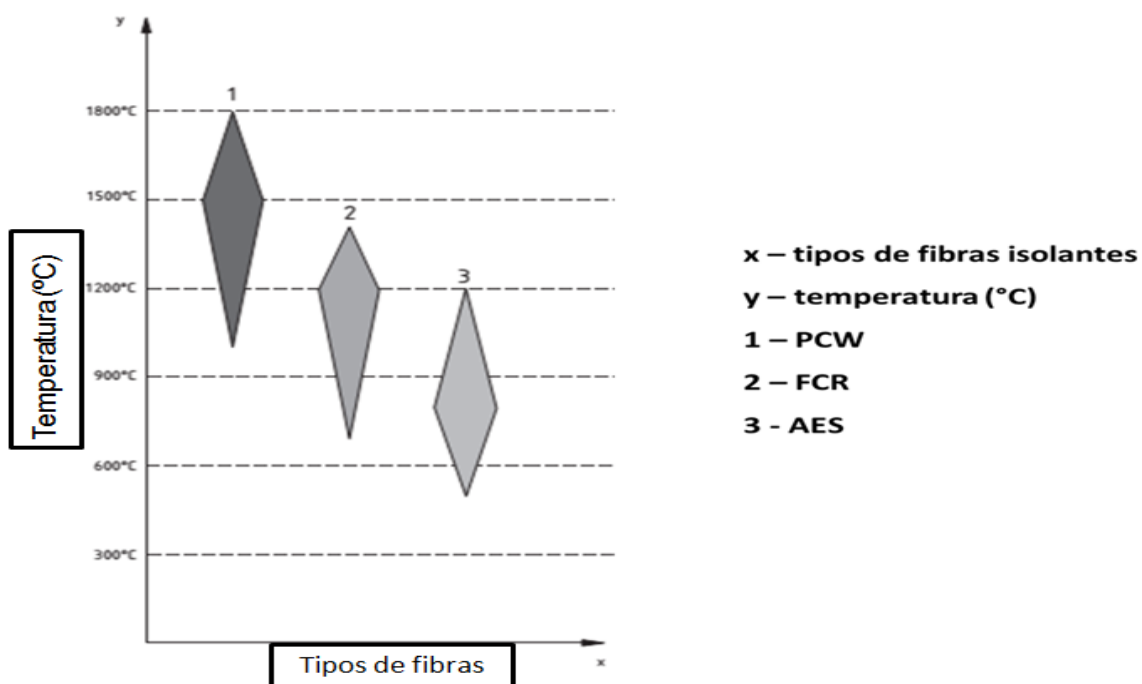


Figura 3.2 - Temperatura típica de aplicação das fibras isolantes PCW, FCR e AES (prEN 1094-1, 2008).

3.3 Processos de Manufatura

Os processos de manufatura das fibras FCR, AES e PCW podem ser divididos entre os métodos de sopro (**blowing**), centrifugação (**spinning**) e sol-gel, sendo que os dois primeiros são utilizados para a produção das fibras vítreas e o último é empregado para as fibras policristalinas. Não se recomenda produzir fibras policristalinas utilizando os dois primeiros métodos, devido ao percentual em massa de alumina presente neste material ser superior a 60%. Este fato faz com que o produto fundido apresente uma baixa viscosidade e uma alta tensão superficial, dificultando a confecção das fibras. Além destes dois fatores, há também o incremento da temperatura de fusão das matérias-primas, tendo como consequência, um maior potencial de consumo de energia.

As fibras AES e FCR são produzidas de acordo com o mesmo processo tecnológico, fusão da matéria-prima através de forno elétrico. A diferença básica entre o processo de fabricação está na temperatura de fusão de seus compostos químicos. Para as fibras AES, a temperatura de fusão é de aproximadamente 1600°C. Já para as fibras FCR, este valor chega a aproximadamente 2000°C (VDI 3469, 2007).

As etapas de fabricação das fibras não cristalinas AES e FCR são apresentadas na Figura 3.3, sendo que o material fundido pode prosseguir pela metodologia de sopro (**blowing**) ou de centrifugação (**spinning**).

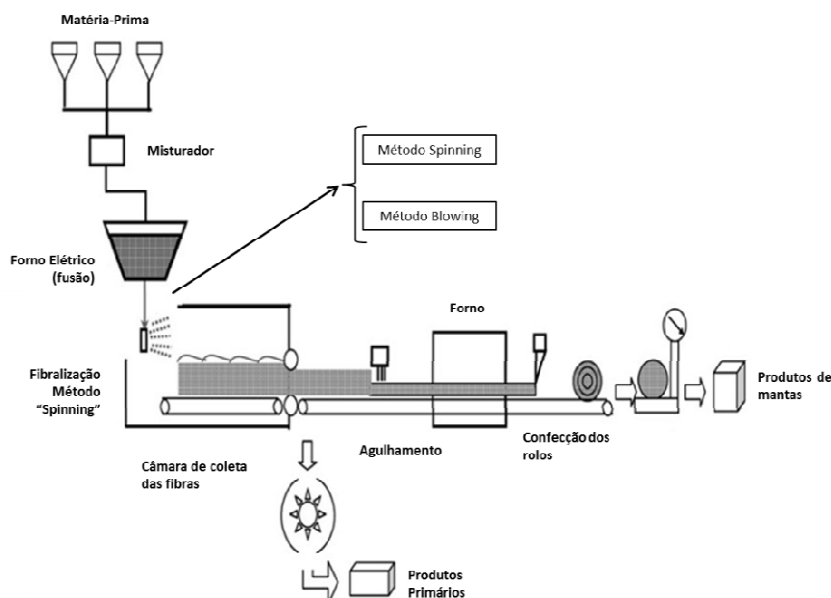


Figura 3.3 – Etapa de fabricação das fibras FCR e AES (NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 1998).

3.3.1 Método de Sopro (*Blowing*)

Neste método, a produção das fibras é baseada no efeito de arraste pelo fluxo de ar insuflado. O sopro gerado através de uma injeção de ar comprimido ou de vapor separa o material fundido em pequenas gotas, acelerando-as e transformando-as em fibras não ordenadas e com razões variadas entre suas dimensões, comprimento e diâmetro. Geralmente, o valor do diâmetro médio das fibras varia entre 2,5-3,5 μ m. Os métodos convencionais são os de sopro horizontal e sopro paralelo, conforme Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente.

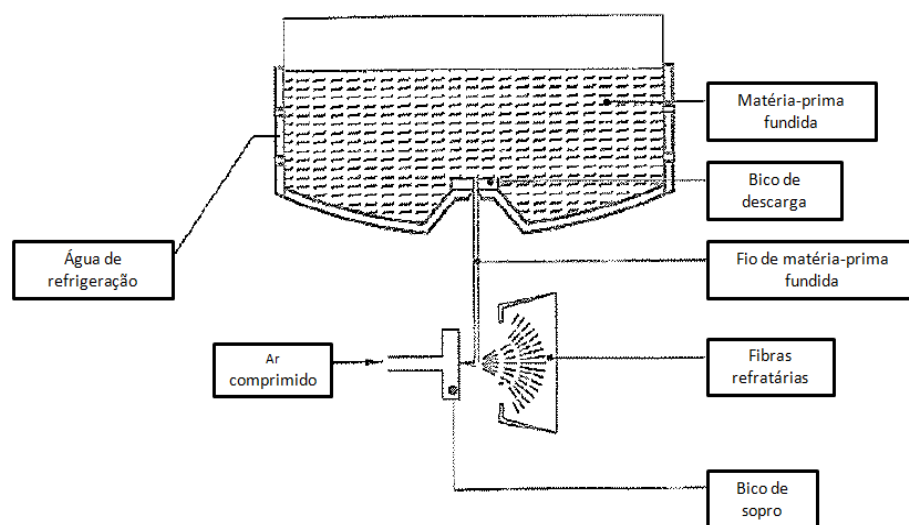


Figura 3.4 - Desenho esquemático do método horizontal de sopro (VDI3469,2007).

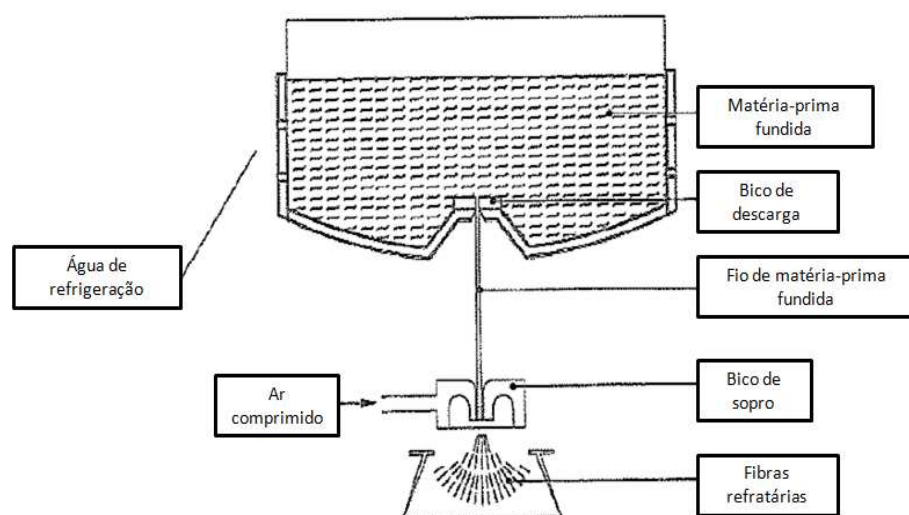


Figura 3.5 – Desenho esquemático do método paralelo de sopro (VDI 3469, 2007).

3.3.2 Método de Centrifugação (*Spinning*)

Neste método, o material fundido flui para rodas metálicas instaladas abaixo do forno elétrico de fusão das matérias-primas. O processo de fibralização (formação das fibras) é desempenhado pela rotação em alta velocidade de rodas metálicas dispostas em sequência. A força centrífuga gerada durante o impacto do material fundido nas rodas faz com que este seja separado em pequenas gotas, as quais são

transformadas em seguida, em fibras não ordenadas e com razões variadas entre suas principais dimensões; comprimento e diâmetro. Geralmente, o valor do diâmetro médio varia entre 3-5 μ m. O desenho esquemático está representado na Figura 3.6.

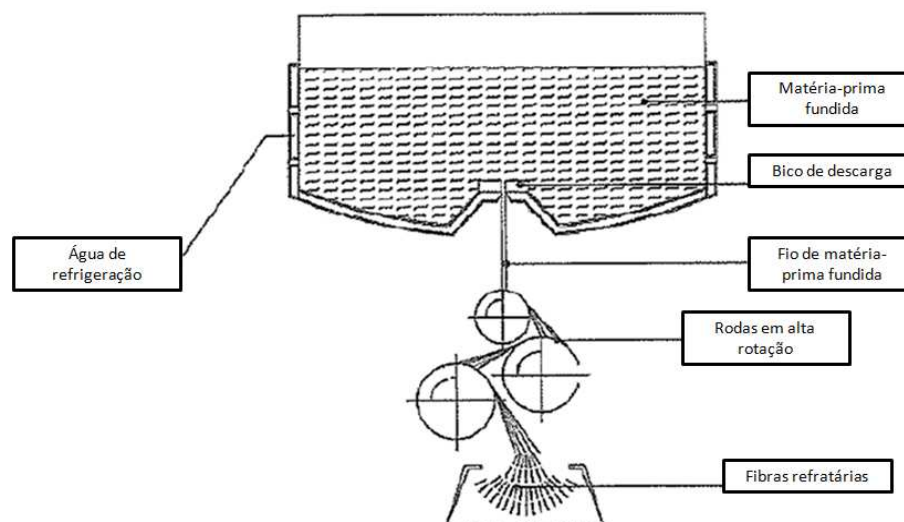


Figura 3.6– Desenho esquemático do método de centrifugação (VDI 3469, 2007).

Nos dois processos apresentados (sopro e centrifugação), pequenos grãos (formato globular ou de meia-lua) de vidro que não são transformados em fibras, recebem a denominação de **shot**. Este produto possui um diâmetro médio próximo ou superior a 60 μ m. A presença deste material não fibralizado contribui negativamente na resistência mecânica e no poder de isolamento do produto final (HORIE, 1987). Durante o processo de formação das fibras, alguns **shots** rompem-se das fibras, sendo então coletados e fundidos novamente. A quantidade de **shot** no produto final difere significativamente dependendo do fabricante, processo de manufatura e qualidade da matéria-prima. Este item é um fator importante no controle de qualidade.

As fibras individuais produzidas durante o processo são direcionadas para uma esteira de malha localizada na câmara de coleta e uma teia de fibras é formada. Esta pode ser embalada como lãs ou processadas como **mat**. Caso o produto fabricado seja manta, as lãs seguem o fluxo produtivo, passando pelo processo de agulhamento. Este procedimento tem como objetivo fornecer um maior entrelaçamento entre as fibras e conseqüentemente, aumentar a resistência mecânica do produto. E por fim, o material é levado ao forno, para a retirada dos ligantes orgânicos. Além destes

produtos, outros tipos de materiais também podem ser fabricados, tais como: módulos, peças a vácuo, cordões e tecidos.

3.3.3 Método Sol-Gel

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (IIER, 1979 *apud* SANTILLI e PULCINELLI, 1984).

Genericamente, o processo sol-gel constitui-se na síntese química de óxidos envolvendo sais hidrolisáveis (orgânicos ou inorgânicos) que podem passar pela transição sol-gel. Neste processo são utilizados precursores, alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos, que passam por reações de hidrólise e polimerização para formar um sistema coloidal ou sol. O ajuste do pH do meio e/ou a desidratação deste sistema leva à formação de um gel. Por este processo podem ser obtidos materiais amorfos ou cristalinos, dependendo do precursor, das etapas de fabricação e dos tratamentos térmicos aos quais os materiais são submetidos.

Na fabricação das fibras policristalinas, os precursores de alumina são soluções aquosas viscosas de sais básicos de alumínio, $AlX_n(OH)_{3-n}$, onde X pode ser um ligante inorgânico (Cl^{3-} , NO^{3-} ...) ou um ligante orgânico ($HCOOH^-$). A centrifugação do precursor produz um gel (fibra), o qual é seco e posteriormente aquecido. A decomposição do precursor induz a precipitação de hidróxidos de alumínio, tais como a boemita. Nesta etapa, variações volumétricas e porosidade devem ser cuidadosamente controladas. Acima de 400°C e próximo de 1.000°C, a fibra é composta por grãos na faixa de 10 a 100nm e de fases de transição da alumina. Acima de 1.100°C, a fase estável α -alumina nucleia, ocorrendo um rápido crescimento de seus grãos para dimensões micrométricas, juntamente com a coalescência dos poros. Nesta etapa, as fibras tornam-se bastante frágeis, impossibilitando a sua utilização. Logo, para que este material possa ser utilizado, precursores de sílica são adicionados às fibras (HEARLE, 2001).

Segundo XU *et al.* (2012) o método sol-gel na fabricação de fibras policristalinas de alumina inclui três etapas principais, a produção do sistema coloidal ou sol, a fibralização (normalmente pelo método do disco giratório) e o tratamento térmico. Esta última etapa é considerada bastante crucial para as características das fibras, pois influencia diretamente em propriedades importantes, tais como resistência a tração e capacidade de isolamento térmico.

3.4 Histórico de Desenvolvimento

O desenvolvimento das fibras minerais artificiais foi, historicamente, impulsionado por importantes fatores, tais como: tecnologia de fabricação, disponibilidade de matérias-primas, aplicações industriais, temperatura em que cada produto poderia ser utilizado continuamente, crise no setor de energia (alta nos preços), e a preocupação com os riscos ocupacionais ocasionados pelo uso das fibras naturais asbesto e pela própria utilização do material de FCR.

Especificamente, o desenvolvimento destes materiais iniciou-se através da fabricação das fibras cerâmicas refratárias (FCR) na década de 40, sendo efetivamente comercializadas na década de 50 e 60 nos Estados Unidos e na Europa, respectivamente.

A crescente utilização das FCR como materiais isolantes térmicos foi motivada por dois principais aspectos: comprovação científica que a inalação de fibras asbesto poderia ocasionar sérias patologias, tais como um determinado tipo de câncer conhecido como mesotelioma (IARC, 1987) e o aumento do preço da energia (combustíveis fósseis) na década de 70 (MAXIM *et al.*, 1994).

Durante o período compreendido entre as décadas de 40 e 80, pequenas modificações na formulação das FCR foram realizadas, através de melhorias no processo de manufatura e/ou aumento da disponibilidade de matérias-primas alternativas.

Apenas no final da década de 80 e início da década de 90, é que as FCR sofreram mudanças significativas. Alguns fabricantes modificaram a composição química das fibras e/ou a metodologia de fabricação, desenvolvendo outros produtos. Nesta

década iniciou-se a fabricação das fibras AES, objetivando melhorar, principalmente, a sua solubilidade nos sistemas biológicos, mais comumente conhecida como biopersistência. As fibras PCW foram inventadas nos anos 70, mas a sua comercialização iniciou-se no final da década de 90.

Dentre o processo evolutivo das FCR, estas foram desenvolvidas conforme suas temperaturas de classificação, iniciando pelas fibras para 1260°C, passando pelas fibras para 1400°C (aumento no teor de alumina, seguido da adição de ZrO_2) e por fim, as fibras para 1500°C (adição de Cr_2O_3).

A fibra cerâmica refratária na classe de 1260°C consiste em produtos com 47-51%- Al_2O_3 em massa e 49-53%- SiO_2 em massa, aproximadamente. A razão entre os compostos alumina/sílica dentro das faixas apresentadas gera pequena influência na propriedade de refratariedade. Contudo, características como diâmetro das fibras, quantidade de **shot**, área superficial específica das fibras, dentre outras, influenciam diretamente em propriedades importantes, tais como resistência mecânica e isolamento térmico.

Para as FCR da classe de 1400°C, foram desenvolvidos dois tipos de materiais. No primeiro aumentou-se a porcentagem de alumina para 56-60% em massa (a faixa da sílica é de 40-44% em massa). No segundo material, foi acrescentada a fase ZrO_2 < 20% em massa, além da presença das fases Al_2O_3 < 37% e SiO_2 > 48% (percentuais em massa).

Por fim, as FCR da classe de 1500°C foram desenvolvidas objetivando reduzir o efeito de degradação das fibras, após exposição aos fatores temperatura e tempo. Contudo, os resultados esperados não foram alcançados. Outro fator agravante é o risco ambiental. Caso ocorra uma reação de oxirredução do Cr (III) - cromo trivalente, para Cr (VI) – cromo hexavalente, o material poderá ser classificado como patogênico.

Para as fibras AES, a sua invenção foi datada nos anos 80 e a sua comercialização iniciou-se, principalmente na Europa, com maior expressão na década de 90 (KIAKOUAMA e FAUCON, 2010). Este fato ocorreu devido às fibras cerâmicas refratárias (FCR) serem classificadas como substâncias possivelmente patogênicas a espécie humana (EUROPEAN DIRECTIVE 97/69/EC, 1997).

Basicamente, as fibras AES apresentam em sua composição química, percentuais em massa, de sílica entre 50-82% e de óxidos de metais alcalinos terrosos (CaO e MgO) compreendidos em 18-43%. Em processo de comercialização, existem duas classes de fibras AES; sendo que a primeira apresenta 60-70% em SiO₂ e 25-40% em CaO e MgO e a segunda possui 70-80% em SiO₂ e 18-25% em CaO e MgO. Uma das principais diferenças entre os dois materiais é a temperatura de classificação, sendo que o material da primeira classe apresenta o valor de 1200°C e as fibras da segunda classe apresentam o valor de 1300°C.

E por fim, as fibras policristalinas (PCW), as quais foram inventadas nos anos 70 (HTIW COALITION, 2013). Geralmente, fabricam-se três tipos de materiais, sendo o primeiro composto de aproximadamente 72% de alumina e 28% de sílica, contendo a fase mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) como constituinte majoritário, o segundo formado por aproximadamente 95% de alumina e 5% de sílica, contendo a fase α -alumina como principal constituinte, e o último tipo contendo aproximadamente 80% de alumina e 20% de sílica, contendo ambas as fases α -alumina e mulita na sua composição química. Para o primeiro material este é classificado como fibra de mulita e para os dois últimos, estes são denominados por fibras de alumina. Todos os percentuais apresentados estão em massa.

3.5 Aplicações na Indústria Siderúrgica

Objetivando apresentar as aplicações das fibras FCR, AES e PCW na indústria Siderúrgica de uma forma mais detalhada, optou-se por dividir as unidades produtivas em cinco grandes áreas, destacando-se importantes equipamentos de cada região.

Desta forma, as áreas foram separadas em: preparação da carga (coqueria), redução (alto forno, sistema de injeção de ar e carro torpedo), refino (panela de aço e tampa de aquecedor de panela de aço), lingotamento (distribuidor e tampa de aquecedor do distribuidor) e laminação (fornos de aquecimento, fornos de reaquecimento e fornos de tratamento térmico), conforme Figura 3.7.

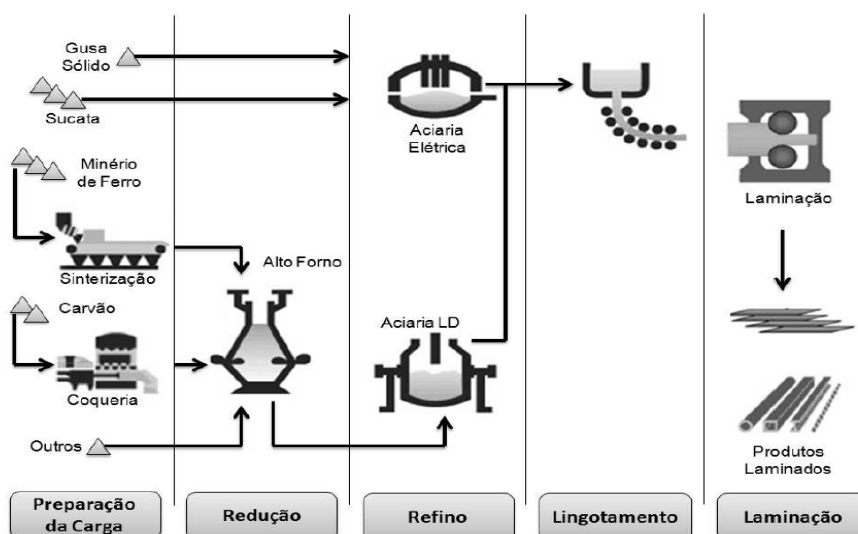


Figura 3.7– Desenho esquemático da produção de aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009).

3.5.1 Preparação da carga (coqueria)

Coqueria é a unidade industrial que transforma mistura de carvões minerais em coque. O coque metalúrgico é empregado nos altos fornos, onde pode atuar como combustível, redutor, fornecedor de carbono ao gusa e permeabilizador da carga. Uma bateria de fornos de coque com recuperação de subprodutos é constituída de fornos verticais geralmente de 11m a 15m de comprimento, 3m a 7m de altura e 0,3m a 0,55m de largura. Suas paredes são construídas de tijolo refratário.

Durante o processo, a mistura de carvões é aquecida a 1100°C, e o tempo de coqueificação varia, geralmente, de 16h a 18h. Uma vez que o coque atingiu o grau máximo de transformação, este é desenformado pelas portas. Estas portas (Figura 3.8) são abertas para que o material seja retirado e uma nova batelada de carvão seja inserida no forno. Logo, como o revestimento refratário das portas é exposto ao gradiente de temperatura (choque térmico) de aproximadamente 1000°C, os materiais geralmente utilizados nestas regiões são as fibras FCR, AES e PCW.



Figura 3.8 – Bateria de coque – Vista das portas.

3.5.2 Redução (alto forno, canal de corrida e carro torpedo)

O alto forno é um tipo de forno de cuba empregado na produção de ferro gusa, pela fusão redutora de minérios de ferro em presença de carvão vegetal ou coque e fundentes. Estas matérias-primas são carregadas pelo topo e, na descida, são transformados pela ação dos gases ascendentes, provenientes da combustão do carvão ou coque com o ar quente (oxigênio), soprado pelo sistema de injeção de ar.

Os produtos principais da redução são a escória e ferro gusa líquidos, os quais são retirados pelo cadinho (parte inferior do equipamento) através do furo de corrida. Estes dois produtos são vazados no canal de corrida, sendo que o gusa é direcionado ao carro torpedo e a escória segue seu caminho para o sistema de granulação.

Geralmente, os revestimentos isolantes de **backup** utilizados tanto na região do sistema de injeção de ar (Figura 3.9), quanto no canal de corrida (Figura 3.10) e no carro torpedo (Figura 3.11), são compostos por placas constituídas por fibras FCR, AES e PCW.

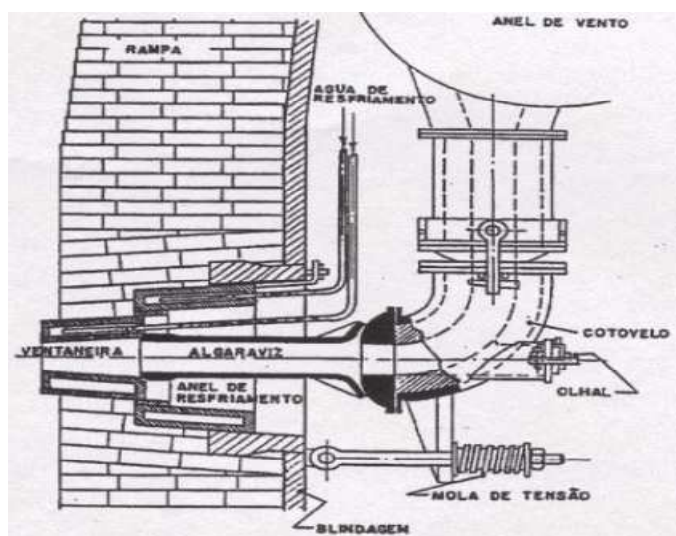


Figura 3.9 – Sistema de injeção de ar quente no alto forno.

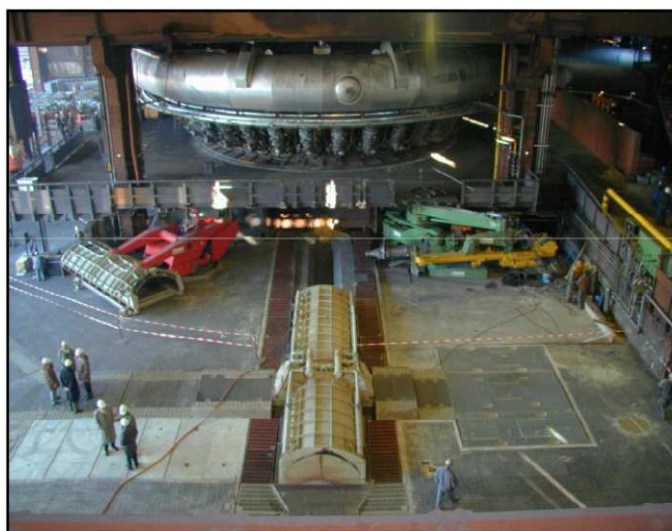


Figura 3.10 - Canal de corrida.



Figura 3.11 – Carro Torpedo e revestimento em fibra de backup.

3.5.3 Refino (panela de aço e tampa de aquecedor de panela de aço)

O processo de produção de aço em uma aciaria pode ser dividido em duas etapas, o refino primário e o refino secundário. Na primeira etapa acontece o refino do ferro-gusa. Esta consiste no carregamento de sucata sólida e gusa líquido no convertedor LD e posterior sopro de oxigênio no banho. Durante o sopro, elementos como carbono, silício, manganês e fósforo são oxidados. Antes do término da fase de sopro de oxigênio e posterior vazamento do aço nas panelas, estas últimas são aquecidas através de uma estação de aquecimento de panelas de aço, composta por uma tampa com queimador, contendo como revestimento de trabalho as fibras FCR ou PCW, conforme Figura 3.12. Finalizada a fase de sopro, o aço é então vazado nas panelas, já aquecidas, seguindo para o refino secundário. Esta etapa consiste no ajuste fino de composição química, geralmente em atmosfera redutora e acerto de temperatura. Geralmente, um dos produtos isolantes utilizado como **backup** nas panelas é a fibra FCR ou AES, conforme pode ser observado na Figura 3.13.



Figura 3.12– Sistema de aquecimento das panelas de aço.

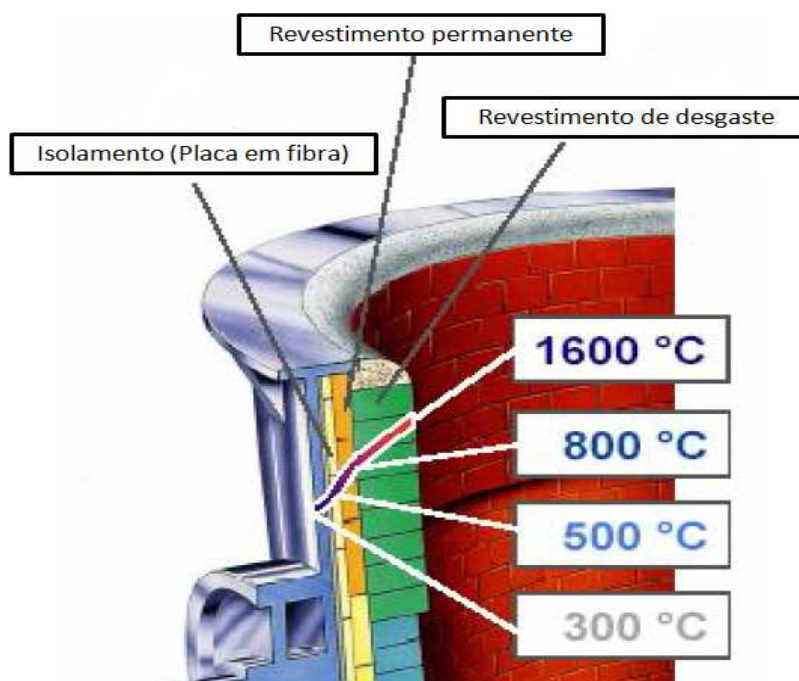


Figura 3.13 – Detalhe de uma panela de aço.

3.5.4 Lingotamento (distribuidor e tampa de aquecedor do distribuidor)

No processo de lingotamento contínuo, o aço líquido é transferido para uma calha de distribuição (distribuidor) pelo fundo em painéis convencionais. O distribuidor serve para manter um volume de aço líquido, objetivando alimentar o molde com uma pressão ferrostática constante e controlar a vazão do aço para o molde. O molde (lingoteira) é fabricado de cobre ou grafite, e tem um movimento oscilatório para reduzir a aderência do aço em suas paredes, além disto, utilizam-se lubrificantes à base de óleo ou grafite. Geralmente, um dos produtos isolantes utilizados como **backup** nos distribuidores é a fibra FCR ou AES, conforme na Figura 3.14. Anterior à transferência do aço líquido para a calha de distribuição (distribuidor), esta última é aquecida através de uma estação de aquecimento composta por uma tampa com queimador, sendo que esta tampa é revestida, geralmente, por fibras FCR ou PCW, conforme mostrado na Figura 3.15.

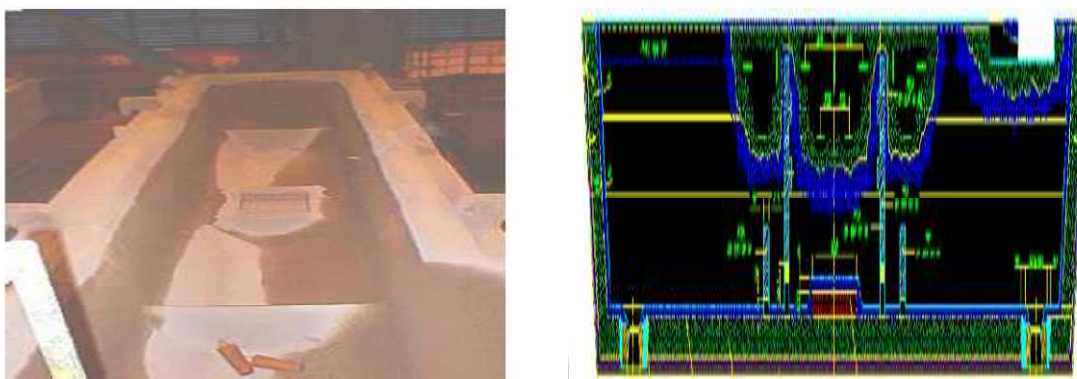


Figura 3.14 – Distribuidor de aço – Lingotamento Contínuo.



Figura 3.15 – Estação de aquecimento dos distribuidores.

3.5.5 Laminação (forno de aquecimento, forno de reaquecimento e forno de tratamento térmico)

A laminação é um processo de conformação mecânica no qual o material é forçado a passar entre dois cilindros, girando em sentidos opostos, com praticamente a mesma velocidade superficial e separados entre si de uma distância menor que o valor da espessura inicial do material a ser deformado. Esta pode ser a quente ou a frio. No caso em que há temperatura envolvida no processo, fornos de reaquecimento são utilizados para tornar os produtos semiacabados (tarugos ou placas) suficientemente plásticos, para permitir a redução mecânica à secção desejada. Os fornos de aquecimento são usados para tornar produtos semiacabados (ex.: lupas) em produtos acabados (ex.: tubos). Já os fornos de tratamento térmico são empregados no

aquecimento de produtos acabados (ex.: tubos) a temperaturas em que algumas microestruturas e propriedades finais são desejadas.

Para fornos de aquecimento (Figura 3.16), em que a máxima temperatura de trabalho é de 1050°C, as fibras FCR e AES podem ser utilizadas como juntas de expansão e/ou como revestimento isolante de **backup** e/ou como revestimento de trabalho.



Figura 3.16 – Aplicações das fibras FCR e AES como juntas de expansão.

Para os fornos de reaquecimento, em que a máxima temperatura de trabalho é de 1340°C, as fibras PCW são utilizadas como revestimento de trabalho e/ou como juntas de expansão e/ou como revestimento isolante de **backup**. Na Figura 3.17, as fibras PCW foram utilizadas como isolamento para as regiões das vigas e colunas móveis e fixas, conhecidas como **skids**, de fornos do tipo vigas caminhantes.



Figura 3.17 - Aplicação das fibras PCW como revestimento isolante de backup.

Para os fornos de tratamento térmico (Figura 3.18), as fibras FCR e AES são utilizadas principalmente como revestimento de trabalho. As temperaturas típicas de trabalho destes equipamentos para tratamento de ligas aço-carbono são de 700°C e 900°C, para os fornos de revenimento e de austenitização, respectivamente.



Figura 3.18 - Fibras como revestimento de trabalho em fornos de tratamento térmico.

3.6 Vantagens ambiental e econômica de seus usos frente às composições de materiais refratários comercialmente empregados na indústria.

Dependendo de sua aplicação, cada material refratário irá apresentar vantagens e desvantagens tecnológicas, ambientais e econômicas. Principalmente, durante as etapas de investimento e de otimização das instalações industriais, critérios econômicos e aspectos ambientais serão cada vez mais decisivos e colocados nas pautas de discussão, uma vez que várias leis, diretivas e políticas exigem melhorias relacionadas a estes dois fatores.

Por ser uma empresa do grupo francês Vallourec, a usina Barreiro segue parâmetros e regulamentações ambientais e econômicas exigidas pelo mercado brasileiro e europeu. Dentre estas exigências destaca-se o plano da comissão europeia “Europa 2020”. Este plano possui como uma de suas estratégias, garantir que as seguintes metas sejam alcançadas até o ano de 2020. Redução em 20% de emissões de gases de efeito de estufa relativas aos níveis de 1990, ou em 30%, se as condições o permitirem; incremento em 20% da quota de utilização de energias renováveis no

consumo final energético; e incremento de 20% em eficiência energética (PLANO DA COMISSÃO EUROPEIA “EUROPA 2020”, 2010).

Desta forma, parâmetros econômicos e ambientais relevantes, tais como consumo de energia, aumento de produtividade e especialmente, redução de emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, merecem destaque e serão aqui apresentados, objetivando demonstrar importantes vantagens da utilização dos materiais isolantes FCR, AES e PCW nas instalações industriais.

Na Figura 3.19 encontram-se representadas três composições de construções de revestimentos refratários utilizadas em paredes de fornos industriais. Estas composições foram comparadas, visando avaliar as vantagens tecnológicas, econômicas e ambientais das lãs isolantes para alta temperatura (HTIW) frente aos outros dois tipos de revestimentos comumente usados. Segundo SONNENSCHNEIN (2011) os diferentes cones indicados logo abaixo de cada formato de revestimento de parede, simbolizam, por exemplo, a menor quantidade de massa, matéria-prima e energia armazenada e consequentemente menor consumo de energia e menor emissão de CO₂ para a composição 3, quando comparada aos outros dois arranjos.

É interessante relatar que, estes três tipos de construções são bastante utilizados na indústria siderúrgica, principalmente em fornos de aquecimento, fornos de reaquecimento e fornos de tratamento térmico (têmpera e revenimento). Porém, cabe salientar que, uma nova geração de materiais refratários com capacidade de isolamento térmico igual ou superior aos revestimentos HTIW já se encontram em processo de comercialização (SCHNABEL, 2011).

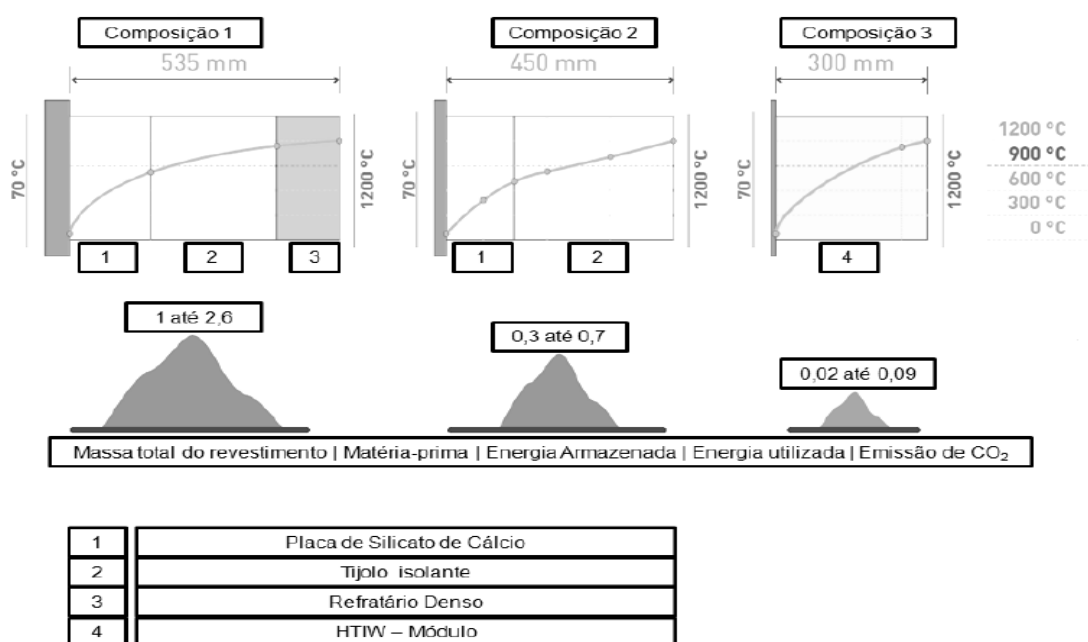


Figura 3.19 - Comparação entre composições usuais de revestimento refratários empregados em fornos industriais (SONNENSCHNEIN, 2011).

Além da própria avaliação tecnológica, econômica e ambiental apresentada na Figura 3.19, outros benefícios construtivos também podem ser mencionados, tais como: a menor quantidade de massa do revestimento HTIW permite uma construção metálica do forno menos robusta e conseqüentemente a fundação será projetada para suportar menor carga (menos aço e concreto). Outro ponto, devido à baixa densidade do material, o manuseio e a instalação torna-se mais simples e ágil. E por fim, após a montagem, o forno necessita de um menor tempo de aquecimento e encharque, devido a estes materiais não necessitarem de uma secagem prévia e possuírem uma baixa inércia térmica em relação aos demais refratários.

WIMMER (2004) apresentou uma comparação econômica e ambiental entre diferentes tipos de revestimentos refratários para um forno de forja. Foram utilizadas três modalidades construtivas, sendo a primeira apenas com material denso, a segunda apenas com material isolante e a última apenas com as FCR. Esses equipamentos apresentavam as seguintes características; funcionamento intermitente, gás natural como combustível, 48 ciclos de tratamento térmico por ano, 4700 horas em operação por ano, período da avaliação de 05 anos, temperatura de trabalho de 1300 °C, 212 m² de área de revestimento e custo de gás natural de 0,17 €/m³.

Uma vez que não há informações relativas à espessura dos revestimentos, bem como de suas especificações precisas, foi utilizado o seguinte critério para avaliar a Tabela III.5, a temperatura de face fria esperada deverá ser a mesma para as três configurações de modalidade construtiva.

Tabela III 5 – Comparação entre três revestimentos de um forno de forja.

Revestimento do Forno		Refratário Denso	Refratário isolante	FCR
Energia específica armazenada	MJ/m ²	817,82	330,35	45,33
Custos operacionais (apenas energia)	€/m ² /a	414,27	214,22	121,04
Custos totais	€/m ² /a	502,96	292,52	179,59
Consumo de energia + Emissão de CO₂	%	70	58	Base

No quesito econômico, o revestimento contendo FCR apresenta um armazenamento de energia 18 vezes menor quando comparado ao refratário denso e 7 vezes menor quando correlacionado ao material isolante. Este fator é de grande importância quando se realiza uma avaliação de um processo intermitente, pois toda vez que o forno for resfriado e posteriormente aquecido, o revestimento que possuir uma menor capacidade de armazenamento de energia, necessitará uma menor quantidade de calor, gerada pela queima do combustível, para garantir o seu completo encharque.

Avaliando o aspecto ambiental, pode-se concluir que: como o consumo de energia será minimizado por uma menor demanda de gás natural necessária para encharcar o revestimento do forno em FCR, uma menor emissão de CO₂ também será observada. Na Tabela III.6 encontram-se alguns importantes dados de dois fornos de reaquecimento da empresa Sumitomo Metal. Todos os dados foram fornecidos pela empresa e fazem parte de relatórios técnicos internos.

Tabela III 6 – Dados de 02 fornos de vigas caminhantes da empresa Sumitomo Metal.

	Forno 01	Forno 02
Tipo	Vigas caminhantes (08 zonas)	Vigas caminhantes (06 zonas)
Dimensões (m)	55 (comprimento) x 12,7 (largura)	31 (comprimento) x 12,7 (largura)
Capacidade (t/h)	450 (25°C → 1270°C)	225 (25°C → 1270°C)
Combustível (PCI)	COG (gás de coqueria) = 19,3 MJ/Nm ³	
Refratário	Teto, Parede e Skids : Módulos de fibra cerâmica; Soleira : Refratário	
FCR (principal utilização)	Espessura de teto e parede = 350 mm, coluna dos skids = 100 mm e viga dos skids = 80 mm.	

De acordo com a empresa Sumitomo Metal, a economia global de energia foi de 13% após instalação dos revestimentos em fibras cerâmicas nas regiões do teto, parede e vigas e colunas móveis e fixas (também conhecidas como skids). Do total, 5% das economias foram atribuídas à melhoria de isolamento do novo revestimento e 8% foram intensificadas pela metodologia de operação do forno, particularmente mais eficaz para a zona de pré-aquecimento. Esta nova concepção de revestimento permitiu a prática de se trabalhar com uma combinação de carga fria e quente.

Avaliando o forno 01 da empresa Sumitomo Metals, conforme Figura 3.20, um incremento na temperatura da zona de aquecimento de 100°C, ou seja, de 1180°C para 1280°C, é alcançada em um período de 08 minutos. Outro ponto observado, à medida que as placas de aço foram desenformadas a aproximadamente 05 metros de distância da zona de aquecimento, um decréscimo de 100°C foi alcançado em um intervalo de 05 minutos. Esta baixa inércia térmica é bastante demandada nas indústrias, em especial nos fornos de austenitização e revenimento, uma vez que rápidas variações nas temperaturas das zonas destes equipamentos são solicitadas, principalmente quando se trabalha com produtos que demandam diferentes temperaturas de tratamento térmico.

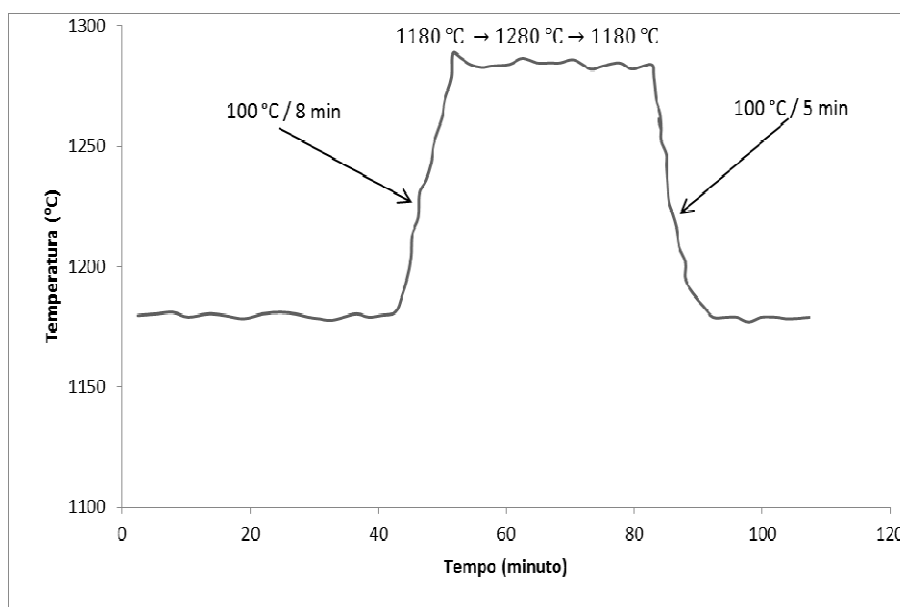


Figura 3.20 - Resposta da inércia térmica do forno 01 da empresa Sumitomo Metals.

A Figura 3.21 mostra a curva de resfriamento da zona de encharque do forno 02 da empresa Sumitomo Metals. Observa-se que o resfriamento do equipamento de 1250°C a 100°C foi alcançado em aproximadamente 07 horas, sendo que para a concepção antiga do revestimento em tijolos densos e isolantes, esta atividade levava aproximadamente 48 horas. Uma hora após o desligamento dos queimadores, a água de refrigeração das vigas e colunas fixas e móveis, **skids**, é drenada e seis horas após esta atividade, as portas laterais para a manutenção são abertas. A possibilidade de um resfriamento e um aquecimento mais rápido, desde que não ocasione danos por choque térmico significativos no material refratário, aumenta a disponibilidade e consequentemente a produtividade de uma planta industrial. Esta característica torna as fibras isolantes efetivas para o cumprimento desta exigência.

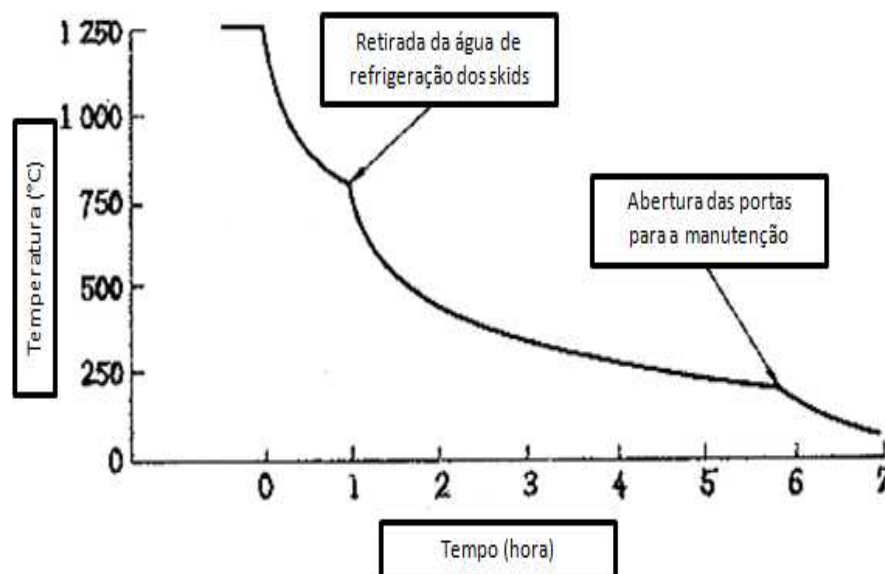


Figura 3.21 - Resposta da inércia térmica do forno 02 da empresa Sumitomo.

A incorporação N.S.C. (**Nippon Steel Corporation**) também reportou sobre a baixa inércia térmica do revestimento em fibra cerâmica do forno de reaquecimento de placas em **Kimitsu Works** (NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 1998). Foram comparadas duas modalidades construtivas, uma com revestimento refratário convencional (tijolos densos e isolantes) e a outra em fibra cerâmica. O forno com a primeira configuração apresentou uma inércia térmica de 1°C/min, contra 7°C/min para o revestimento majoritário em fibra cerâmica, conforme representado na Figura 3.22.

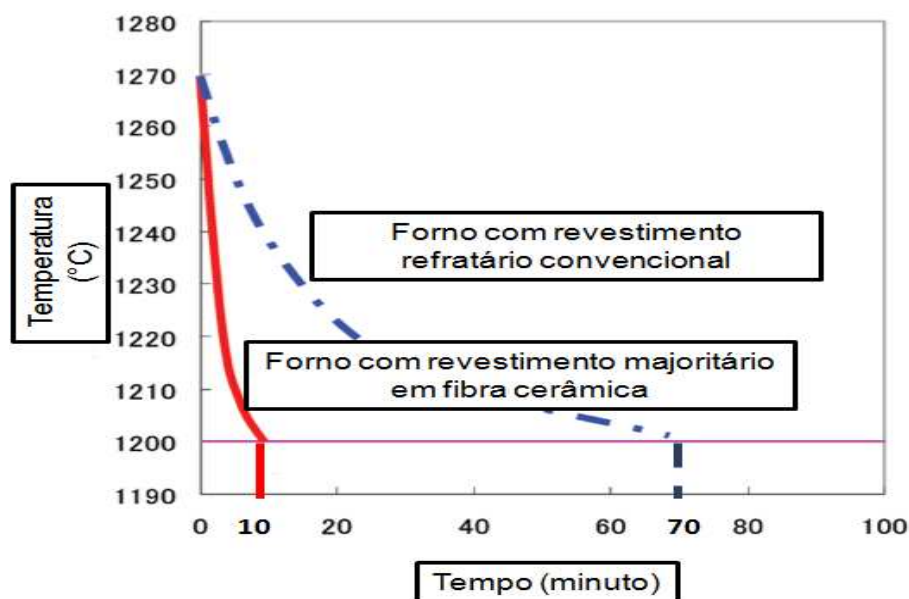


Figura 3.22 - - Comparação entre a inércia térmica de dois tipos de revestimentos.

Esta característica de baixa absorção térmica das fibras isolantes é observada, devido a estas apresentarem um baixo valor de densidade aparente quando comparadas a outros tipos de revestimentos. Enquanto as fibras PCW, utilizadas em temperaturas constantes de 1500°C, possuem um valor de densidade aparente próximo a 100kg/m³, tijolos isolantes que podem ser expostos a mesma temperatura de trabalho sem a perda de suas propriedades, possuem valores próximos a 1.000kg/m³ (ASTM C155, 1997). Logo, estes materiais isolantes possuem 10 vezes mais massa a ser aquecida, quando comparados às fibras de mesma refratariedade.

Segundo HORIE (1987) há vários tipos construtivos de isolamentos térmicos utilizados nos carros de carregamento dos fornos túneis. Estes equipamentos são empregados na queima de peças cerâmicas (refratários e porcelanas). Existem várias configurações no mercado, sendo que cinco estão representadas na Figura 3.23.

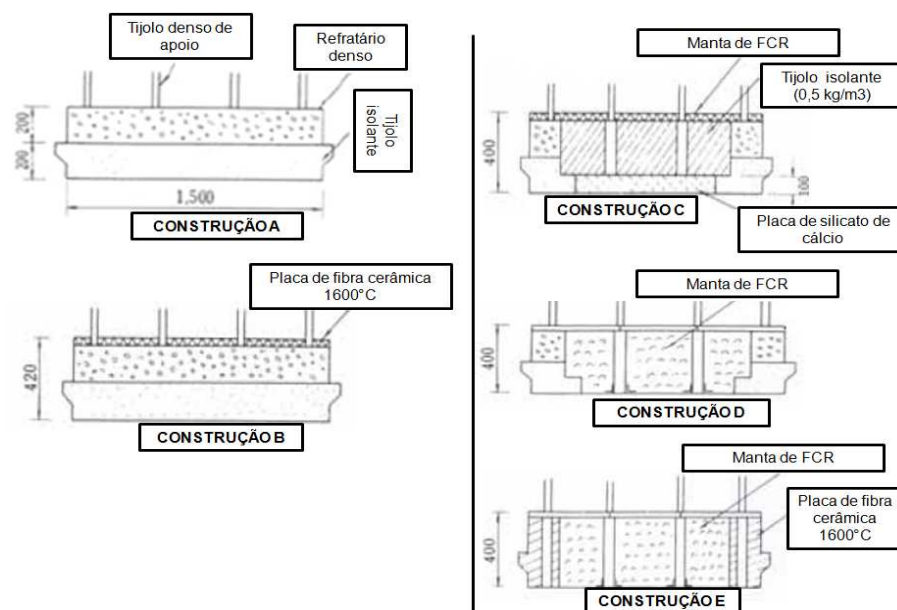


Figura 3.23 – Tipos de construções de carros de carregamento de fornos túneis.

Objetivando comparar estas cinco modalidades de construção de carros de carregamento para fornos túneis, foram avaliadas as perdas energéticas através dos revestimentos, durante o ciclo de queima apresentado na Figura 3.24. A máxima temperatura de queima é de 1300°C, as dimensões do carro são 1,5m de largura, 2,0m de altura e 0,4m de comprimento. A curva de temperatura foi construída conforme temperatura no topo do carro. O tempo total do ciclo foi de 36 horas.

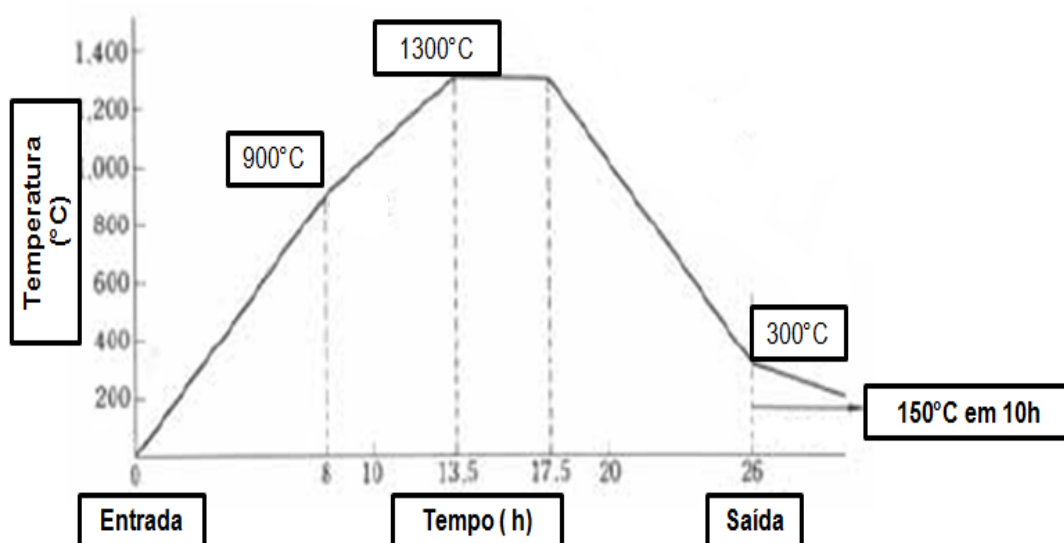


Figura 3.24 – Ciclo de queima do forno túnel.

As perdas de energia (kcal/m^2) de todas as cinco construções após 17,5 horas de tratamento foram de 153.000 (A), 148.000 (B), 98.000 (C), 92.000 (D) e 65.000 (E), ou seja, comparando a construção (A) que não possuía nenhum material em fibra e a construção (E) que continha quase 100% de fibra isolante, as perdas energéticas através do carro (A) em relação ao (E) foram praticamente 2,4 vezes maiores. Nenhum outro fator foi avaliado neste estudo.

Cabe ressaltar que OVERHOFF *et al.* (2005) também conduziram experimentos em carros de carregamento de fornos túneis. Neste estudo foram comparados dois tipos de revestimentos; um em fibra isolante, e o outro composto por uma nova geração de materiais refratários microporosos. Foram instalados nove termopares em diferentes pontos na espessura dos dois modelos de revestimentos do carro. Todo o ciclo de queima foi monitorado. Os resultados obtidos, em relação à característica de isolamento térmico, demonstraram que o material microporoso apresentou um melhor comportamento em relação às fibras avaliadas.

Apesar de todas as vantagens apresentadas em relação às fibras isolantes, é importante salientar que cada vez mais outras exigências, tais como mecânicas químicas e ocupacionais, também devem ser avaliadas na escolha do revestimento refratário. Propriedades físicas e químicas dos produtos FCR, AES e PCW podem mudar, caso a atmosfera do forno reaja com suas fases mineralógicas.

Segundo SONNENSCHNEIN (2003), os materiais FCR e AES são aplicáveis em atmosferas neutras e oxidantes, sendo que em atmosferas redutoras pode ocorrer um decréscimo da sua vida útil. Uma das explicações está ligada a possível reação do carbono, proveniente da atmosfera (CO), com a sílica, em temperaturas próximas a 1000°C , conforme reações descritas pelas equações químicas 3.1 e 3.2. Estas duas reações podem ser catalisadas, caso seja constatada a presença do elemento químico ferro (Fe) na microestrutura dos materiais (MCCAULEY, 2004).



Outra possível degradação do revestimento ocasionada por atmosferas redutoras pode ser atribuída à presença de H_2 . Em temperaturas superiores a 1200°C , óxidos de baixa estabilidade, tais como SiO_2 (nas fases tridimita, cristobalita ou na forma de

silicato), reagem com o H_2 , conforme reação representada pela equação 3.3 (CROWLEY *et al.*, 1987). A redução da sílica fragiliza a microestrutura do refratário, diminuindo a sua resistência mecânica e ocasionando falhas prematuras no revestimento.



Já para atmosferas onde há presença de umidade e/ou condensado (vapor de água), as fibras FCR são aplicáveis e as fibras AES não são recomendadas. Esta diferença pode ser explicada considerando a composição química destes materiais. As fibras AES possuem em sua constituição óxidos de metais alcalinos e de metais alcalinos terrosos (percentual em massa superior a 18%). Estes componentes exercem efeito sobre a solubilidade da fibra em água, tornando-a menos susceptível para este tipo de aplicação (CLASS *et al.*, 2001). Este efeito pode ser explicado através de três etapas. A primeira fase refere-se à penetração do íon H^+ , proveniente da molécula de água, na microestrutura da fibra. Este íon (H^+) substitui um íon de um dos óxidos alcalinos, e este último fica em solução. O oxigênio não ligado faz uma união com o íon H^+ . Na segunda etapa, o íon OH^- da água destrói a ligação Si-O-Si, formando oxigênios não ligados. Na última e terceira fase, os oxigênios não ligados reagem com as moléculas de água, formando outro oxigênio não ligado, íons H^+ e íons OH^- . Este último íon gerado repete a reação da segunda etapa. O ácido silícico (H_2SiO_4) então formado é solúvel em água em condições favoráveis (pH, temperatura, concentração de íon e tempo) (CROWLEY *et al.*, 1987).

Em relação a solicitações mecânicas, os produtos FCR e AES no formato de manta, não devem ser utilizados como revestimento de trabalho, caso a velocidade dos gases seja superior a 12m/s (AMERICAM PETROLEUM INSTITUTE 560, 2011). Este fato é explicado devido aos baixos valores anotados de suas resistências mecânicas, geralmente na faixa de algumas dezenas de **kPa** (ASTM C892, 1993).

Em relação aos riscos ocupacionais, podem-se destacar dois pontos de atenção; o manuseio das FCR como recebidas e o manuseio das fibras vítreas (ex. FCR e AES) após exposição a determinados valores de tempo e temperatura. Como este último assunto vem ganhando notoriedade nos meios científico e industrial, um tópico com

considerações relevantes merece ser inserido nesta pesquisa, e será apresentando no item sobre problemas ocupacionais.

3.7 Problemas ocupacionais relacionados à sua utilização

Este tópico será dividido em três itens, sendo que na primeira parte serão discutidos conceitos em relação às fibras ditas respiráveis e parâmetros importantes que influenciam diretamente no seu grau de toxicidade. Na segunda parte, informações a respeito de rotas usuais de administração das fibras em ensaios laboratoriais serão julgadas e por fim, o último item será reservado às classificações vinculadas aos riscos ocupacionais das três categorias de materiais estudadas nesta pesquisa.

3.7.1 Principais características toxicológicas das fibras

Fibras consideradas respiráveis são aquelas que podem alcançar e ser depositadas nos alvéolos pulmonares. A **WHO** (**O**rganização **M**undial de **S**aúde) (1996) considera fibra respirável como uma partícula com o diâmetro menor do que $3\mu\text{m}$ e comprimento maior do que $5\mu\text{m}$, além de guardar uma razão superior a 3 entre as dimensões comprimento e diâmetro. Além disso, a **WHO** (1996) avalia as fibras como sendo respiráveis pela espécie humana, quando estas apresentam um diâmetro aerodinâmico médio próximo ou menor a $3,5\mu\text{m}$ e comprimento menor a $200\mu\text{m}$.

Define-se diâmetro aerodinâmico como sendo o diâmetro de uma esfera com a densidade de 1g/cm^3 e tendo a mesma velocidade terminal de sedimentação do que a partícula, que neste caso é a própria fibra. Este conceito equivalente é comumente utilizado para se definir esta dimensão, pois este melhor se adapta a capacidade de penetração e probabilidade de deposição das partículas no sistema respiratório.

Quando fibras respiráveis naturais (ex. asbesto) ou artificiais (ex. FCR ou AES ou PCW) são inaladas, há duas prováveis consequências, estas podem ser expelidas ou retidas nos pulmões. Para que o acúmulo das fibras nos pulmões possa ocasionar complicações patológicas, considerações relativas aos seus mecanismos toxicológicos necessitam de uma prévia avaliação. Dentre os diversos parâmetros que influenciam diretamente o grau de toxicidade das fibras, três merecem destaque; Dimensão (comprimento e diâmetro), Dosagem (exposição cumulativa) e Durabilidade

(habilidade da fibra de persistir no tecido pulmonar, conhecida como biopersistência). Estes fatores são conhecidos como “os três D’s” (HESTERBERG e HART, 2001).

Para o tópico dimensão, específico a espécie humana, este pode ser vinculado a dois aspectos; o depósito e a remoção das fibras dos alvéolos pulmonares. Avaliando o primeiro aspecto, as fibras que não guardam a relação da OMS, são ditas não respiráveis, e em consequência, a probabilidade de ocorrer uma retenção é baixa. A sedimentação pulmonar é percebida de uma melhor forma, para diâmetros e comprimentos próximos a 1µm e 8µm, respectivamente. Já para o aspecto de remoção, fibras que possuem um comprimento inferior ao diâmetro dos macrófagos, que é de 15µm, são fagocitadas e removidas por transporte via sistema mucociliar ou gânglios linfáticos locais (processo fisiológico), e/ou dissolvidas por fluidos biológicos (processo físico-químico). Fibras com comprimento maior a 15µm são parcialmente fagocitadas pelos macrófagos alveolares e/ou podem ser parcialmente dissolvidas por processos físico-químicos. (IARC, 2002). Logo, avaliando-se apenas o critério dimensão isoladamente, pode-se estimar que, fibras de mesmo diâmetro, porém com maiores comprimentos, podem apresentar uma tendência em permanecer na região pulmonar por mais tempo, antes de serem parcialmente ou totalmente removidas. Esta conclusão está ancorada em outros experimentos (MILLER *et al.*, 1999; BERNSTEIN *et al.*, 1996). Estes pesquisadores consideraram as fibras longas (comprimento >20µm) potencialmente mais patogênicas quando comparadas as fibras mais curtas.

No campo da durabilidade, MCCLELLAN e HESTERBERG (1994) resumiram este tópico, apresentando o significado da palavra biopersistência. Esta expressão foi definida como “a retenção de fibras no pulmão, em função do tempo, considerando a quantidade, as dimensões, a área superficial específica, a estrutura superficial e química, a composição química e características similares. Mudanças em qualquer parâmetro podem alterar a toxicidade das fibras”. A durabilidade é medida pela quantidade de tempo que a fibra leva para fragmentar mecanicamente em partículas menores ou ser dissolvida pelos fluidos biológicos.

Para o tópico dosagem, esta é definida pela concentração de fibras, expressa pela quantidade em relação ao tempo, que são inaladas e posteriormente depositadas nos pulmões. De acordo com o valor da concentração, este pode ocasionar uma sobrecarga pulmonar, que é uma condição onde partículas de baixa solubilidade

depositadas nos pulmões, reduzem a ação de remoção destes materiais através dos processos fisiológicos e físico-químicos, e como consequência, podem ocasionar complicações; ex. inflamações (BROWN *et al.*, 2005).

Logo, para avaliar as características toxicológicas das fibras, não se aconselha estudar apenas um fator isolado. Esta análise deve ser conduzida, objetivando correlacionar todos os fatores, pois modificações em qualquer parâmetro podem trazer alterações e influenciar nos resultados de toxicidade do material avaliado.

3.7.2 Rotas de administração das fibras em testes laboratoriais

O grau de patogenicidade das fibras frente a animais de laboratório, geralmente é estudado através de diferentes rotas de administração, tais como: inalação nasal, instilação intratraqueal, injeção pleural e injeção peritoneal. Cada uma apresenta vantagens e desvantagens, e de fato, não há concordância geral sobre qual rota melhor prediz o risco de desenvolver alguma patogenicidade em seres humanos (IARC, 2002).

Em relação à rota de administração das fibras por inalação nasal, esta apresenta algumas críticas. A quantidade de material utilizada geralmente é superior em relação aos outros métodos supracitados, uma vez que se deve garantir que as fibras alcancem os órgãos avaliados, antes de serem removidas pelos processos fisiológicos e/ou físico-químicos do organismo. O teste requer equipamentos específicos e caros. Torna-se difícil obter reprodutibilidade dos dados, uma vez que não se pode garantir que as mesmas quantidades de fibras com características dimensionais similares cheguem ao alvo. Por fim, os resultados finais esperados (desenvolvimento de inflamações, tumores) são demorados quando comparados aos resultados analisados por outras rotas (IARC, 2002).

Há várias críticas em relação à relevância dos resultados de injeção intracavidade (pleural ou peritoneal) e instilação intratraqueal, pois o que se observa na prática, é que a exposição às fibras acontece quase na sua totalidade, através de inalação.

Outras discordâncias apresentadas são; ao se administrar as fibras através das rotas de injeção e instilação, estas não passam através dos mecanismos naturais de remoção, os quais são responsáveis por proteger os pulmões contra materiais inalados. Outra desvantagem é que o tempo durante o qual as fibras ficariam normalmente depositadas nas vias respiratórias superiores, para o caso da instilação, é eliminado. Para o método de injeção pleural, os tempos de permanência das fibras tanto nas vias respiratórias superiores quanto na traqueia, também são eliminados. Outra discordância é que as doses injetadas na maioria das vezes são irrealistas, pois as fibras não poderiam ser acumuladas nestas vias pelos meios naturais (IARC, 2002).

Porém, uma vantagem em se utilizar a técnica de instilação intratraqueal, frente à rota de inalação, está relacionada à garantia da condução de experimentos que apresentem uma maior repetibilidade e reprodutibilidade em seus resultados. Este fato é explicado, pois, no caso das fibras serem administradas intratraquealmente, a probabilidade de alcance de frações qualitativamente e quantitativamente representativas no tecido alvo é maior quando comparada ao processo de inalação.

Desta forma, observa-se que, as rotas usuais utilizadas na determinação do grau de toxicidade das fibras apresentam vantagens, desvantagens e limitações. Mesmo assim, estas metodologias devem e são utilizadas nas avaliações iniciais de previsão de possíveis patogenidades desses produtos na espécie humana. A escolha da técnica a ser estudada fica a critério de cada pesquisador.

3.7.3 Classificação da toxicidade dos materiais FCR, AES e PCW

A grande parte dos estudos de toxicidade em relação às fibras minerais feitas pelo homem, mais precisamente para as três categorias de materiais apresentadas neste trabalho, teve início pelo produto FCR, devido ao seu desenvolvimento e comercialização datarem das décadas de 40 e 50, respectivamente.

Em um dos primeiros estudos realizados logo após a comercialização das FCR, GROOS *et al.* (1956) compararam o efeito das fibras cerâmicas refratárias no tecido pulmonar com resultados dos minerais, feldspato e calcário. A conclusão foi que os valores de toxicidade das fibras eram menos representativos do que o do mineral

feldspato e mais próximos ao material particulado gerado pelo calcário, sendo que este último mineral era classificado como inerte ou não prejudicial aos pulmões.

Três décadas mais tarde, as fibras cerâmicas refratárias foram classificadas pela IARC, baseados em diversos experimentos animais, e através de diferentes rotas de administração, como substâncias que apresentam evidências do seu grau de patogenicidade em animais, porém em se tratando pessoas, não há nenhum dado conclusivo (IARC, 1998; IARC, 2002). Logo, as FCR foram classificadas como substâncias possivelmente patogênicas a espécie humana. Vale ressaltar que, na mesma classe apresentada pela IARC, encontram-se materiais como o café, telefone celular, vegetais em conserva, fumos metálicos e gasolina.

Uma década após a classificação da FCR pela IARC, a União Europeia em 1997 inseriu este material na categoria 2 de patogenicidade (EUROPEAN DIRECTIVE 97/69/EC, 1997). Estes produtos deveriam ser tratados como se fossem considerados patogênicos a espécie humana. Esta classificação impôs uma série de obrigações aos fabricantes e usuários das FCR, desde o controle e a redução de exposição às fibras até o desenvolvimento de materiais alternativos e substitutos quando possível.

Objetivando garantir o cumprimento das ações impostas pela Diretiva, a Associação Europeia de Indústrias Fabricantes de FCR (ECFIA's) lançaram um programa para controle e redução da exposição, **CARE**, a este material. As indústrias produtoras de FCR estabeleceram um limite de exposição de 1fibra/mL de ar para uma média ponderada de 8horas ao dia durante uma jornada de 40horas semanais. Isto significava que o trabalhador poderia ser exposto a concentrações superiores ao permitido, contanto que a concentração média ao longo do período ficasse abaixo do valor de referência. Este programa avaliou aproximadamente 720 amostras por ano em todas as etapas de manufatura das FCR e durante o período de 1991 a 1996. Como resultado, 90% das amostras avaliadas apresentaram valores de concentrações inferiores a 1fibra/mL (BURLEY *et al.*, 1997).

MILLER *et al.* (2007) apresentaram em seu trabalho, as concentrações médias de fibras respiráveis de 07 plantas fabricantes de FCR, localizadas na França, Inglaterra e Alemanha. Estes estudos foram realizados em 1987 e posteriormente comparados aos valores obtidos nos anos de 1995 e 1996. A maioria das concentrações das fibras

respiráveis ficou abaixo de 0,5fibra/mL de ar. Atualmente, alguns países reduziram este valor. Este é o caso da França, que desde Julho de 2009, o limite de exposição é de 0,1fibra/mL (DECRETO N° 2007-1539, 2007).

Sob exigências da EUROPEAN DIRECTIVE 97/69/EC (1997) em substituir as FCR, a produção na França passou de 20.000 toneladas no início dos anos 1990 a 7.500 toneladas em 2004 (NIOSH, 2006). E como consequência, os fabricantes de FCR iniciaram a comercialização de outra categoria de fibra, ajustando algumas características físico-químicas. Uma destas demandas era que as fibras vítreas sintéticas e com orientação aleatória, tivessem um teor ponderal de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO}$) superior a 18% em peso. Estes produtos receberam a nomenclatura de fibras AES.

As fibras AES são consideradas menos biopersistentes em comparação as FCR. Os motivos desta baixa durabilidade ainda se encontram no âmbito especulativo. Uma importante regra da baixa biopersistência das fibras AES, provavelmente esteja ligada a redução do número de fibras nos pulmões. Para exposições iguais (quantidade e tempo), quanto menor a durabilidade do material avaliado menor será a dosagem nos pulmões e conseqüentemente, uma redução no desenvolvimento de anomalias respiratórias também será alcançada (CLASS *et al.*, 2001).

As duas categorias de materiais supracitados, FCR e AES, bem como outros tipos de produtos que fazem parte da nomenclatura “fibras vítreas feitas pelo homem”, estão contidas na EUROPEAN DIRECTIVE 97/69/EC (1997). Outras classes de materiais como as fibras policristalinas (PCW) não foram avaliadas e não possuem nenhuma classificação vinculada a esta diretiva.

Em 2007, a EUROPEAN DIRECTIVE 97/69/EC (1997) bem como diversas outras diretivas foram substituídas pela regulamentação conhecida como **REACH**, que lida com registro, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas na comunidade europeia. O objetivo desta lei é o de melhorar a proteção da saúde da espécie humana e do meio ambiente, através da identificação de propriedades intrínsecas de substâncias químicas de forma precoce e efetiva (REACH, 2007).

Em 2010, a União Europeia declarou as FCR como substâncias de alto grau de preocupação, e vincularam-nas ao anexo XV da **REACH**. Em 2011, dois tipos de FCR entraram para a lista destas substâncias, sendo estas; fibras cerâmicas refratárias de alumino-silicatos (AFCR) e fibras cerâmicas refratárias à base de zircônia (ZFCR). Os materiais AFCR são, majoritariamente, compostos por óxidos de alumínio e silício, enquanto os produtos de ZFCR apresentam como componentes principais os óxidos de alumínio, silício e zircônio. Ambos os materiais devem possuir o somatório das quantidades de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO}$) igual ou inferior a 18% em peso. Outra característica das fibras é que o diâmetro geométrico médio ponderado em função do comprimento menos dois desvio-padrão, deve ser inferior a $6\mu\text{m}$ (REACH, 2007). Esta nomenclatura equivalente descrita é uma forma de compensar o efeito de ruptura das fibras longas em relação à distribuição de diâmetro durante o processo de amostragem e/ou manuseio do material.

Todas as duas avaliações ocupacionais supracitadas, tanto pela IARC quanto pela União Europeia, estudaram as fibras minerais feitas pelos homens após processo de fabricação, não considerando os fatores tempo e temperatura em suas pesquisas. Contudo, vários estudos (ZHAO *et al.*, 2011; COMODI *et al.*, 2010, GUALTIERI *et al.*, 2009; TONNESEN *et al.*, 2003; BINDE, 2002; DYSON *et al.*, 1997; LASKOWSKI *et al.*, 1994) demonstraram que os materiais FCR e AES quando expostos a determinadas temperaturas e tempos, formam uma fase cristalina da sílica, conhecida como cristobalita. De acordo com a IARC há evidências suficientes em humanos da patogenicidade da sílica cristalina inalada, nas formas de quartzo ou cristobalita (IARC, 1997).

Já para as fibras policristalinas, quando expostas a altas temperaturas, não se observa a formação de cristobalita. O motivo principal é a presença de alta quantidade de alumina (> 70%) em sua composição química. Apenas as fases mulita e coríndon foram identificadas após tratamento a 1600°C (VDI 3469, 2007).

Segundo SONNENSCHNEIN (2003) que avaliou a presença de cristobalita em equipamentos industriais, a quantidade desta fase presente no interior de um forno industrial de têmpera composto por refratários tradicionalmente empregados (aluminosos e sílico-aluminosos), pode ser superior em até 40 vezes quando comparado a um mesmo equipamento que tenha como revestimento as FCR. Este

fato foi constatado conforme a modalidade construtiva e a temperatura de trabalho, representados na Figura 3.25.

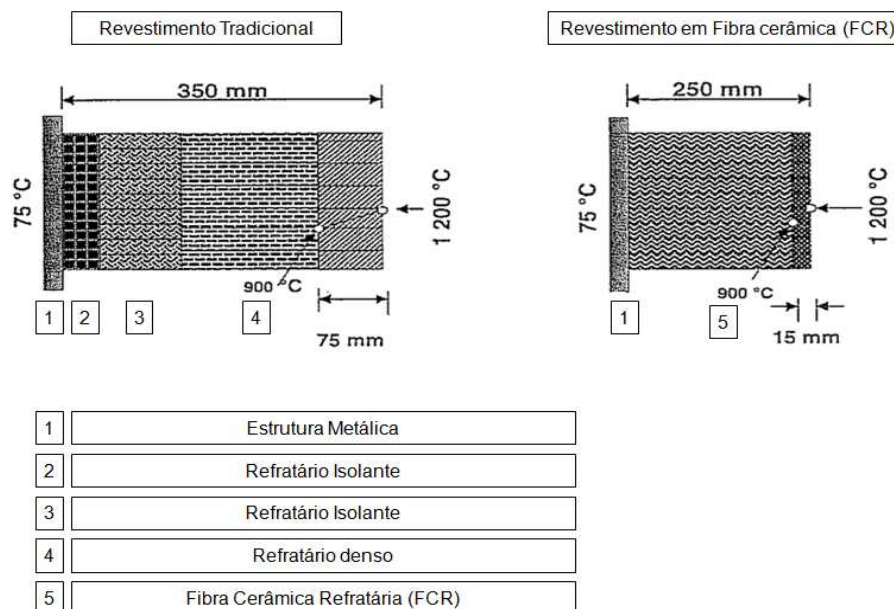


Figura 3.25 - Comparação de um revestimento tradicional x revestimento com FCR (SONNENSCHNEIN, 2003).

Para que a comparação do estudo de SONNENSCHNEIN (2003) fosse realmente efetiva, os revestimentos deveriam ser expostos acima de 900°C, pois acima deste valor há comprovações da formação da fase cristobalita para revestimentos em FCR. Porém, as suas observações são válidas e servem de alerta para os possíveis riscos ocupacionais de exposição à fase cristobalita, tanto para revestimentos tradicionais, compostos pelas classes de refratários aluminosos e silico-aluminosos, quanto para revestimentos compostos pelos materiais em FCR e AES. Desta forma, a avaliação do grau de toxicidade das fibras minerais feitas pelo homem, especificamente as FCR, AES e as PCW, após fabricação, mostrou que as FCR devem ser substituídas, quando possível, por materiais que não possuam os mesmos riscos ocupacionais. As fibras AES não apresentam riscos ocupacionais conforme avaliação do **REACH** e as PCW não foram classificadas por nenhuma agência ou instituição regulamentadora. Avaliando as três categorias de produtos estudados, após exposição a determinadas temperaturas (COMODI *et al.*, 2010 e GUALTIERI *et al.*, 2009), há a formação da fase cristobalita para os materiais FCR e AES. Esta fase é considerada patogênica a espécie humana pela IARC. Para as fibras PCW, não há evidências da formação de cristobalita, nem mesmo em temperaturas próximas a 1500°C.

3.8 Considerações referentes à sua microestrutura e propriedades antes e após exposição aos fatores tempo e temperatura

Para as fibras isolantes disponíveis no mercado, FCR e AES, diversos trabalhos foram publicados objetivando investigar o comportamento da recristalização após exposição aos fatores temperatura e tempo (COMODI *et al.*, 2010, GUALTIERI *et al.*, 2009; BINDE, 2002; TONNESEN *et al.*, 2003; DYSON *et al.*, 1997; LASKOWSKI *et al.*, 1994). Contudo, poucas pesquisas foram publicadas visando avaliar a influência da microestrutura e morfologia nas propriedades físicas das fibras estudadas, após exposição aos fatores acima mencionados (ZHAO *et al.*, 2011).

Sendo assim, dentro deste contexto, este tópico foi dividido nas seguintes etapas:

- Equacionamento analítico das contribuições dos modos de transferência de calor em meios fibrosos;
- Explicações físicas da interação da microestrutura e a radiação térmica;
- Parâmetros e características físicas consideradas relevantes aos cenários econômico e ambiental;
- Prováveis impactos nos desempenhos destes produtos, através de alterações em suas microestruturas, após a exposição aos fatores tempo e temperatura.

Nas duas próximas seções, as avaliações de transferência térmica foram focadas em fornos industriais, mais especificamente fornos de aquecimento e tratamento térmico de ligas aço-carbono, que operam em temperaturas entre 600°C e 1300°C.

3.8.1 Equacionamento analítico das contribuições dos modos de transferência de calor em meios fibrosos

Objetivando reduzir a transferência de calor global em materiais fibrosos, é necessário encontrar o equilíbrio entre a diminuição da fração sólida, com o intuito de se reduzir a condução, enquanto, deve-se prover fibra suficiente para prevenir a convecção e reduzir o efeito da radiação. Adicionalmente, outras premissas como a resistência mecânica, também devem ser levadas em consideração (LARKIN *et al.*, 1959).

Focando apenas na transferência de calor global na matriz de materiais fibrosos, esta pode ser descrita como o somatório das contribuições térmicas através da fibra e do meio, os quais podem envolver mecanismos combinados de transporte de energia, sendo estes; condução na parte sólida das fibras, condução gasosa/convecção natural nos espaços entre as fibras e troca de radiação térmica entre o meio participante, ou seja, uma microestrutura capaz de absorver, emitir e espalhar à radiação. No desenvolvimento matemático da conservação de energia para um problema de transferência térmica nas fibras, as seguintes premissas foram adotadas: convecção natural negligenciada (STARK *et al.*, 1993); fluxo de calor unidimensional e entre duas superfícies planas e paralelas; radiação-condução acoplados em meio participante; regime estacionário e geração de energia interna nula. Este modelo está representado pela equação 3.4, a qual descreve o fluxo de calor trocado entre as fibras e o meio através dos processos de difusão molecular (primeiro termo) e radiativo (segundo termo). Cabe ressaltar que, todo o desenvolvimento matemático tratado nesta seção, tem como objetivo exclusivo, o de elucidar a estratificação das contribuições térmicas de cada mecanismo de transporte de energia supracitado. As explicações físicas da interação entre microestrutura e radiação térmica são objetos da próxima seção.

$$\frac{d}{dx} \left(\overline{k_c} \frac{dT}{dx} - q_r \right) = 0 \quad (3.4)$$

onde o $\overline{k_c}$ refere-se ao coeficiente de condutividade térmica relacionado a condução na parte sólida das fibras (k_s) e no gás (k_g) aprisionado entre as fibras (W/m*K). Uma formulação analítica para explicar a condução térmica na parte sólida é considerada uma tarefa árdua pelos pesquisadores (DARYABEIJ, 2002; DARYABEIJ, 2003) devido à complexa microestrutura das fibras. Mesmo assim, esta aproximação pode ser descrita através da equação 3.5. Este modelo correlaciona a condutividade térmica da fibra isolante (k_s), com a condutividade térmica do material constituinte da fibra (k_s^*). Além disso, é definido que k_s é independente do diâmetro das fibras e varia com a fração (%) volumétrica de material sólido (f_v) elevada a uma potência (b), tipicamente entre 1 e 3 (VERSCHOOR *et al.*, 1952). F_s é uma propriedade adimensional global que relaciona efeitos microestruturais, tais como: o entrelaçamento das fibras e o contato entre elas. Este parâmetro é considerado independente da variação da temperatura. Geralmente, os parâmetros b e F_s são determinados em condições extremas (vácuo e ambiente criogênico).

$$k_s(T) = F_s * f_v^b * k_s^*(T) \quad (3.5)$$

Em relação à condução térmica do gás aprisionado entre as fibras, esta pode ser considerada, de acordo com a termodinâmica clássica, dependente apenas da temperatura e independente da pressão. Contudo, a troca de calor entre as moléculas do gás e as superfícies das fibras pode ser influenciada pela pressão do ambiente, em atmosferas rarefeitas e regimes de transporte de transição de movimento (DARYABEIJ, 2002). Estes regimes estão diretamente ligados ao efeito Knudsen, que explica o porquê da redução da condutividade do gás através da redução do tamanho do poro do material (BAETENS *et al.*, 2011). Desta forma, o modelo matemático que descreve a contribuição da condução gasosa em meios fibrosos, conforme as premissas supracitadas, pode ser representado pelas equações 3.6; 3.7; 3.8; 3.9.

$$k_g(T, P) = \frac{k_{g0}(T)}{\Phi + 2 * \Psi * \left(\frac{2 - \alpha}{\alpha}\right) * \left(\frac{2 * \gamma}{\gamma + 1}\right) * \frac{1}{Pr} * Kn} \quad (3.6)$$

$$Kn = \frac{l}{\delta} \quad (3.7)$$

$$l = \frac{R * T}{\sqrt{2} * \pi * d_m^2 * N_A * P} \quad (3.8)$$

$$\delta = \xi \frac{d_p}{f_v} \quad (3.9)$$

onde, em relação as equações 3.6 e 3.7, k_{g0} é o coeficiente de condução térmica do gás medida a pressão atmosférica e movendo-se livremente (W/m*K), α é o coeficiente adimensional de acomodação térmica, que mensura a efetividade de transferência térmica entre as moléculas do gás e superfície das fibras, γ é a razão entre os calores específicos (c_p/c_v), Pr é o número de Prandtl (adimensional) e Kn é o número de Knudsen (adimensional). Os parâmetros Φ e Ψ dependem do número de Knudsen e são iguais a: $\Phi=1$, $\Psi=0$ para $Kn < 0,01$ (regime contínuo); $\Phi=1$, $\Psi=1$ para $0,01 < Kn < 10$ (regime de transição); $\Phi=0$, $\Psi=1$ para $Kn > 10$ (regime livre molecular). Em relação à equação 3.8, l é o livre caminho médio entre duas colisões sucessivas das moléculas do gás (m), T é a temperatura absoluta (K), P é a pressão (Pa), R é constante universal dos gases perfeitos igual a 8,31 J/mol*K, N_A é a constante de Avogrado igual a $6,022 * 10^{-23}$ mol⁻¹ e d_m é o diâmetro molecular do gás (m). Sobre a equação 3.9, δ é a dimensão característica das fibras (m), ξ é igual a 0,524 para fibras aleatoriamente orientadas no espaço ou 0,785 para fibras aleatoriamente orientadas

entre planos, d_p é igual à distância entre as paredes das fibras, tratada como se fosse o diâmetro dos poros (m) e f_v é a fração volumétrica de material sólido (%). Cabe ressaltar que esta abordagem foi desenvolvida para os regimes de transporte de transição de movimento descritos. Para este documento, direcionado para equipamentos industriais, tendo como exemplo fornos de tratamento térmico, a pressão de trabalho é aproximadamente igual à atmosférica. Sendo assim, o comportamento da condução do gás segue as premissas da termodinâmica clássica, ou seja, este depende da temperatura e pode ser estimado através da teoria cinética dos gases. Esta abordagem será discutida na próxima seção.

Em relação à troca de radiação térmica entre o meio participante, a condutividade térmica radiativa pode ser descrita pela aproximação de Rosseland, representada pela equação 3.10, a qual possui uma abordagem similar à lei de Fourier (difusão de calor) e a lei de Fick (difusão de massa) (DARYABEIJ, 2003).

$$k_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_r} \quad (3.10)$$

sendo que n o índice de refração do material, σ a constante de Stefan-Boltzmann ($W/m^2 \cdot K^4$), T a temperatura absoluta (K) e β_r é o coeficiente de extinção médio de Rosseland, o qual inclui tanto o efeitos de absorção quanto de dispersão (espalhamento) da radiação através da microestrutura do produto. A aproximação da difusão pode ser definida como uma forma de condução radiativa, descrita pela equação 3.11.

$$q_r = -k_r \frac{dT}{dx} \quad (3.11)$$

Juntando as equações 3.4 e 3.11, obtêm-se a equação 3.12.

$$\frac{d}{dx} \left(k_t \frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad (3.12)$$

onde, k_t é uma superposição dos coeficientes de condutividade térmica relativos à condução na parte sólida, condução no gás aprisionado entre as fibras e troca de radiação térmica entre o meio participante (microestrutura das fibras) ($W/m \cdot K$). Para a equação 3.12, considere a mudança de variáveis, $\vartheta = \frac{dT}{dx}$, e k_t constante. Logo,

substituindo $\varnothing$ na equação 3.12 e integrando-a por separação de variáveis, conclui-se que $\varnothing=c_1$ e que $\frac{dT}{dx} = c_1$. Integrando-a mais uma vez, obtêm-se a equação 3.13.

$$T(x) = c_1 * x + c_2 \quad (3.13)$$

Para obterem-se as constantes, devem-se aplicar as condições de contorno, que são fornecidas pelas temperaturas superficiais das faces das fibras. Adotando-se esses valores iguais a T_1 (maior temperatura na espessura inicial, $x=0$) e T_2 (menor temperatura na espessura final, $x=L$) e substituindo-os na equação 3.13, tem-se a equação 3.14.

$$T(x) = (T_2 - T_1) * \frac{x}{L} + T_1 \quad (3.14)$$

Através da distribuição de temperaturas descrita pela equação 3.14, é possível calcular o coeficiente global de condutividade térmica, aplicando-se a lei de Fourier. A grande parte dos métodos desenvolvidos para a determinação desta propriedade física utiliza esta lei e considera as seguintes premissas para o cálculo do k_t . Processo de condução unidimensional, regime permanente, sem geração de energia e entre superfícies planas (WULF *et al.*, 2004). Desta forma, o fluxo de energia térmica por unidade de área, pode ser descrito pela equação 3.15. O sinal negativo é explicado pelo fato da energia ser transferida na direção de decréscimo da temperatura.

$$\ddot{q} = -k_t \frac{\Delta T}{L} \quad (3.15)$$

onde, k_t representa o coeficiente global de condutividade térmica (W/m*K), ΔT é a diferença entre as temperaturas, T_2-T_1 (K) e L é a dimensão característica por qual a energia irá se propagar de forma majoritária (m).

Por fim, pode-se representar o coeficiente global de condutividade térmica, através do somatório de suas contribuições individuais. Este propriedade física está descrita pela equação 3.16.

$$k_t = k_s + k_g + k_r \quad (3.16)$$

Desta forma, demonstra-se que através da resolução do modelo matemático proposto, pode-se chegar à estratificação dos coeficientes de condutividade térmica. Estes valores estão representados na Figura 3.26.

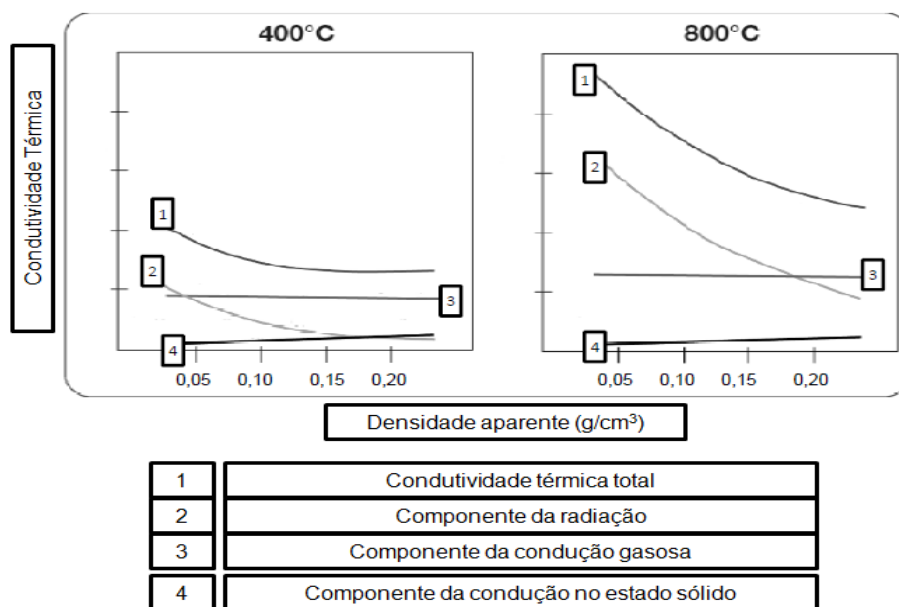


Figura 3.26 – Separação dos valores de condutividade térmica (HORIE, 1987).

Na Figura 3.26 observa-se principalmente que, para menores valores de densidade aparente e maiores temperaturas, tanto a radiação quanto a condução através do gás, são considerados modos dominantes de transferência de calor. A última é incrementada com o aumento da temperatura e da pressão estática no meio. Já a primeira torna-se dominante com o aumento da temperatura, uma vez que a radiação pode ser emitida em uma taxa proporcional a terceira potência da temperatura absoluta da superfície ou meio, conforme aproximação de Rosseland. Os outros dois modos de transferência de energia, condução e convecção, são proporcionais, em grande parte dos casos, a primeira potência da temperatura.

Ainda em relação à Figura 3.26, a componente da radiação pode ser reduzida com o acréscimo no valor da densidade aparente do material fibroso. Esta afirmação parece ser contraditória, uma vez que para materiais isolantes porosos, o aumento do valor da condutividade térmica é proporcional ao aumento da densidade aparente. No caso específico das fibras isolantes térmicas, com valor limítrofe de densidade aparente de até 250kg/m^3 , massa específica da fibra próxima a 2500kg/m^3 e porosidade superior a 90%, as fases gasosa e sólida podem ser consideradas contínua e descontínua, respectivamente. Tendo como base esta configuração, a condutividade térmica da

fase majoritária será dominante, até que a fração volumétrica da fase sólida ultrapasse o valor aproximado de 10%, podendo assim ser considerada uma fase contínua e, conseqüentemente, contribuir para o aumento do valor da condutividade térmica global (RICHERSON, 1992).

Cabe ressaltar que, outros parâmetros microestruturais, tais como distribuição do diâmetro das fibras, quantidade de material não fibrilizado, composição química, orientação das fibras e grau de cristalinidade, também devem ser levados em consideração, quando comparações referentes à condutividade térmica global destes materiais forem efetuadas. Desta forma, torna-se imprescindível discutir fisicamente, como os mecanismos combinados de transporte de energia térmica se interagem com a microestrutura de materiais fibrosos.

3.8.1.1 Condução

A condução térmica é a transferência de calor de uma parte de um corpo com uma temperatura mais elevada para outra parte do mesmo corpo a uma menor temperatura, ou de um corpo com uma maior temperatura para outro corpo com uma menor temperatura e que possuam contato físico. Este processo pode ser observado em gases, líquidos e sólidos. A lei empírica da condução de calor é conhecida como lei de Fourier, a qual enuncia que a taxa de fluxo de energia por condução é dada pela equação 3.17. O sinal negativo é consequência do fato da energia ser transferida na direção de decréscimo da temperatura.

$$q_k = -k \nabla T \quad (3.17)$$

onde, q_k é o fluxo de calor por condução por unidade de área [W/m^2], k é a condutividade térmica [$W/(m \cdot K)$], T é a temperatura [K] e ∇ operador del ou nabla.

A condução térmica em meios fibrosos pode ocorrer por duas maneiras; uma na parte sólida (fibra) e a outra referente ao gás (ar) aprisionado nos espaços vazios entre as fibras. Para o primeiro processo, este pode ser explicado, exclusivamente, através da interação entre quanta de energia térmica ou fônons, que são vibrações atômicas ordenadas envolvendo o transporte de energia de moléculas mais energéticas para

aquelas que possuem um menor nível de energia (KINGERY *et al.*, 1975). A condução por fônons está representada, de forma geral, pela equação 3.18.

$$k = \frac{1}{3} \int_0^{\omega} c(\omega) \vartheta l(\omega) d\omega \quad (3.18)$$

onde, ϑ é a velocidade média de propagação dos fônons, $c(\omega)$ é a capacidade calorífica específica [J/kg*K], $l(\omega)$ é o tempo de relaxação dos fônons e ω é a frequência de vibração dos fônons. O tempo de relaxação é proporcional ao livre caminho médio dos fônons (l). Este último é definido como a distância média que uma onda eletromagnética pode trafegar, sem sofrer qualquer tipo de atenuação.

O comportamento da condução por fônons em relação ao aumento da temperatura pode ser interpretado através da equação 3.18. Inicialmente, a capacidade calorífica aumenta, mas se aproxima de um valor constante. A velocidade de propagação dos fônons permanece relativamente constante e o livre caminho médio é inversamente proporcional à temperatura. Para os materiais refratários cristalinos, nas quais as vibrações do retículo cristalino são modos primários de condução de energia, o efeito do livre caminho médio é dominante e a condutividade térmica diminui com o aumento da temperatura. Este processo, conhecido como Umklapp, ocorre através das interações fônon-fônon, que ocasionam a atenuação das ondas elásticas térmicas, devido ao aumento da desordem atômica (KINGERY *et al.*, 1975). Para o caso das fibras não cristalinas, devido a sua estrutura atômica já ser considerada desordenada, o valor do livre caminho médio não se altera significativamente com o aumento da temperatura. Em consequência, para estes materiais, a capacidade calorífica possui um maior efeito na transferência de energia, e o valor da condutividade térmica na parte sólida das fibras aumenta com a temperatura (RICHERSON, 1992).

Já o processo de condução no gás aprisionado entre as fibras está relacionado ao livre caminho médio ou distância média percorrida entre duas colisões sucessivas das moléculas do gás. Este processo pode ser estimado através da teoria cinética dos gases. A fórmula a ser utilizada encontra-se descrita na equação 3.8, já representada na seção anterior. Através desta equação, pode-se prever o valor do livre caminho médio entre as colisões das moléculas do gás estudado.

Para o caso das fibras, e de acordo com os locais de instalação, apenas a temperatura será importante neste contexto, uma vez que a pressão é constante e próxima a 1atm. Logo, considerando dois valores de temperatura, 25°C e 1050°C (operação de um

forno de aquecimento de tarugos de ligas de aço-carbono), pressão constante e igual a 1atm e diâmetro molecular dos gases (ar) próximo a 3Å, pôde-se comparar, através da equação 3.8, os resultados apresentados na Tabela III. 7. À medida que o valor de temperatura é incrementado, a distância média percorrida entre duas colisões sucessivas das moléculas do gás também é aumentada. Logo, pode-se concluir que, as ondas eletromagnéticas irão percorrer um maior caminho antes de serem atenuadas e consequentemente, os valores registrados de condutividade térmica gasosa serão superiores quando comparados aos resultados anotados para temperaturas inferiores. Este fato é verdadeiro, caso esse percurso fosse livre. Para a microestrutura do material estudado, onde se tem a presença de um emaranhado de fibras, caso a distância entre suas paredes apresentem valores inferiores em relação ao livre caminho médio de colisão entre as moléculas do gás, o resultado da condutividade do gás aprisionado entre elas, pode ser atenuado. Na Figura 3.27 é apresentado um exemplo típico da microestrutura das fibras estudadas.

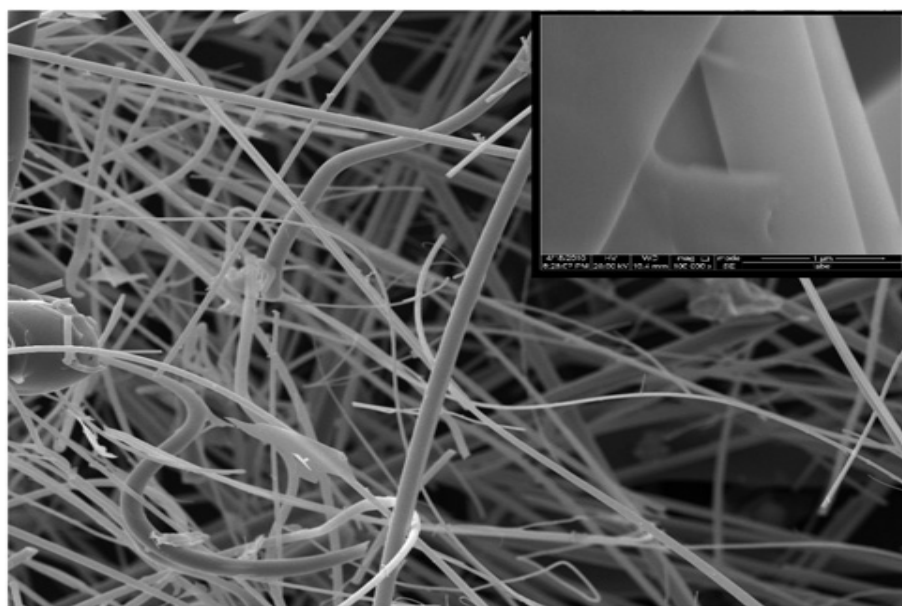


Figura 3.27 – Microestrutura típica das fibras isolantes refratárias (ZHAO *et al.*, 2011).

Tabela III 7 – Livre caminho médio entre as colisões das moléculas do ar em duas temperaturas distintas.

Temperatura (°C)	l (μm)	l/d_m (-)	Separação molecular média (nm)	<i>separação molecular média diâmetro molecular do gás</i>
25	0,1016	338	3,437	11
1050	0,4508	1502	5,649	18

Portanto, para que as contribuições do modo de transferência de calor por condução sejam minimizadas, tanto na fração sólida das fibras quanto no gás aprisionado entre as fibras, devem-se, primeiro, gerar materiais com uma maior quantidade de fração de espaços vazios (porosidade) e segundo, garantir que as distâncias entre as paredes das fibras sejam menores do que o livre caminho médio de colisão entre as moléculas do gás. Lembrando-se que foi adotada a termodinâmica clássica para esta avaliação.

3.8.1.2 Convecção

Este modo de troca térmica está relacionado à transferência de calor de uma superfície restrita a um fluido em movimento, ou a transferência de calor ao longo da posição do fluxo dentro do interior do fluido em movimento. Caso estas trocas de energia sejam induzidas por um soprador ou ventilador, o processo é chamado de convecção forçada. Se a movimentação do fluido ocorrer como resultado da diferença de densidade produzida pela diferença de temperatura, o processo é chamado de convecção livre ou natural.

Quando a energia térmica ocorre entre a superfície de um sólido e o seu fluido adjacente, a taxa do fluxo de calor pode ser descrito pela lei de resfriamento de Newton, representada na equação 3.19.

$$q_h = h(T_w - T_f) = h\Delta T \quad (3.19)$$

onde, q_h é o fluxo de calor convectivo por unidade de área [W/m^2]; h é o coeficiente de transferência de calor ou coeficiente de película [$W/(m^2 \cdot K)$]; T_w é a temperatura da parede [K]; T_f é a temperatura do fluido [K].

A convecção em materiais porosos pode ser separada em dois eventos; convecção natural dentro dos poros fechados e convecção natural e/ou forçada através dos poros abertos e intercomunicados (BERGE *et al.*, 2012). Para o caso da microestrutura das fibras isolantes refratárias, não faz sentido falar em poros fechados, mas sim em uma possível subdivisão do gás (ar) aprisionado pelas fibras, em poros considerados suficientemente pequenos (micrométricos), abertos e intercomunicados. Este raciocínio é válido para materiais fibrosos com densidades iguais ou superiores a $20kg/m^3$, nos quais a contribuição de transferência térmica por convecção natural pode ser negligenciada (STARK *et al.*, 1993). Esta conclusão está evidenciada em outras

pesquisas (BOMBERG *et al.*, 1983; DULNEV *et al.*, 1978). Assim sendo, objetivando explicar melhor este fato, considerou-se um caso onde o gradiente de temperatura foi gerado na mesma direção da gravidade. Logo, para que a convecção natural ocorra, a força gravitacional deverá ultrapassar o valor da resistência viscosa ocasionada pelas paredes das fibras. Essa relação entre as duas forças descritas, é frequentemente caracterizada pelo número de Rayleigh, representado pela equação 3.20.

$$Ra = \frac{\rho_g * g * \chi_g * L * \eta_1 * c_{pg} * \Delta T}{\nu_g * \lambda_g} \quad (3.20)$$

onde, ρ_g é a densidade do gás [kg/m³]; g é a aceleração da gravidade [m/s²]; χ_g é o coeficiente de expansão térmica do gás [1/K]; L é a espessura do material poroso [m]; η_1 é a permeabilidade Darciana (m²); c_{pg} é o calor específico do gás [J/(kg*K)]; ΔT é a diferença entre as temperaturas de face quente e face fria medidas na espessura do material poroso [K]; ν_g é a viscosidade cinemática do gás [m²/s] e λ_g é a condutividade térmica do gás na ausência de convecção [W/m*K]. O número de Rayleigh crítico, para um meio poroso, acima do qual espera-se a ocorrência do processo de convecção natural, apresenta um valor igual a $4\pi^2$ (NIELD e BEJAN, 1999).

Logo, para comprovar ou não o efeito da convecção natural, foi adotado como exemplo um forno de tratamento térmico que opera a 1000°C, pressão atmosférica (1atm) e que tenha como revestimento de trabalho, instalado na parede plana, uma fibra cerâmica refratária (FCR) com as seguintes características: densidade aparente igual a 128kg/m³, temperatura de classificação igual a 1260°C, e valores de condutividade térmica [W/m*K] próximos a 0,06 (200°C), 0,10 (400°C), 0,15 (600°C), 0,20 (800°C) e 0,27 (1000°C) (morganthermalceramics.com). Além destes pontos, considere que o revestimento tenha uma espessura de 203mm, esteja suportado por uma carcaça metálica, e que externamente a esta, ocorra convecção natural, radiação (emissividade da chaparia igual a 0,90) e temperatura ambiente igual a 30°C. Aplicando-se a lei de Fourier, para uma condução unidimensional, regime estacionário, entre superfícies planas e sem geração de energia interna, a temperatura de face fria calculada é igual a 70°C. Desta forma, considerando uma temperatura média entre as faces quente e fria do revestimento igual a 535°C, podem-se obter as propriedades do gás, que para este caso será o ar. Estes valores estão apresentados na Tabela III.8. Para a permeabilidade Darciana será utilizado o valor igual a $1*10^{-10}$ m² (HORIE, 1987).

Tabela III 8 – Propriedades do ar na temperatura de 535°C e pressão de 1atm (PERRY e GREEN, 1997).

ρ_g (kg/m ³)	χ_g (10 ⁻³ *1/K)	c_{pg} (J/(kg*K))	ν_g (10 ⁻⁴ *m ² /s)	λ_g (W/m*K)
0,4353	1,154	1.099	0,8498	0,0577

Assim sendo, através da equação 3.20, calcula-se o valor do número de Rayleigh igual a 0,02062. Desta forma, conclui-se para revestimentos em fibra isolante refratária, instalados em equipamentos que operam em altas temperaturas e pressões próximas a atmosférica, o efeito da convecção natural pode ser desprezado.

Já para o caso da convecção forçada através dos poros abertos e intercomunicados, esta pode ser gerada pela diferença de pressão ao longo da espessura do material, devido à utilização de alguma força motriz (natural (vento) ou induzida (ventilador)). Julgando esta contribuição para os testes de condutividade térmica ou fornos siderúrgicos (forno de tratamento térmico), como ambos são conduzidos em pressões próximas à atmosférica, este fator pode ser desprezado, uma vez que não há diferença entre as pressões interna e externa nestes equipamentos e consequentemente entre a espessura do revestimento refratário.

3.8.1.3 Radiação

Conforme descrito neste documento, o foco para a explicação dos modos de contribuição de transferência térmica em meios fibrosos está direcionado para equipamentos industriais que operam em altas temperaturas, mais especificamente entre valores de 600°C a 1300°C, e que apresentem como revestimento de trabalho, as fibras isolantes refratárias. Este fato torna a radiação térmica dominante, uma vez que a condutividade radiativa (k_r) representada pela aproximação de Rosseland, na equação 3.10, varia com a temperatura elevada a terceira potência. Em contrapartida, as componentes de condução nas fibras e no gás são dependentes da temperatura elevada a primeira potência. Outro ponto que deve ser avaliado na transferência de energia por radiação térmica, e que está representado na equação 3.10, é o coeficiente de extinção médio de Rosseland (β_r). Fisicamente, este parâmetro representa a taxa de atenuação do fluxo de energia térmica passando através do material, ou seja, para o caso das fibras isolantes refratárias, é a porção de energia transmitida através desses revestimentos, após parte desta radiação ter sofrido um processo de absorção e espalhamento, também conhecido como extinção. Desta

forma, compreender como estes dois efeitos interagem com a microestrutura das fibras, dentro da faixa de temperatura descrita, pode contribuir para explicar os baixos valores das condutividades térmicas registrados para esses produtos.

Avaliando-se a microestrutura das mantas de fibras isolantes refratárias, estas apresentam valores de porosidade superiores a 95% (LARKIN *et al.*, 1959). Assim sendo, o julgamento da contribuição referente à radiação térmica será dividida em duas fases: a parte relativa à fração sólida e outra em relação aos espaços vazios preenchidos por ar, como se fossem considerados poros. A metodologia adotada neste documento será a mesma para a fase sólida e para a fase de vazios.

Considerando a parte sólida (fibras) como se fossem pequenas partículas, as ondas eletromagnéticas ou fótons que propagam pelo meio podem ser transmitidos, refletidos ou absorvidos. Adicionalmente, a interação da radiação térmica com as fibras pode mudar a direção de propagação do fóton. Este fato pode ocorrer através de três mecanismos distintos: difração (alteração do caminho do fóton sem colidir com a fibra), reflexão (mudança da direção do fóton após colisão com a fibra) ou refração (fóton penetra na fibra, mudando a sua direção). Estes três mecanismos juntos são denominados de espalhamento. Logo, na presença dos processos de absorção e espalhamento, a transmissividade do material, deve ser incrementada de acordo com a equação 3.21 (MODEST, 2003).

$$T_{\eta} = e^{-(\kappa_{\eta} + \sigma_{s\eta}) * L} \quad (3.21)$$

Sendo que, T_{η} é transmissividade espectral [-], κ_{η} é o coeficiente de absorção espectral [cm^{-1}], σ_{η} coeficiente de espalhamento espectral [cm^{-1}] e L é a espessura do material [cm]. O somatório dos dois parâmetros é conhecido como coeficiente de extinção espectral (MODEST, 2003).

Referente ao processo de absorção buscou-se representar na Tabela III.9, as principais bandas de absorção para cada um dos tipos de ligações presentes nos constituintes majoritários das fibras isolantes refratárias. Juntamente a esta análise, foi utilizada a lei de deslocamento de Wien, a qual é possível estimar a temperatura de uma fonte a partir de seu espectro de emissão ou vice-versa. Como para este estudo, a faixa de interesse de utilização das fibras encontra-se entre 600°C - 1300°C, foi possível efetuar o cálculo dos comprimentos de ondas referentes aos picos de

emissão de cada temperatura, através da equação 3.22. Logo, estes valores foram iguais a 1,8415 μm (1300°C) e 3,3178 μm (600°C).

$$\lambda(\mu\text{m}) = \frac{2897}{T(K)} \quad (3.22)$$

onde, λ é o comprimento de onda [μm] e T é a temperatura [K].

Desta forma, para que a absorção seja considerada importante, devem-se avaliar as bandas de absorção no infravermelho de cada fase majoritária presente nas fibras, e compará-las a faixa dos comprimentos de ondas calculados através da equação 3.22, referentes aos picos de emissão nas temperaturas compreendidas entre 600°C-1300°C. Cabe ressaltar que esta metodologia faz-se necessária, uma vez que a transferência de energia por radiação térmica na faixa de temperaturas supra, ocorre no espectro do infravermelho próximo ($\lambda=0,78\mu\text{m}$ -2,5 μm) e do infravermelho médio ($\lambda=2,5\mu\text{m}$ -5,0 μm) (SKOOG *et al.*, 2001). Na Tabela III.9, observa-se que todos os óxidos majoritários presentes na constituição das fibras, não são bons absorvedores de radiação térmica nos espectros do IV avaliados. Consequentemente, a atenuação da transferência de calor, devido a este fenômeno, pode ser desprezada.

Tabela III 9 – Principais bandas de absorção para os óxidos majoritários das fibras.

Constituinte (elemento)	Ligação	$\lambda(\mu\text{m})$	Tipo de vibração	Referência bibliográfica
Silício	Si-O-Si	9-9,5	Estiramento simétrico	MUSIĆ <i>et al.</i> , 2011
	Si-O-Si	12,5	Estiramento simétrico	
	O-Si-O	21-23	Dobramento	
Zircônio	Zr-O	21,4	Estiramento	SAHU <i>et al.</i> , 2000
Alumínio	Al-O	11,1-16,6	Estiramento	ZHANG <i>et al.</i> , 2009
Magnésio	Mg-O	14,9-22,2	Estiramento	TAMILSELVI <i>et al.</i> , 2013
Cálcio	Ca-O	16,6-40	Estiramento	GONZALEZ <i>et al.</i> , 2003

Para o processo de espalhamento, este pode ser determinado através do tamanho relativo das partículas (fibra ou poros) comparadas ao comprimento de onda da radiação térmica. Três critérios distintos podem ser avaliados e estão representados nas equações 3.23; 3.24 e 3.25.

$$\frac{\pi d}{\lambda} \gg 1 \text{ (partículas grosseiras – ótica geométrica)} \quad (3.23)$$

$$\frac{\pi d}{\lambda} \ll 1 \text{ (partículas finas – espalhamento de Rayleigh)} \quad (3.24)$$

$$\frac{\pi d}{\lambda} = 1 \text{ (espalhamento de Mie)} \quad (3.25)$$

sendo que, **d** é o diâmetro efetivo da partícula [m] e **λ** é o comprimento de onda do fóton [m].

Logo, utilizando os valores dos comprimentos de ondas calculados referentes aos picos de emissão das temperaturas de 1300°C e 600°C, o provável regime que representa estas condições é o de espalhamento de Mie. A solução do espalhamento de Mie descreve o resultado da interação de uma onda eletromagnética plana com partículas de formato esférico, cuja distribuição de diâmetros e cujos índices de refração sejam conhecidos (MODEST, 2003). Esta solução pode ser aplicada mesmo para partículas não esféricas, caso a microestrutura do material seja composta por partículas aleatoriamente orientadas (BAILLIS *et al.*, 2000).

Para calcular os coeficientes de espalhamento para cada comprimento de onda supracitado, foi utilizada uma página da web interativa, na qual é possível utilizar a solução de Mie (www.scattport.org). Para estes cálculos foram considerados os dois comprimentos de onda, 1,8415μm (1300°C) e 3,3178μm (600°C), a porosidade das fibras igual a 95% e o valor do índice de refração do meio igual a 1,027 (STAKR *et al.*, 1993). Cabe ressaltar que, como a fração volumétrica de vazios é dominante, esta avaliação foi realizada para este parâmetro e posteriormente, a mesma linha de raciocínio foi adotada para parte sólida. Desta forma, os espaços entre as fibras foram considerados como se fossem poros.

Nas Figuras 3.28 e 3.29 estão representados os valores dos coeficientes de espalhamento versus a distância entre as paredes das fibras, para os comprimentos de onda da radiação térmica a 1300°C e 600°C, respectivamente.

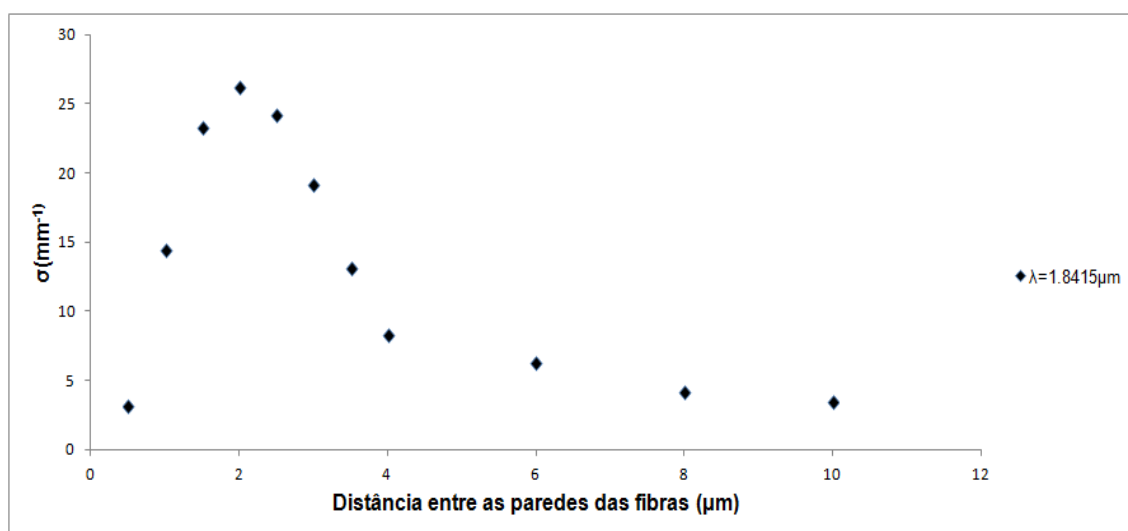


Figura 3.28 – Coeficiente de espalhamento *versus* distância entre as paredes das fibras, $\lambda=1,8415(1300^{\circ}\text{C})$.

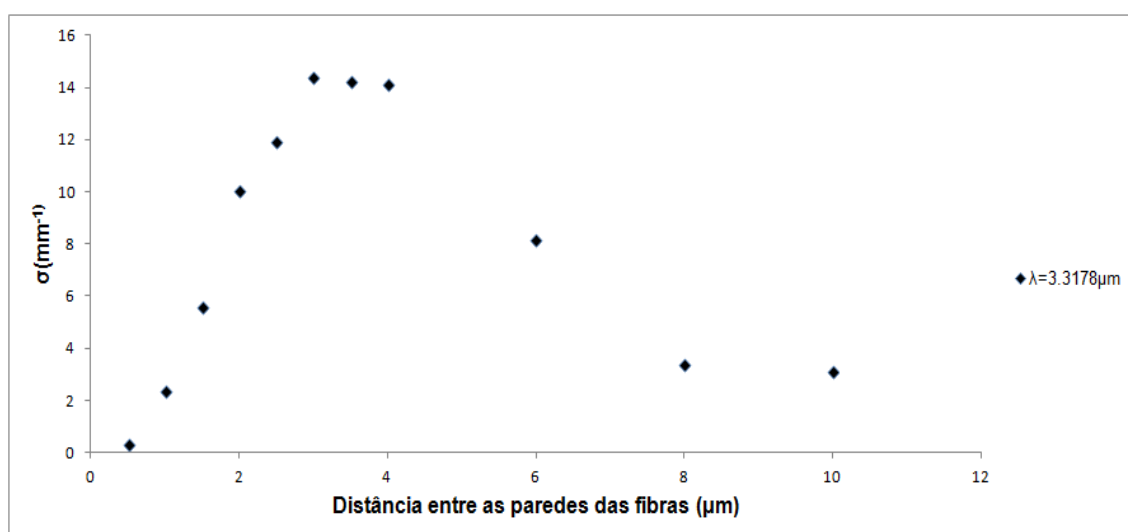


Figura 3.29 – Coeficiente de espalhamento *versus* distância entre as paredes das fibras, $\lambda=3,3178(600^{\circ}\text{C})$.

Como pode ser observado na Figura 3.28, o coeficiente de espalhamento possui maiores valores para uma distância entre as paredes das fibras compreendida no intervalo de $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$. Já para a Figura 3.29, esta faixa encontra-se entre $2\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$. Desta forma, dentro do intervalo de temperatura de utilização das fibras isolantes refratárias, situado entre 600°C e 1300°C neste documento, para que o modo de contribuição de transferência de energia através da radiação térmica seja atenuado, os espaços entre as fibras devem apresentar dimensões variando entre $1\mu\text{m}$ e $6\mu\text{m}$. Cabe ressaltar que estes espaços foram considerados como se fossem pequenos poros esféricos com gás (ar) aprisionado. Outra constatação retirada das Figuras 3.28 e 3.29, é que o processo de atenuação torna-se mais notável à medida que a

temperatura é incrementada. Esta conclusão está ancorada na Figura 3.26, onde os resultados de cada contribuição dos modos de transferência de energia térmica nas fibras estão estratificados para duas temperaturas distintas.

Mesmo não tendo apresentado os cálculos da solução de espalhamento para a fração sólida, cabe ressaltar que, partículas mais grosseiras não ajudarão no processo de atenuação da radiação térmica. Desta forma, adotando a mesma linha de raciocínio dos cálculos da solução de Mie, para que parte da radiação térmica também seja extinta pela fração sólida, diâmetros de fibras entre $1\mu\text{m}$ e $6\mu\text{m}$ devem ser pretendidos durante o processo de fabricação.

Assim sendo, após a compreensão da interação da microestrutura de meios fibrosos com a radiação térmica, torna-se necessário apresentar parâmetros relevantes das fibras, que as tornam vantajosas comercialmente, quando comparadas a outros materiais refratários comumente empregados nas indústrias. Este assunto será abordado na próxima seção.

3.8.2 Parâmetros e propriedades físicas dos materiais estudados

3.8.2.1 *Massa específica e densidade aparente das fibras*

A densidade aparente é uma medida da relação entre o peso de um refratário e o volume que ele ocupa (kg/m^3). A densidade do refratário dá uma medida indireta da sua capacidade térmica ou habilidade para armazenar calor. A massa específica é a relação entre a densidade do material e a densidade de um material padrão, a água, cujo valor é igual a 1.000kg/m^3 , à temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica.

Os valores de massa específica da fibra por categoria são FCR $2,6\text{--}2,7\text{g/cm}^3$ e AES $2,5\text{g/cm}^3$. Para as PCW têm-se para as fibras de mulita, $2,9\text{--}3,3\text{g/cm}^3$ e para as fibras de alumina $3,3\text{--}3,9\text{g/cm}^3$ (INRS, 2011). Os valores da densidade aparente para as três categorias de materiais estudados são apresentados em uma ampla faixa, variando conforme método de fabricação, tipo e formato do produto final. Para o formato em manta, os valores típicos da densidade aparente das fibras FCR e AES são 64kg/m^3 , 96kg/m^3 , 128kg/m^3 , 160kg/m^3 e 192kg/m^3 . Já para a PCW têm-se valores iguais a 60kg/m^3 , 100kg/m^3 e 120kg/m^3 . Logo, por apresentarem um baixo valor de densidade

aparente quando comparadas a outros tipos de refratários, uma menor quantidade de energia é demandada para atingir o encharque total do revestimento.

Exemplificando, enquanto as fibras PCW, utilizadas em temperaturas constantes de 1500°C, possuem um valor médio de densidade aparente próximo a 100kg/m³, tijolos isolantes que podem ser expostos à mesma temperatura de trabalho sem a perda de suas propriedades físicas, possuem valores próximos a 1.000kg/m³ (ASTM C-155, 1997). Desta forma, estes tijolos isolantes possuem 10 vezes mais massa a ser aquecida, quando comparados às fibras de mesma refratariedade. Esta característica apresenta duas vantagens no cenário de produtividade em relação aos demais isolantes. A primeira está ligada a uma menor quantidade de material necessária para cumprir a finalidade de conservação de energia como revestimento térmico. Com isto, toda a estrutura mecânica e civil do equipamento revestido com estes produtos poderá ser menos robusta e consequentemente o custo inicial de instalação será menor. Outra vantagem é a quantidade de energia e tempo gastos para promover o encharque do revestimento. Como a massa total do revestimento será no mínimo 10 vezes inferior ao produto concorrente, em processos intermitentes e/ou em ajustes de *setup* da produção, o forno industrial terá uma maior disponibilidade produtiva. Logo, este parâmetro individualmente analisado, fornece uma medida indireta da capacidade de absorção de calor na forma de energia.

Quando ambos os parâmetros, massa específica e densidade aparente, são utilizados em conjunto, pode-se obter as frações volumétricas das porções sólida (V_s) e vazias (V_v), através das equações 3.26 e 3.27 (HORIE, 1987).

$$V_s = \frac{\text{densidade aparente}}{\text{massa específica}} \quad (3.26)$$

$$V_v = 1 - V_s \quad (3.27)$$

Estas duas equações fornecem avaliações iniciais e individuais em relação à porosidade dos materiais e consequentemente, ao poder de isolamento térmico destes produtos.

3.8.2.2 Porosidade total

A porosidade total de materiais refratários é dita como o somatório entre as partes consideradas abertas (quantidade de poros abertos ou interconectados, acessíveis ao preenchimento por algum fluido e normalmente apresentam-se de forma majoritária na microestrutura dos refratários) e fechadas (são aqueles isolados, inacessíveis ao preenchimento por algum fluido e normalmente apresentam de forma minoritária na microestrutura dos materiais refratários). Valores de porosidade encontrados na literatura para as mantas de fibras isolantes refratárias são, normalmente, superiores a 90% (SUPERWOOL TECHNICAL MANUAL). Algumas pesquisas trazem valores superiores a 95% (LARKIN *et al.*, 1959). Utilizando as equações 3.26 e 3.27, mais os valores das massas específicas de cada classe de fibra e considerando valores de densidade aparente próximos a 128kg/m^3 , os resultados de porosidade esperados para os três tipos de materiais são iguais a: FCR e AES $\approx 95\%$ e PCW $\approx 97\%$.

3.8.2.3 Diâmetro médio das fibras

Os valores dos diâmetros médios das fibras por categoria são aproximadamente: 1-3 μm para a FCR, 2-4 μm para a AES e PCW (mulita) 3-6 μm e PCW (alumina) 3-10 μm (INRS, 2011). Avaliando este parâmetro em relação ao espalhamento da radiação térmica, verifica-se que os valores médios registrados encontram-se dentro da faixa dos espectros do infravermelho próximo e médio.

3.8.2.4 Comprimento das fibras

Os valores dos comprimentos das fibras por categoria, mesmo não apresentando resultados exatos, podem ser assim representados; FCR e AES variando entre μm e cm e PCW (mulita e alumina) na ordem de centímetros (INRS, 2011).

3.8.2.5 Materiais não fibralizados (*shot*)

Pequenos grãos (formato globular ou de meia-lua) de vidro que não são transformados em fibras recebem a denominação de **shot**. Este produto possui um diâmetro médio próximo ou superior a 60 μm . Os valores de **shot** para as três categorias de produtos estudados podem variar para: FCR entre 20 e 45% (TIMA, 1993), AES entre 35 e 40%

(ECFIA & RCFC, 2001) e PCW próximo a 30% (KNUDSEN *et al.*, 1996). Contudo, estes valores diferem significativamente dependendo do fabricante, processo de manufatura e qualidade da matéria-prima. Valores de **shot** para fibras policristalinas a base de mulita podem alcançar valores próximos a 5% (NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 1988). Uma conclusão incontestável é que a presença deste material não fibralizado contribui negativamente nas propriedades físicas do produto.

Avaliando o aspecto ligado a resistência mecânica, assumindo que uma manta em fibra isolante apresentasse uma densidade aparente de 128kg/m^3 , e tivesse um teor de 50% em **shot**, a sua nova densidade aparente seria $128 \cdot (1 - 0,5) = 64\text{kg/m}^3$. Logo, o valor de sua resistência à tração seria compatível ao de uma fibra de densidade aparente igual a 64kg/m^3 . Já em relação ao aspecto térmico, é o valor da sua dimensão característica, o diâmetro médio, que influencia negativamente. Como os valores desta grandeza são superiores quando comparados ao diâmetro médio das fibras, esta característica torna o produto final menos eficiente em relação ao espalhamento da radiação térmica nos espectros do infravermelho próximo e médio.

3.8.2.6 Orientação das fibras

Todas as três classes de materiais deste trabalho são consideradas como um aglomerado não direcional de fibras com distribuições variadas de diâmetro e comprimento. Esta não direcionalidade das fibras, também descrita como orientação randômica no espaço ou no plano ou mesmo alinhada em determinados planos, pode atenuar a radiação térmica em maiores ou menores proporções (LEE, 1986). Nesta tese, é utilizada a solução de Mie para explicar o efeito da extinção da radiação térmica. Nesta abordagem são adotadas partículas esféricas na modelagem matemática, as quais apresentam um ângulo máximo de espalhamento igual a π . Para o caso das fibras, consideradas partículas cilíndricas infinitas (valores de comprimento muito superiores às dimensões de seus diâmetros), e apresentando orientação randômica no espaço, o ângulo máximo de espalhamento também pode ser adotado igual a π (LEE, 1990).

3.8.2.7 Condutividade térmica

Os valores típicos de condutividade térmica das três categorias de fibras estudadas estão representados na Tabela III.10 (www.morganthermalceramics.com). Estes produtos apresentam as seguintes características: formato de manta; densidades aparentes iguais a 128kg/m³ para as fibras AES e FCR e 100kg/m³ para as fibras PCW e temperatura de classificação iguais a 1300°C (AES), 1425°C (FCR) e 1600°C (PCW). Na obtenção dos coeficientes de condutividade térmica pela empresa *Morgan Thermal Ceramics*, a norma ASTM C-201 foi utilizada.

Tabela III 10 – Valores típicos de condutividade térmica de três categorias de fibras.

	AES	FCR	PCW
T(°C)		K(W/m²K)	
200	0,04	0,06	-
400	0,08	0,10	0,08
600	0,14	0,15	0,12
800	0,23	0,20	0,17
1000	0,34	0,27	0,24
1200	0,48	-	0,33

Na Figura 3.30, estão representados os materiais refratários que apresentam um dos melhores desempenhos como isolantes térmicos a altas temperaturas, comumente empregados nos setores industriais (SCHNABEL *et al.*, 2011). Observa-se que as fibras cerâmicas refratárias possuem menores valores de condutividade térmica abaixo de 1000°C, sendo superada apenas por materiais microporosos após temperaturas próximas a 1100°C.

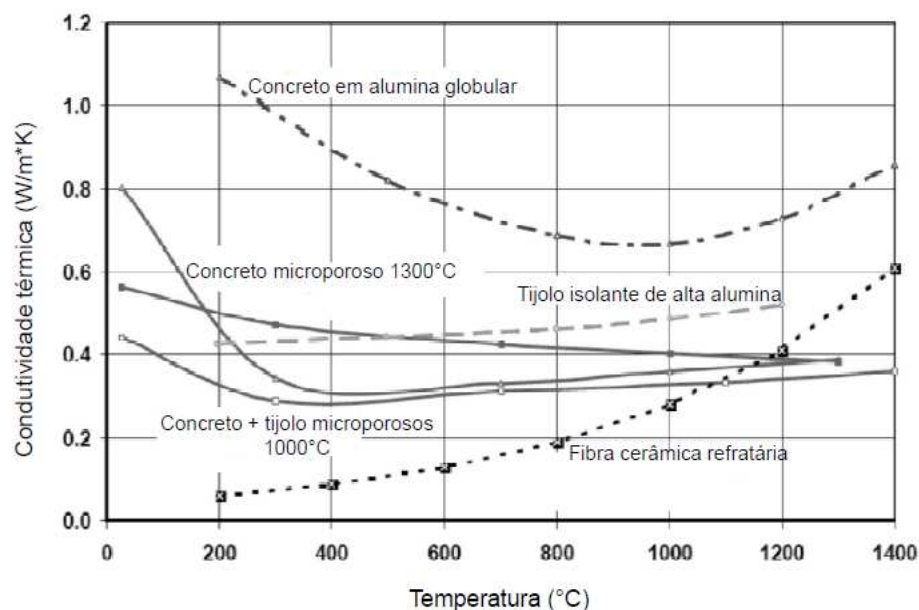


Figura 3.30 – Condutividade térmica de materiais refratários isolantes para altas temperaturas (SCHNABEL *et al.*, 2011).

Desta forma, avaliando os três principais modos de transferência de calor em meios fibrosos, e considerando as suas interações com a microestrutura dos materiais avaliados, para que o objetivo de atenuação da transferência de energia térmica nestes produtos seja alcançado, é necessário encontrar um equilíbrio entre a redução da quantidade de fibra para evitar a condução no meio sólido, enquanto se deve proporcionar uma quantidade suficiente de fibra para evitar a convecção e ao mesmo tempo atenuar o efeito da radiação. Logo, vale ressaltar que apenas considerações térmicas foram avaliadas, sem ponderar propriedades importantes, como é o caso da resistência mecânica.

3.8.3 Avaliações microestruturais e morfológicas

Conforme já relatado, a grande maioria dos estudos desenvolvidos nesta área teve como objetivo quase exclusivo, o de compreender o processo de devitrificação das fibras FCR e AES, enfatizando a formação da fase cristalina cristobalita (SiO_2). Segundo TONNESEN e TELLE (2003) durante a exposição das fibras AES e FCR a temperaturas superiores a 900°C e por algumas dezenas de horas, fases cristalinas são formadas (mulita e cristobalita). Nas fibras AES, além da cristobalita, ocorrem também a formação das fases minerais; diopsídio [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$], wollastonita (CaSiO_3) e enstatita [$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$].

As fibras AES cristalizam em temperaturas inferiores e com a presença de concentrações superiores de cristobalita, quando comparadas as fibras FCR. A formação de cristobalita difere significativamente, nas fibras AES e FCR, em relação à quantidade e intensidade. Esta dependência pode ser explicada quando comparada a razão entre a sílica e os outros compostos majoritários das duas categorias de fibras supracitadas. De forma a retratar esta explicação, encontra-se representado na Figura 3.31, um diagrama esquemático de equilíbrio de fases, com a localização das fibras isolantes para altas temperaturas (HTIW) em relação aos seus constituintes majoritários.

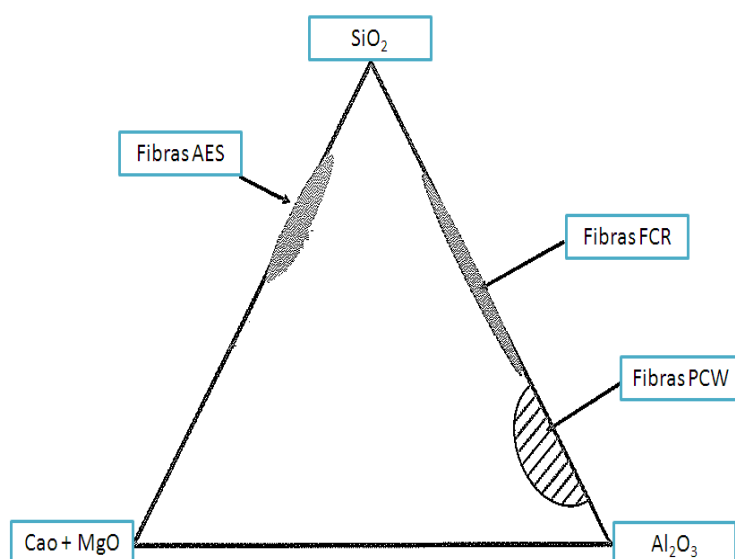


Figura 3.31 - Desenho esquemático de equilíbrio de fases SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO .

Já para as fibras policristalinas, por conta do alto teor de alumina presente, praticamente a fase cristobalita pode ser negligenciada. As fases geralmente encontradas a temperaturas de 1600°C são mulita e coríndon (VDI 3469, 2007).

Em um dos poucos trabalhos publicados, retratando a influência da microestrutura das fibras isolantes nas suas propriedades, o material estudado foi a FCR e a característica avaliada foi a de isolamento térmico. Segundo ZHAO *et al.* (2011), os dois fatores primordiais para o incremento da condutividade térmica no material FCR foram; o aumento do livre caminho médio dos fótons induzidos pelo processo de cristalização das fibras e a redução do volume aparente do material. Este produto foi

tratado termicamente a três diferentes temperaturas; 1000°C, 1200°C e 1400°C e a um tempo de 16 horas.

Desta forma, conforme todas as bibliografias supracitadas em todos os tópicos, trabalhos para avaliar a influência da microestrutura nas propriedades físicas das fibras FCR, AES e PCW são importantes e contribuem para o desenvolvimento acadêmico e industrial. Estes desenvolvimentos podem e devem ser conduzidas tanto experimentalmente quanto numericamente. Além deste item, pesquisas direcionadas a avaliação dos riscos ocupacionais *in-vivo* em animais, para as fibras AES após a confirmação do processo de recristalização, são originais no meio científico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Base de dados das fibras utilizadas na indústria siderúrgica. Neste estudo, as fibras estão divididas por categorias, tipo, densidade, espessura, fornecedor e temperaturas de classificação e de operação contínua, conforme Tabela IV.1.

Tabela IV 1 - Base de dados das fibras utilizadas no mercado siderúrgico.

nº	Produto	Categoria	Fornecedor	Densidade (kg/m ³)	Espessura (mm)	Temperatura de Classificação (°C)	Temperatura contínua de operação (°C)
3	Kaowool Spun 1400	FCR	Morgan	128	25	1400	1250
4	Kaowool Spun 1260	FCR	Morgan	128	25	1260	1100
5	Supermag 1200	AES	Nutec	128	25	1200	1050
6	SW 607 HT	AES	Morgan	128	25	1300	1150
10	Altra Mat 72	PCW	Rath	100	25	1650	1600
11	Fmx 16	PCW	Unifrax	128	25	1650	1600

Esta escolha foi realizada considerando-se trabalhar, com todas as três categorias de fibras (FCR, AES e PCW) e com todos os quatro fornecedores listados na Tabela IV.1.

A metodologia foi dividida em três partes, conforme explicitado nos objetivos específicos. Na primeira parte estão apresentados os procedimentos para analisar a influência da microestrutura nas propriedades das fibras, após exposição aos fatores tempo e temperatura. Na segunda parte encontra-se a metodologia utilizada na estimativa dos riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200. Por fim, na terceira e última parte, foi considerada a simulação numérica da transferência de energia através da fibra Altra Mat 72, utilizando a técnica de volumes finitos.

4.2 Métodos

4.2.1 Microestrutura versus propriedades

4.2.1.1 Fluxograma geral do procedimento experimental

Para a visualização simplificada das etapas gerais do procedimento experimental, foi elaborado o fluxograma 4.1.

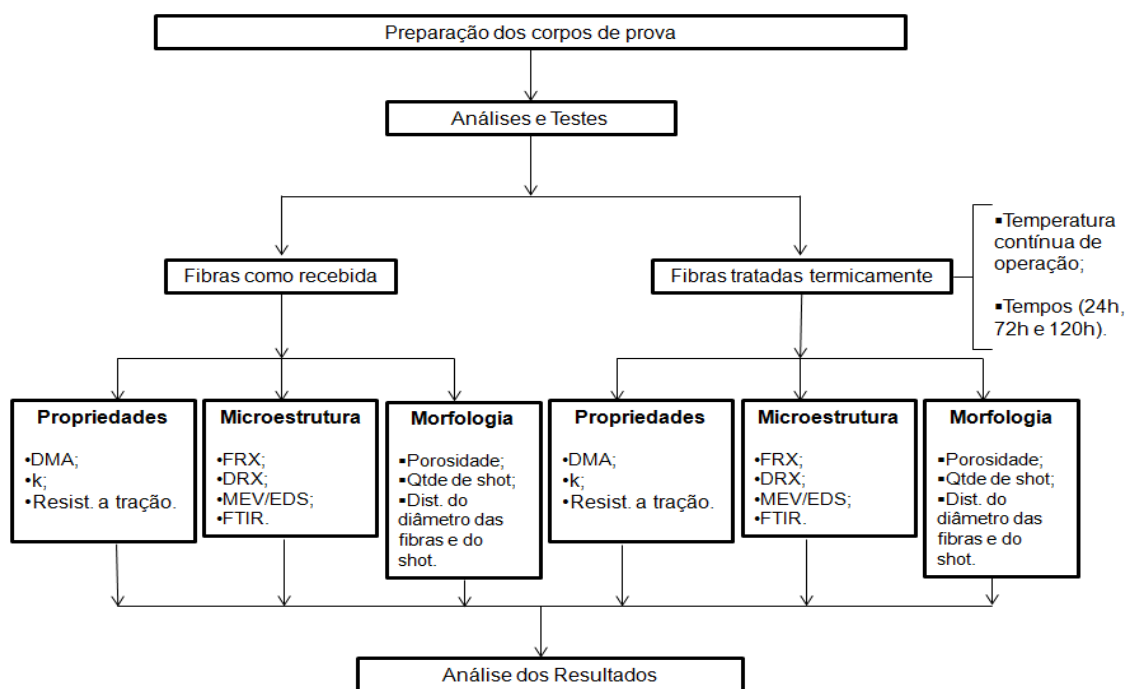


Figura 4.1 - Etapas gerais do procedimento experimental.

4.2.1.2 Preparação dos corpos de prova

4.2.1.2.1 Corte das mantas

Foram excluídas quantidades suficientes de material das pontas e das laterais dos rolos das mantas, até que a espessura fosse uniforme. Para esta atividade desconsiderou-se, aproximadamente, 50mm de material por produto, por ponta e por lateral. Para os cortes das fibras, utilizou-se um sistema composto por lâminas de aço, confeccionado nas dimensões dos corpos de prova de cada ensaio. As lâminas foram intertravadas em moldes de madeira, conforme Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. Evitou-se comprimir as fibras durante todo seu manuseio. Todas as mantas foram identificadas, objetivando garantir a posterior rastreabilidade. Confeccionaram-se duas lâminas de

100mm (comprimento) x 100mm (largura) x 25mm (espessura) no mesmo molde. Para as outras duas dimensões, apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4, apenas uma lâmina por molde foi produzida.



Figura 4.2 – Duas lâminas de aço nas dimensões de 100mm x 100mm x 25mm.



Figura 4.3 – Uma lâmina de aço nas dimensões de 230mm x 75mm x 25mm.



Figura 4.4 – Uma lâmina de aço nas dimensões de 457mm x 343mm x 25mm.

Após confecção dos sistemas de corte, os moldes foram levados para um anteparo vertical metálico, sendo posteriormente travados. Previamente, cortou-se a fibra com estilete, em dimensões superiores às exigidas em cada teste. Após esta etapa, as fibras foram dispostas em uma mesa metálica móvel, posicionada em frente ao molde. Este sistema pode ser observado na Figura 4.5.



Figura 4.5 – Sistema de corte das fibras.

Esta mesa então foi acionada, movimentando-se em direção as lâminas. Com o próprio peso da mesa, cortou-se a fibra nas dimensões pré-definidas. Na Figura 4.6, observa-se a confecção de dois corpos de prova nos mesmos tamanhos.



Figura 4.6 – Duas amostras preparadas nas dimensões de 100mm x 100mm x 25mm.

4.2.1.3 Tratamento térmico das mantas

Após a realização do corte das mantas, os testes e análises foram divididos em duas etapas, sendo que na primeira etapa as fibras foram avaliadas conforme recebidas e na segunda, avaliaram-se as fibras tratadas termicamente. Para esta última etapa, os corpos de prova foram aquecidos em um forno de resistência elétrica, da marca JUNG e modelo LF2314. O equipamento possui as seguintes características construtivas; um termopar do tipo “S” para monitorar a temperatura interna, fibras cerâmicas como revestimento térmico e um controlador digital N1200 microprocessado com PID da marca NOVUS, conforme se observa na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Forno elétrico e controlador de temperatura.

As amostras foram identificadas de acordo com a numeração contida na Tabela IV.1 e através de tinta resistente para altas temperaturas. Esta preparação está registrada na Figura 4.8. As fibras identificadas por FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6, foram tratadas nas temperaturas de operação contínua, conforme Tabela IV.1. Já as fibras PCW-10 e PCW-11 foram tratadas a 1300°C, devido esta ser o máximo valor alcançado, com segurança, no equipamento. Apesar de não ter conseguido elevar a temperatura do equipamento até o valor de operação contínua das fibras PCW-10 e PCW-11, este fato não inviabilizou o estudo, uma vez que o máximo valor de exposição das fibras nos fornos do grupo VALLOUREC, é de 1280°C.

Os ensaios julgados importantes na avaliação das propriedades e dos parâmetros microestruturais e morfológicos das fibras estudadas foram: densidade aparente, diâmetro das fibras e do shot, quantidade de shot, resistência à tração, condutividade térmica, difração de raios X, microscopia de varredura de feixe de elétrons, espectrômetro de raios X por dispersão de energia, espectrometria de infravermelho e tomografia de raios X. Toda a metodologia utilizada na preparação para realizar os ensaios está descrita nas seções posteriores.



Figura 4.8 – Identificação das fibras para tratamento térmico.

4.2.1.4 Avaliação das propriedades das fibras como recebidas

4.2.1.4.1 Densidade aparente

As amostras foram preparadas considerando as dimensões de 100mm x 100mm x 25mm. (comprimento x largura x espessura), sendo 03 corpos de prova por lote de cada material (prEN 1094-1, 2008). Estes ensaios foram conduzidos na empresa Morganite, localizada no Rio de Janeiro.

4.2.1.4.2 Resistência à tração

As amostras foram preparadas considerando as dimensões de (235mm $\pm$ 5mm) x (75mm $\pm$ 2mm) x 25mm (comprimento x largura x espessura), sendo cinco (05) corpos de prova por lote de cada material (prEN 1094-1, 2008). Estes ensaios foram conduzidos na empresa Morganite.

4.2.1.4.3 Condutividade térmica

As amostras foram preparadas considerando as dimensões de 457mm x 343mm x 51mm, sendo dois (02) corpos de prova por lote de cada material (ASTM C177, 1997). Foram medidos quatro pontos ao longo de temperaturas variando entre 1000°C e 300°C. Estes ensaios foram conduzidos junto à empresa Refralab, localizada em Santa Luzia, Belo Horizonte.

4.2.1.5 Avaliação da microestrutura das fibras como recebidas

4.2.1.5.1 Análise química - FRX

As análises qualitativa e semiquantitativa dos elementos, na forma de óxidos, foram conduzidos em um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Philips Magix PRO-PW 2440, pertencente ao laboratório de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG. As amostras foram retiradas de um (01) corpo de prova, nas dimensões de 100mmx100mmx25mm, para cada material. Estas foram trituradas com a ajuda de um almofariz e pistilo cerâmicos.

4.2.1.5.2 Fases cristalinas - DRX

As fases cristalinas foram identificadas utilizando um difratômetro de raios X da marca Philips PANalytical, modelo EMPYREAN, utilizando radiação monocromática Cu-K α , ângulo de varredura (2θ) de 6° a 100°, velocidade e tempo de varredura igual a 0,017° e 19,68 segundos, respectivamente. O equipamento pertence ao laboratório de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG. Preparou-se um corpo de prova para cada produto. Estas foram trituradas com a ajuda de um almofariz e pistilo cerâmicos. O método de análise baseou-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD—International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2011.

4.2.1.5.3 MEV e EDS

Foi preparado um corpo de prova (cubo de aresta igual a 30mm) para cada material. Cada amostra foi embutida em uma resina epóxi, seguida de um posterior lixamento e polimento com uma pasta de diamante de 1 μ m (tamanho de grão). Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre a superfície da amostra. As microtopografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM-6360LV. A heterogeneidade química dos elementos presentes nas amostras foi realizada utilizando o equipamento NORAN EDS acoplado ao MEV. Dados de operação do MEV; voltagem de aceleração do feixe de elétrons igual a 15kV e ampliação de 1000X. O equipamento pertence ao laboratório de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG.

4.2.1.5.4 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram retiradas de um (01) corpo de prova, nas dimensões de 100mmx100mmx25mm, para cada material. Posteriormente foram trituradas com a ajuda de almofariz e pistilo cerâmicos. Uma pequena fração de material ($\cong$ 1 mg) foi misturada com brometo de potássio ($\cong$ 100 mg). Foi confeccionada uma pastilha desta mistura com a ajuda de um pastilhador. O conjunto foi submetido a uma pressão de nove toneladas durante três minutos em prensa hidráulica manual da marca Specac.

Cabe ressaltar que o brometo de potássio utilizado foi previamente seco em estufa a uma temperatura de 200 °C durante 12 horas. Utilizou-se o equipamento Perkin Elmer, modelo Paragon-1000 do laboratório de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG. Os ensaios foram realizados na resolução 4 cm⁻¹, 128 varreduras e no espectro de 4000cm⁻¹ a 400cm⁻¹.

4.2.1.6 Avaliação da morfologia das fibras como recebidas

4.2.1.6.1 Porosidade aberta

01 amostra (cubo de aresta = 10mm) de cada material foi preparada e posteriormente, utilizou-se o microtomógrafo de raios X SkyScan 1172. As amostras foram rotacionadas em ângulos de até 180°, adotando-se passo de 0.30°. Utilizando as projeções adquiridas e os softwares NRecon e CTAn, foram obtidos parâmetros morfológicos, bem como a representação tridimensional das estruturas escaneadas. Para o cálculo das porosidades aberta consideraram-se seções bidimensionais ao longo do volume analisado. Este equipamento baseia-se na medição da atenuação de um feixe de raios X atravessando um objeto segundo diversos ângulos. Como o coeficiente de atenuação tem relação proporcional com a densidade do material avaliado, torna-se possível visualizar a estrutura física deste produto. O equipamento pertence ao laboratório de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG.

4.2.1.6.2 Quantidade de shot

Foram preparados três (03) corpos de prova de cada material. Cada corpo de prova pesava 20 gramas. O padrão utilizado foi um equipamento de separação de pó a seco, denominado air Jet sieve da marca HOSOKAWA MICRON, com uma peneira com abertura de 325 mesh. Estes ensaios foram conduzidos na empresa Morganite.

4.2.1.6.3 Distribuição dos diâmetros das fibras e shot

Para a medição do diâmetro das fibras utilizou-se um microscópio ótico Olympus BH2-UMA acoplado a um analisador de imagens, utilizando uma câmera de vídeo conectada à saída fotográfica do microscópio. Utilizou-se uma lente com aumento de 100X de tal forma que na imagem final colhida no monitor, obtive-se 1pixel (1 ponto de

tela) representando a dimensão de $0,15\mu\text{m}$. Uma lâmina biológica foi preparada com amostras das fibras, de forma a evitar grande concentração de material numa mesma região da lâmina. Para isto, duas lâminas cortantes distanciadas entre si de aproximadamente 2mm foram utilizadas para cortar a amostra. Aproximadamente 0,5g do material obtido foi misturado a 3ml de acetona e agitado em um tubo de ensaio. Logo após a agitação, um conta-gotas foi utilizado para colher a amostra dentro do tubo de ensaio, sendo depositadas 2 a 3 gotas na lâmina. No microscópio, a lâmina foi varrida em toda sua extensão e toda fibra visível no campo do monitor foi medida. Para as partículas não fibriladas (**shot**), o mesmo aparato supracitado foi utilizado, com exceção das lentes de aumento, que foram reduzidas para 5X e 10X, dependendo do tamanho da partícula analisada. Foram realizadas 100 medições para cada amostra de fibra e shot.

Contudo, anterior à determinação da distribuição dos diâmetros da fibra e shot, foi necessário separar as duas fases de cada material. Desta forma, a amostra foi introduzida no tanque de lavagem de fibras, picando-se manualmente em pedaços. Este tanque possui uma hélice, para realizar e garantir a segregação das fibras e shot. A velocidade da hélice, no primeiro ciclo de lavagem, deve ser de $1920 \pm 35\text{rpm}$ (rotações por minuto) durante 5 minutos. Ocorre um período de repouso de 50 segundos entre os primeiro e o segundo ciclos. A velocidade da hélice, no segundo ciclo de lavagem, deve ser de $1780 \pm 35\text{rpm}$ durante 20 minutos.

A separação entre shot e fibras ocorre devido à diferença na velocidade de arraste em meio fluido entre elas. Neste processo, uma vazão de água controlada flui verticalmente para cima, dentro do recipiente apropriado onde está depositada a mistura (fibra+shot). O controle de velocidade do fluido (controle de vazão) permite, utilizando-se uma vazão apropriada, que o mesmo arraste as fibras presentes na mistura, não conseguindo, entretanto, arrastar as partículas de shot. O equipamento de separação é constituído por um recipiente cilíndrico (região superior) e cônico (região inferior) e entrada de água na sua região inferior. A vazão é controlada por um rotâmetro e a água utilizada vem de um reservatório próprio de modo a manter constante o fluxo, livre de oscilações de pressão na entrada do recipiente. Dentro do recipiente, foram colocados 50g inicialmente preparados na etapa de quebra da ligação fibras/shot. Com o fluxo constante e vertical, e através da escolha adequada da vazão de modo a obter-se uma velocidade preestabelecida, as fibras são

arrastadas até as bordas do recipiente, onde podem ser coletadas após 25 minutos de operação. Estes ensaios foram conduzidos na empresa Unifrax, em Vinhedo, SP.

4.2.1.7 Avaliação das propriedades das fibras tratadas termicamente

Toda a condução dos testes foi realizada, conforme metodologia já descrita na etapa de avaliação das propriedades das fibras como recebidas. A única diferença está na etapa de preparação, a qual as fibras foram tratadas termicamente nas suas temperaturas de operação contínua apresentadas na Tabela IV.1 (com exceção para as fibras policristalinas), e nos tempos de 24h, 72h e 120h. Os valores das temperaturas e tempo de tratamento das fibras foram escolhidos em função da comprovação de transformação de fase para os materiais não cristalinos (COMODI *et al.*, 2010, GUALTIERI *et al.*, 2009; BINDE, 2002; TONNESEN e TELLE, 2003; DYSON *et al.*, 1997; LASKOWSKI *et al.*, 1994). Outra premissa utilizada e que merece destaque em relação às temperaturas escolhidas, foi a consideração relacionada aos máximos valores de uso contínuo recomendados pelos fabricantes. Este fator é importante, uma vez que estes produtos estão instalados como revestimentos de trabalho, em equipamentos do grupo Vallourec, onde os valores das temperaturas supracitadas não são ultrapassados.

4.2.2 Riscos ocupacionais da fibra SUPERMAG 1200 após 120h a 1050°C

4.2.2.1 Diretrizes

Este estudo está em conformidade com os procedimentos padrões de operação vigentes e os princípios de boas práticas laboratoriais das leis que regulamentam o manuseio de produtos químicos na Alemanha (*Chemikaliengesetz*, 2013). Estes procedimentos e princípios estão sob as regulamentações das leis de proteção de animais da Alemanha (*Tierschutzgesetz*, 2006) e seguem o protocolo que avalia a biopersistência de fibras através do método de instilação intratraqueal (ECB/TM/27 rev.7, 1999) e as regras alemãs para fibras minerais (*Gefahrstoffverordnung*, 2010). Todo trabalho foi conduzido em parceria com o Instituto Fraunhofer, divisão de toxicologia experimental e medicina, localizado em Hannover, Alemanha.

4.2.2.2 Características da fibra estudada

A fibra avaliada foi a do tipo AES. Este material foi fornecido na forma de manta, apresentando as seguintes características; flexibilidade, agulhada, livre de ligantes e na dimensão nominal de (7620mm x610mm x13mm). Os valores médios do diâmetro e o comprimento das fibras são iguais a 3µm e 203mm, respectivamente. A massa específica da fibra é igual 2,5g/cm³(INRS, 2011). Esta amostra foi fornecida pela empresa NUTEC/IBAR, identificada pelo nome Supermag 1200. Este produto é apresentado como de baixa biopersistência, com orientação randômica de fibras, fabricado pelo processo *spinning* e composto, majoritariamente, pela mistura de óxidos de cálcio, magnésio e silício. A fibra Supermag 1200 pertence à mesma classe da lã mineral AES (X-607), a qual foi exonerada da classificação de ser possivelmente patogênica a espécie humana (IARC, 2002). Vale lembrar que, os experimentos para julgar a biopersistência das fibras AES (X-607) foram realizados sem que o material tivesse sido exposto aos fatores temperatura e tempo.

4.2.2.3 Análise química da fibra

Na determinação da análise química do material estudado, a amostra foi tratada a 550°C durante 30min, objetivando calcular a sua perda ao fogo. O equipamento

utilizado na determinação dos óxidos foi o espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente da Variant, modelo Vista-pro.

4.2.2.4 Tratamento térmico da fibra

Todo material (dimensão da manta igual 7620mmx610mmx13mm) foi tratado termicamente durante 120h e a 1050°C. O equipamento utilizado foi um forno de resistência elétrica, marca Combustol, com uma potência elétrica de 217kW, diferença de potencial igual a 440V, termopares de controle do tipo K e isolamento térmico em fibra cerâmica refratária. As resistências estão dispostas em todos os lados do forno, objetivando garantir um aquecimento de forma homogênea. As taxas de aquecimento consideradas foram: do ambiente até 50°C abaixo da temperatura do teste, 10°C/min e nos últimos 50°C, 2°C/min. Estas taxas foram escolhidas de acordo com determinados padrões (prEN 1094-1, 2008). O processo de resfriamento da fibra não teve controle, sendo realizado naturalmente dentro do forno.

4.2.2.5 Análise das fases mineralógicas da fibra

Após a etapa de tratamento térmico das fibras, as fases cristalinas foram identificadas utilizando um difratômetro de raios X da marca Philips PANalytical X'Pert PRO, utilizando radiação monocromática Cu-K α , ângulo de varredura (2 θ) de 6° a 100°, velocidade e tempo de varredura igual a 0,017° e 19.68 segundos, respectivamente. O equipamento pertence ao laboratório de Minas da UFMG. A amostra foi triturada com a ajuda de um almofariz e pistilo cerâmicos.

4.2.2.6 Escolha das frações de fibra a serem utilizadas

As frações das fibras utilizadas no estudo foram preparadas conforme protocolo que avalia a biopersistência de fibras através do método de instilação intratraqueal (ECB/TM/27 rev.7, 1999).

- As fibras devem guardar uma razão maior ou igual a 3 entre as dimensões comprimento e diâmetro, com valores de diâmetro inferiores a 3 μ m e valores de comprimento superiores a 5 μ m (fibras respiráveis pela OMS);

- Para a fração de fibras de comprimento superiores a 20 μm , o valor de seu diâmetro médio geométrico deve ser o mais próximo possível a 0,8 μm , com o limite superior igual a 3 μm (95% das fibras menores do que 3 μm);
- Pelo menos, 20% das fibras consideradas respiráveis pela OMS, deveriam apresentar comprimento superior a 20 μm , e para esta fração, o diâmetro médio geométrico deveria estar próximo de 0,8 μm , sendo tecnicamente viável.

De acordo com padrões alemães, o diâmetro médio geométrico das frações consideradas respiráveis pela OMS, deveria estar próximo do valor de 0,6 μm (arredondado para um (1) dígito), mas não abaixo deste valor (TRGS 905, 2005).

4.2.2.7 Caracterização das frações das fibras

As frações foram caracterizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura, SUPRA 55, Carl Zeiss NTS GmbH, voltagem de aceleração do feixe de elétrons igual a 25kV e ampliação mínima de 2000X. Aproximadamente 300mg de material foram utilizados durante esta etapa. Entre 1 a 5mg das fibras foram colocadas em suspensão com 20 a 50ml de água filtrada. Feito isto, a suspensão foi imersa em um banho de ultrassom (Sonorex RK 510H a 35kHz e 160W, Bandelin), até apresentar um aspecto homogêneo (~60s). A suspensão foi então filtrada em um filtro Nucleopore de 25mm de diâmetro, e tamanho de poro igual a 0,2 μm . Logo após esta etapa, o filtro foi disposto em um porta-amostra de alumínio e metalizado por uma camada de ouro de 30nm. Todo objeto visto na ampliação mínima de 2000X foi contado.

Foram consideradas fibras, todos os materiais que apresentaram uma relação $L/D \geq 3$. Os demais foram considerados partículas. Foram adotados os seguintes critérios de interrupção de contagem das amostras, divididos entre fibras e partículas. Para os materiais considerados como fibras, os mínimos valores contados foram de 100 fibras para $L \leq 5\mu\text{m}$, 100 fibras para $L > 20\mu\text{m}$ e 200 fibras para $5\mu\text{m} < L \leq 20\mu\text{m}$. Já para as partículas, o número mínimo foi igual a 100. Estas regras de contagem são baseadas, no número de fibras por amostra, necessário para obter-se reprodutibilidade estatística dos meios (ECB/TM/27 rev.7, 1999). O número total de fibras por filtro foi determinado normalizando a área equivalente das fibras contadas em relação à área total do filtro.

4.2.2.8 Escolha, climatização e plano de observação dos ratos de laboratório.

Quarenta e oito fêmeas da linhagem Wistar foram utilizadas nesta pesquisa. A foto de uma cobaia está exibida na Figura 4.9. Estes animais já são utilizados em diversos estudos de biopersistência de materiais fibrosos pelo Instituto Fraunhofer. A escolha de fêmeas para este trabalho baseou-se na falta de conhecimento de efeitos específicos vinculados ao sexo. A idade dos animais no início dos testes estava próxima a nove (9) semanas e o peso individual variava entre 207,7g a 265,5g.



Figura 4.9 – Fêmea da raça Wistar (ROSSARI, 2004).

Os animais foram examinados e aclimatados durante duas semanas antes do início da pesquisa. As condições do abrigo dos animais foram monitoradas eletronicamente, sendo $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $55\% \pm 15\%$, para a temperatura e a umidade relativa, respectivamente. Utilizou-se um ciclo de 24 horas para simular o dia (presença de luz durante 12h) e a noite (falta de luz durante 12h). Acesso à ração e água durante todo estudo *ad libitum*. Diariamente os ratos foram observados dentro de suas jaulas e semanalmente fora delas. Estas observações consideraram avaliar possíveis alterações gerais (pele, olhos, mucosas); alterações patomorfológicas (nódulos, alterações no padrão respiratório); sintomas do sistema nervoso central (alterações durante a movimentação, irregularidades na secreção/excreção) e outras anormalidades clínicas. O peso corporal de todos os ratos foi monitorado e registrado semanalmente ao longo de todo o processo.

4.2.2.9 Definição dos grupos, dosagem, instilação intratraqueal, teste de esterilidade, monitoramento da suspensão e datas de sacrifício.

Para esta pesquisa foram considerados dois grupos. O primeiro, denominado de grupo de estudo, foi tratado com as fibras após caracterização. A dosagem diária de fibras por rato foi de, 0,5mg em uma suspensão de 0,3ml de solução isotônica estéril (NaCl em água destilada, $\text{pH} \cong 7$), durante 04 dias consecutivos, totalizando 2mg. O segundo, identificado como grupo de controle, foi tratado apenas com a solução isotônica estéril (0,3ml), ao longo dos mesmos 04 dias consecutivos.

Para o processo de instilação, as fêmeas foram anestesiadas e a traqueia foi exposta objetivando aplicar as dosagens diárias supra, conforme Figura 4.10.



Figura 4.10 – Exposição traqueal para o processo de instilação (ROSSARI, 2004).

Imediatamente anterior ao início do processo diário de instilação, uma amostra de 1ml da fibra em suspensão foi retirada e usada para o teste de esterilidade. Esta avaliação teve como finalidade avaliar a ausência de microrganismos que pudessem contaminar as alíquotas testadas. A amostra foi inoculada em meio líquido (caldo) tioglicolato, apropriado para suportar o crescimento de todos os principais agentes patogênicos de ratos (aeróbicos anaeróbicos e microaerófilos).

Outros dois controles de qualidade realizados durante o processo de instilação foram: o monitoramento da concentração das fibras em suspensão e a contagem/dimensão das fibras. Para o primeiro teste, em cada data da instilação propriamente dita, uma alíquota de 0,3ml de suspensão contendo as fibras foi retirada no início e ao término

do processo. Estas amostras foram filtradas através de filtros Nuclepore (diâmetro de 25mm) e utilizadas para determinar gravimetricamente a concentração das fibras. Para o segundo teste, a mesma metodologia foi adotada, porém as alíquotas foram retiradas apenas anteriormente ao início do processo de instilação. A contagem/dimensional seguiu as premissas do item **4.2.2.7**.

Após o término do processo de instilação, em 04 datas distintas pré-definidas e em um intervalo de três (03) meses, 05 ratos de cada grupo e de cada data foram sacrificados, objetivando avaliar as frações das fibras retidas nos pulmões.

Os pulmões foram desidratados através da técnica de liofilização. Este processo consistiu em congelar o produto em temperaturas próximas a 20°C negativos e através da aplicação de vácuo na câmara do equipamento (marca Christ, modelo Beta 1-8), o gelo formado é então sublimado. Este processo foi cessado após a massa do tecido avaliado ter-se mantida constante. Posteriormente a etapa de desidratação, os pulmões foram sujeitos ao procedimento de calcinação por plasma ou **low-temperature ashing** (200-G, Plasma technics), objetivando transformar toda matéria orgânica, na presença de oxigênio ativado, em água e gás carbônico. Estas duas metodologias adotadas foram validadas em estudos prévios, demonstrando que não há modificações na distribuição das dimensões das fibras (BELLMANN *et al.*, 2010).

Após a etapa de calcinação, o material remanescente foi colocado em suspensão em água filtrada. Todas as técnicas utilizadas na desagregação, filtração e análise das frações das fibras retidas nos pulmões estão descritas no item **4.2.2.7**.

Os números de animais utilizados em cada grupo e as datas de sacrifício estão representados na Tabela IV. 2. Cabe ressaltar que, apenas 05 pulmões dos ratos do grupo de estudo de cada data de sacrifício foram analisados através do MEV. Os outros dois foram reservados, caso os resultados não fossem conclusivos.

Tabela IV 2 – Número de animais por grupo e data de sacrifício.

No	Grupo	Número de animais por data de sacrifício				
		2 dias	14 dias	32 dias	88 dias	Soma
1	Grupo de controle	5	5	5	5	20
2	Grupo de estudo	7	7	7	7	28

4.2.2.10 Cálculo do tempo de meia-vida de retenção das fibras.

A determinação do número de fibras (>20µm em comprimento) remanescentes nos pulmões em função do tempo foi analisada utilizando a técnica de regressão não linear e o método de iteração (convergência) de Gauss-Newton. O valor igual a 100% foi fixado considerando o 2º dia após o término da instilação intratraqueal. Também foram determinados os tempos de meia vida para as frações $L \leq 5\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m} < L \leq 20\mu\text{m}$. Os seguintes critérios foram utilizados na análise dos resultados. Caso os dados obtidos da regressão expliquem no mínimo 80% de sua variância, utiliza-se o modelo estatístico exponencial simples representado pela equação 4.1.

$$[\% \text{ de fibras retidas} = a * e^{(-b * \text{tempo})}] \quad (4.1)$$

Caso contrário, utiliza-se o modelo exponencial duplo explicitado pela equação 4.2.

$$[\% \text{ de fibras retidas} = a_1 * e^{(-b_1 * \text{tempo})} + a_2 * e^{(-b_2 * \text{tempo})}] \quad (4.2)$$

Através dos dados explicados pelo modelo exponencial simples, calcula-se o tempo de meia-vida utilizando a equação 4.3.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{b} \quad (4.3)$$

Já para os dados explicados pelo modelo exponencial duplo, têm-se dois tempos de meia-vida, representados nas equações 4.4 e 4.5.

$$T_{\frac{1}{2}-1} = \frac{\ln 2}{b_1} \quad (4.4)$$

$$T_{\frac{1}{2}-2} = \frac{\ln 2}{b_2} \quad (4.5)$$

Os tempos de meia-vida representados nas equações 4.4 e 4.5, frequentemente correspondem à fase mais rápida de eliminação das fibras e a mais lenta, respectivamente. Objetivando apresentar um indicador, o qual inclui ambos os tempos de meia-vida ($T_{\frac{1}{2}-1}$, $T_{\frac{1}{2}-2}$), este está representado pela equação 4.6.

$$W_{-T_{1/2}} = \left(\frac{a_1}{a_1 + a_2} \right) * T_{\frac{1}{2}-1} + \left(\frac{a_2}{a_1 + a_2} \right) * T_{\frac{1}{2}-2} \quad (4.6)$$

Toda metodologia descrita seguiu o protocolo que avalia a biopersistência de fibras através do método de instilação intratraqueal (ECB/TM/27 rev.7, 1999). A utilização da fração $L > 20\mu\text{m}$, para explicar o processo de retenção das fibras nos pulmões, foi julgada em outras pesquisas (MILLER *et al.*, 1999; BERNSTEIN *et al.*, 1996). Nesses experimentos, os pesquisadores consideraram a fração $L > 20\mu\text{m}$ potencialmente mais patogênica quando comparada as fibras mais curtas.

Já para avaliar-se a fração considerada respirável pela OMS, foi adotada regulamentação alemã (*Gefahrstoffverordnung*, 2010). Esta permite a utilização desses produtos na Alemanha, caso a seguinte premissa seja cumprida: para esses tipos de materiais, caso a temperatura de classificação esteja compreendida entre 1000°C e 1200°C , o tempo de meia-vida de retenção calculado para as fibras supra, deverá ser inferior a 65 dias.

4.2.3 Simulação computacional da transferência de energia na fibra PCW-10

4.2.3.1 Características da fibra estudada

A fibra avaliada foi a do tipo PCW. Este material foi fornecido na forma de manta, apresentando as seguintes características; flexibilidade, agulhada, livre de ligantes e na dimensão nominal de (7620mm x610mm x25mm). Esta amostra foi adquirida da empresa RATH, identificada pelo nome Altra Mat 72. Este produto possui orientação randômica de suas fibras, fabricado pelo processo **sol-gel** e composto, basicamente, pelo mix de óxidos de alumínio (superior a 60% em massa) e silício. Especificamente para este produto, a fase constituinte majoritária é a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Na tabela IV.3 estão representados os dados extraídos de sua ficha técnica.

Tabela IV 3 – Dados da ficha técnica da fibra Altra Mat 72.

Matérias primas básicas	Alumina e sílica
Temperatura de classificação (°C)	1650
Temperatura de operação contínua (°C)	1600
Diâmetro médio das fibras (μm)	2 - 4
Densidade das fibras (g/cm^3)	3,3
Análise química (% em massa)	Al_2O_3 – 72 SiO_2 – 28
Variação linear dimensional (%) [24 horas a 1500°C]	-1
Condutividade térmica ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	400°C – 0,09
Método do fio quente (DIN EN 993-14)	600°C – 0,13 800°C – 0,19 1000°C – 0,28 1200°C – 0,41
Densidade da manta (kg/m^3)	100

4.2.3.2 Parâmetros importantes em relação ao produto estudado

Objetivando determinar parâmetros importantes da manta policristalina estudada, que justificassem a sua utilização, além de fornecer dados para a simulação computacional, foram realizados os seguintes testes experimentais: densidade aparente, quantidade de material não fibralizado (**shot**), análise química, análise das fases mineralógicas, distribuição do diâmetro das fibras e **shot**, porosidade aberta, densidade das fibras/**shot** e condutividade térmica. O sumário dos testes realizados está representado na Tabela IV.4.

Tabela IV 4 – Sumário dos testes realizados para a fibra Altra Mat 72.

Testes	Nº de amostras	Dimensão das amostras (Comp. x lar. x esp.) mm	Normas/Método
Densidade aparente	03	100x100x25	prEN 1094-1, 2008
Shot	03	100x100x25	ISO 10635, 1999
Composição química	01	100x100x25	Fluorescência de raios X
Fases mineralógicas	01	100x100x25	Difração de raios X
Distribuição diâmetro das fibras e shot	03	100x100x25	Microscopia óptica
Porosidade aberta	01	10x10x10	Tomografia de raios X
Densidade das fibras/shot	01	100x100x25	Picnometria a hélio
Condutividade térmica	02	457x343x25	ASTM C177, 1997

Optou-se por resumir os ensaios realizados e apresentá-los em uma única tabela, uma vez que, todas as metodologias dos testes, com exceção da picnometria a hélio, encontram-se descritas no item 4.2.1. O valor de emissividade foi retirado de referência bibliográfica (*Energy Efficiency Guide for Industry in Asia*, 2006).

4.2.3.2.1 Picnometria a hélio

O ultrapicnômetro é um equipamento utilizado para medir o volume e a densidade real de materiais sólidos. Foi utilizado o picnômetro da marca Quantachrome Instruments, modelo Ultrapycnometer 1000, do Laboratório de Propriedades Termofísicas (LMPT) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), localizado no campus da UFMG. Este equipamento é constituído de 3 compartimentos de alumínio (10, 50 ou 135cm³) onde o material a ser estudado deve ser depositado. O compartimento utilizado neste trabalho foi o de 50cm³. As amostras foram previamente preparadas através da metodologia descrita no item 4.2.1.6.3, objetivando separar a fibra e o **shot**. Posteriormente, estas dois produtos foram secos em uma estufa a 110°C durante 24h, objetivando reduzir o efeito da umidade durante a determinação, propriamente dita, de suas densidades. O equipamento foi programado para realizar no máximo 20 medidas de densidade para cada material. Os valores médios foram avaliados para um intervalo de confiança de 95%.

4.2.3.3 Algoritmo desenvolvido na construção da geometria da fibra

Para esta etapa, desenvolveu-se um algoritmo numérico objetivando reproduzir virtualmente a geometria da amostra avaliada. A lógica do algoritmo seguiu os critérios descritos logo abaixo de sua representação, demonstrada pela Figura 4.11.

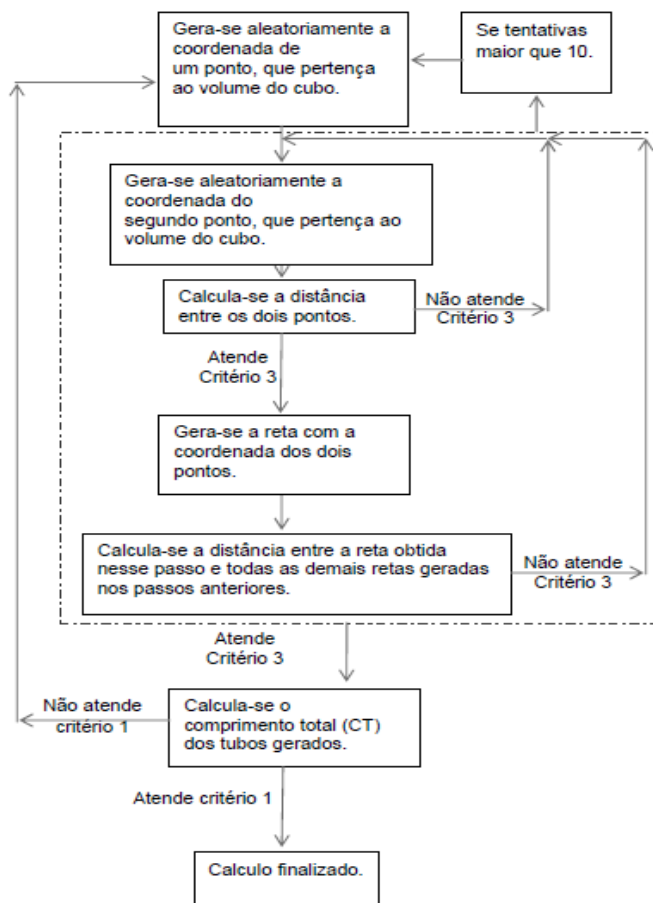


Figura 4.11 – Algoritmo numérico utilizado na construção da geometria da fibra.

Critério 1 – Gera-se um cubo de aresta conhecida, que para este caso foi de 0,2mm;

Critério 2 - Gera-se aleatoriamente a coordenada de um ponto, que pertence ao volume do cubo criado;

Critério 3 – Gera-se aleatoriamente a coordenada de um segundo ponto, que também pertence ao volume do mesmo cubo criado;

Critério 4 - Calcula-se a distância entre os dois pontos. Caso esta distância esteja entre 90 e 100% do comprimento da aresta do cubo, significa que o critério 3 foi atendido. Caso contrário, descarta-se o segundo ponto e um novo ponto aleatório é criado. Esta etapa é repetida até que o critério 3 seja atendido;

Critério 5 – Uma vez atendido o critério 4, gera-se uma reta para unir os dois pontos;

Critério 6 - Uma vez obtida a reta neste passo, calcula-se a distância entre essa reta e todas as demais retas geradas nos passos anteriores;

Critério 7 – Caso a distância entre a reta do passo atual e todas as demais retas criadas nos passos anteriores atenda ao critério 3, o cálculo segue para a etapa seguinte. O critério 3 estabelece que a distância entre a reta criada e as demais retas existentes seja no mínimo equivalente ao diâmetro dos cilindros (fibras), que no caso é de 4µm. Com isto, garante-se que não ocorrerá a interpenetração das fibras, já que as retas geradas correspondem aos eixos centrais de cada cilindro;

Critério 8 - Caso o critério 3 não seja atendido, então, gera-se um novo segundo ponto aleatório mantendo-se o primeiro gerado nesse passo. Caso o critério 3 continue não sendo atendido, então, gera-se novamente outro segundo ponto aleatório, até no máximo 10 vezes. Caso exceda 10 tentativas, então, opta-se por descartar também o primeiro ponto. Com isso o procedimento é repetido até que o par de pontos atenda aos critérios 2 e 3, prosseguindo com os cálculos.

Critério 9 – Uma vez atendidos os critérios 2 e 3, então, soma-se o comprimento da reta que une os pontos gerados nesse passo aos demais comprimentos das retas geradas nos passos anteriores. Isso é feito até que o critério 1 seja atendido. O critério 1 corresponde à soma de todos os comprimentos de todas as retas geradas. O critério 1 é calculado com base na fração de volume que os cilindros devem ocupar. No estudo em questão, esse volume corresponde a 2,75% do volume do cubo. Como todos os cilindros possuem o mesmo diâmetro, pode-se correlacionar a fração volumétrica dos cilindros com o comprimento total das retas que unem os centros dos lados de cada cilindro. Este ponto está representado na equação 4.7.

$$\text{Fração volumétrica de cilindros} = 0,0275 = \frac{\frac{\pi r^2}{4} \text{distancia total}}{\text{lado}^3} \quad (4.7)$$

onde, **r** é o raio do cilindro; **lado** é considerado a aresta do cubo usado como volume de controle, no caso, um cubo de 0,2mm de lado e a **distância total** empregada foi de 17,5 mm, que corresponde à geração dos cilindros e que, para o cubo em questão, representou uma porosidade aberta de 97,25%. O critério 1 está relacionado à distancia total mencionada na equação 4.7, que é a soma de todos os comprimentos de retas que unem os pares de pontos gerados a cada passo no algoritmo.

Uma vez de posse das coordenadas tridimensionais dos pares de pontos correspondentes aos centros dos lados de cada cilindro e já garantindo que a soma desses tenha uma fração volumétrica igual a 2,75%, foi utilizado o software Excel para concatenar algumas informações, que correspondem às linhas de código do software GAMBIT. O software Excel concatenou informações das linhas de comando do software GAMBIT com as coordenadas dos pontos gerados. Uma vez obtidas às linhas de comando já na linguagem correspondente ao programa GAMBIT, utilizou-se a ferramenta de compilação de macro no ambiente GAMBIT. O arquivo do tipo *jornal* foi gerado com base nos resultados obtidos em Excel e interpretado pelo GAMBIT. Com isto, todos os cilindros foram gerados automaticamente no último ambiente mencionado (GAMBIT).

Cabe ressaltar que, o valor utilizado para definir a dimensão da aresta do cubo está diretamente ligado à fração de cilindros (fibras) e posteriormente à geração da malha e a simulação propriamente dita. A título de informação, o número gerado de cilindros foi aproximadamente igual a 80. A quantidade de cilindros mostrou-se ser praticável em relação à geração da malha e a simulação propriamente dita. Caso fosse adotado um valor de aresta do cubo superior a 0,2mm, este estudo tornar-se-ia inviável.

4.2.3.4 Geração da malha

A malha foi gerada a partir do software Ansys ICEM. Foi utilizada uma malha do tipo tetraédrica (não estruturada). Esta opção apresenta vantagens como flexibilidade para contornos irregulares de geometrias complexas, mas sua solução requer um gasto computacional maior em comparação com o da malha estruturada.

Durante a geração da malha, foram definidos dois volumes de controle, sendo um para as fibras e o outro para o fluido entre as fibras, que neste caso foi o ar.

A qualidade da malha gerada foi avaliada através de parâmetros do programa ANSYS, sendo estes: fator de expansão, razão de aspecto e ortogonalidade. Todos estes três parâmetros apresentaram erros menores que 1% em relação aos domínios definidos. Por esta razão, definiu-se por não realizar o refinamento da malha gerada.

4.2.3.5 Definições dos domínios

Os dados dos dois domínios predefinidos foram apresentados na Tabela IV.5.

Tabela IV 5 – Definição dos domínios utilizados na simulação.

-	Ar	Fibras
Domínio	Fluido	Sólido
Tipo de domínio	Fluido contínuo	Sólido contínuo
Modelo de radiação	Monte Carlo	N.A.
Modo de transferência	Meio participante	N.A.
Modelo de transferência de calor	Energia térmica	Energia térmica
Modelo espectral	Cinza	N.A.

Para esta simulação foram realizadas as seguintes definições: o domínio **ar** foi adotado como meio semitransparente, as **fibras** como meio opaco e o modelo de radiação de Monte Carlo (ARAMBAKAM *et al.*, 2013, TAHIR *et al.*, 2010). Nesta abordagem, toda a radiação oriunda da fonte de calor que encontrar a fração sólida será emitida pela sua superfície para o ambiente externo e transmitida apenas através dos processos de condução (gás e sólido). Já para os fótons que enxergarem a fração vazia, estes poderão ser transmitidos, absorvidos e espalhados através da microestrutura do meio fibroso. O método de Monte Carlo (MMC) pode ser descrito como um método estatístico, no qual se utiliza uma sequência de números aleatórios para a realização de uma simulação. Em termos de transporte de radiação, o processo pode ser visto como uma família de partículas cujas coordenadas individuais mudam aleatoriamente em cada colisão. O cálculo de Monte Carlo é iniciado com a criação de um modelo que representa o sistema real de interesse. A partir desse ponto, simulam-se as interações da radiação com este modelo por meio de amostragens aleatórias das funções densidades de probabilidades que caracterizam esse processo físico (YORIYAZ, 2009).

4.2.3.6 Solução do modelo de radiação

Na ausência total de convecção, a equação da conservação de energia para um problema de transferência de calor, em um meio participante, considerando apenas os mecanismos de condução e radiação combinados é representada pela equação diferencial parcial 4.8. Duas outras premissas também foram adotadas: regime permanente e fluxo de energia unidirecional entre superfícies paralelas e planas. O primeiro e o segundo termos da equação 4.8 referem-se, respectivamente, aos

processos de difusão molecular e radiativo, descritos através do fluxo de calor trocado entre as fibras e o meio (ar).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial(T)}{\partial x} \right) - \frac{\partial q_r(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (4.8)$$

4.2.3.7 Critério para verificar o modelo gerado

De posse da malha, do número de nós e elementos definidos foi possível transformar o conjunto de equações diferenciais parciais que regem o problema em um conjunto de equações lineares, aplicando a técnica de volumes finitos. O software responsável pela solução do sistema de equações é o Ansys – Solver. O resultado do sistema de equações é lido pelo programa Ansys – CFD-Post. Os parâmetros utilizados para comparar o experimento e o modelo foram os valores de temperatura de face fria e fluxo de calor. O critério adotado para qualificar o modelo como satisfatório foi de diferença percentual entre os valores de fluxo de energia térmica do experimento e do modelo numérico, máximo de 10%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Microestrutura versus propriedades

5.1.1 Resultados da microestrutura das fibras como recebidas e tratadas

5.1.1.1 Análise química – FRX

Primeiramente foram feitas as análises químicas semiquantitativas das fibras conforme recebidas, de acordo com a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados apresentados na Tabela V.1 estão em concordância com as fichas técnicas de cada material e as normas europeias utilizadas neste trabalho (prEN 1094-1, 2008 e TRGS619, 2007).

Tabela V 1 - Análise química das fibras ensaiadas.

Id	Tipo	Perda ao fogo	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
			% em massa											
3	FCR	0,14	35,06	48,12	<0,1	0,05	16,23	0,04	0,01	0,05	<0,01	0,03	0,19	0,07
4	FCR	0,22	43,06	56,17	<0,1	0,04	<0,01	0,06	0,01	0,11	<0,01	0,03	0,30	<0,01
5	AES	0,18	4,09	62,53	5,49	27,32	<0,01	0,05	0,01	0,16	<0,01	0,01	<0,1	0,14
6	AES	0,19	3,91	72,84	0,55	21,62	<0,01	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,01	0,12	0,68
10	PCW	0,26	72,31	26,66	<0,1	0,01	<0,01	0,03	0,01	0,55	<0,01	0,03	0,14	<0,01
11	PCW	0,13	72,98	26,43	<0,1	0,01	<0,01	0,03	0,01	0,26	<0,01	0,00	0,15	<0,01

5.1.1.2 Fases cristalinas – DRX

Logo em seguida, as suas fases mineralógicas foram estudadas através da difração de raios X (DRX), considerando os produtos antes e após a exposição aos fatores tempo e temperatura. Este fato foi assim definido, pois uma vez que fossem determinadas as prováveis fases mineralógicas formadas após os tratamentos térmicos e, comparadas aos resultados das fibras como recebidas, a quantidade inicialmente programada de ensaios poderia ser reduzida.

Os difratogramas obtidos de cada uma das fibras ensaiadas, são mostrados através da Figura 5.1(difratogramas das fibras FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6 sem tratamento), Figura 5.2(difratogramas das fibras 10 e 11 sem tratamento), Figura 5.3(difratogramas da fibra 3 tratada), Figura 5.4(difratogramas da fibra 4 tratada), Figura 5.5(difratogramas da fibra 5 tratada), Figura 5.6(difratogramas da fibra 6 tratada), Figura 5.7 (difratogramas da fibra 10 tratada) e Figura 5.8 (difratogramas da fibra 11 tratada).

Os padrões do banco de dados PDF 2 do ICCD utilizados para a identificação das fases, estão organizados da seguinte forma:

- 086-1451 - **baddeleyite** (ZrO_2);
- 077-2287 - **zirconium calcium oxide** ($\text{Zr}_{0.866}\text{Ca}_{0.13401}\text{O}_{1.866}$);
- 084-0654 - **wollastonite 1A** (CaSiO_3);
- 074-0874 - **pseudowollastonite** ($\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$);
- 084-0655 - **wollastonite 2M** (CaSiO_3);
- 082-0037 - **mullite** ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$);
- 082-0512 - **cristobalite** (SiO_2).

Para as fibras FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6, os difratogramas obtidos na Figura 5.1, apresentaram uma estrutura totalmente amorfa, conforme previsto, uma vez que estas fibras são consideradas vítreas ou não cristalinas. A elevação do background no intervalo de 2θ de 20° a 30° , relativa a fase amorfa, pode ser chamada de “halo”. A análise da área, da forma e da posição do “halo”, fornece informações a respeito do grau de ordenamento da fase amorfa, mesmo a curto alcance, sendo mais aberta quanto mais desorganizada estiver à fase (FLEURENCE, 1998).

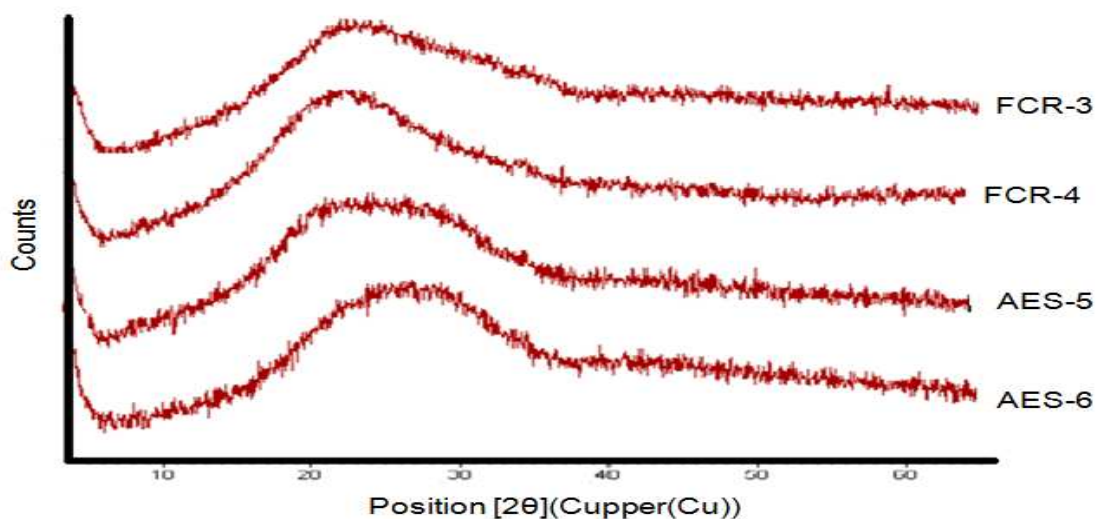


Figura 5.1 – Difratomogramas de raios X das fibras não cristalinas como recebidas

Em contraste aos resultados mostrados na Figura 5.1, as fibras PCW-10 e PCW-11 apresentaram uma estrutura completamente cristalina, com a identificação da presença da fase mulita (m). Os difratogramas das fibras PCW-10 e PCW-11 estão representados na Figura 5.2. Estes resultados estão coerentes com literatura científica, uma vez que as fibras são consideradas policristalinas e o teor em massa dos compostos alumina e sílica são próximos de 70% e 30%, respectivamente. Para esta configuração, a fase majoritária presente é a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (HTIW COALITION, 2013).

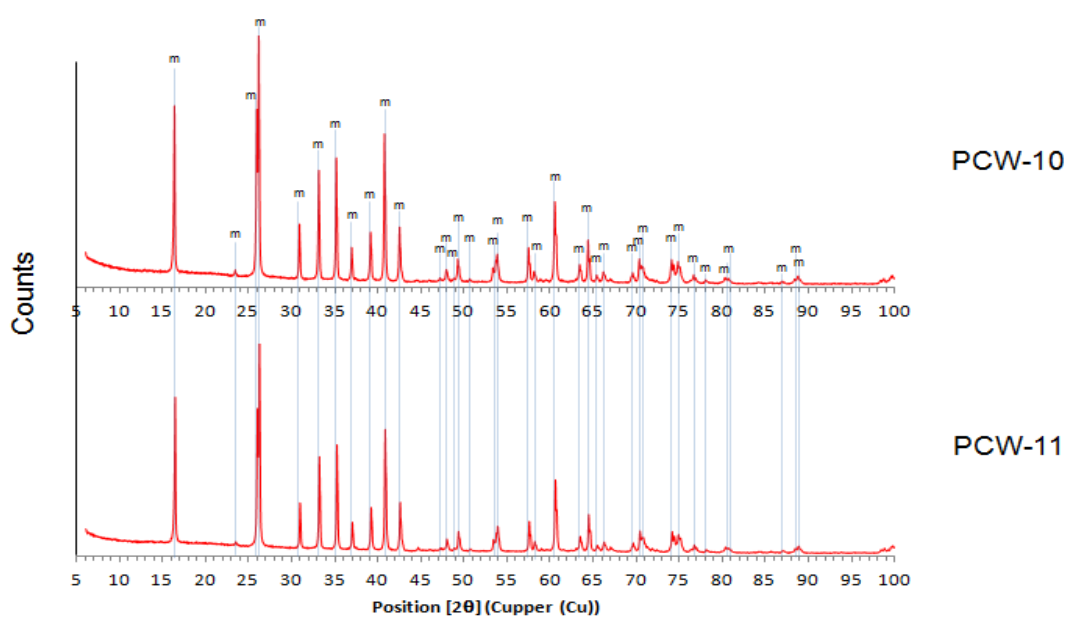


Figura 5.2 – Difratomogramas de raios X das fibras cristalinas como recebidas.

Na Figura 5.3 estão representados os difratogramas das amostras da fibra FCR-3, após estas terem sido aquecidas a 1250°C durante 24h, 72h e 120h. As prováveis fases presentes na amostra estudada foram a mulita (m), cristobalita (c), badeleita (z) e óxido de cálcio/óxido de zircônio (z_1). Observa-se que a esta temperatura e considerando três tempos distintos, as fases presentes foram iguais. Esta constatação está apoiada por outros experimentos. TONNESEN e TELLE (2003) demonstraram através dos difratogramas de uma fibra com características químicas similares a da amostra FCR-3, que a 1250°C e após 24 horas, as fases mulita, cristobalita e badeleita não tiveram as intensidades de seus picos alteradas até que fosse atingida a temperatura de 1500°C.

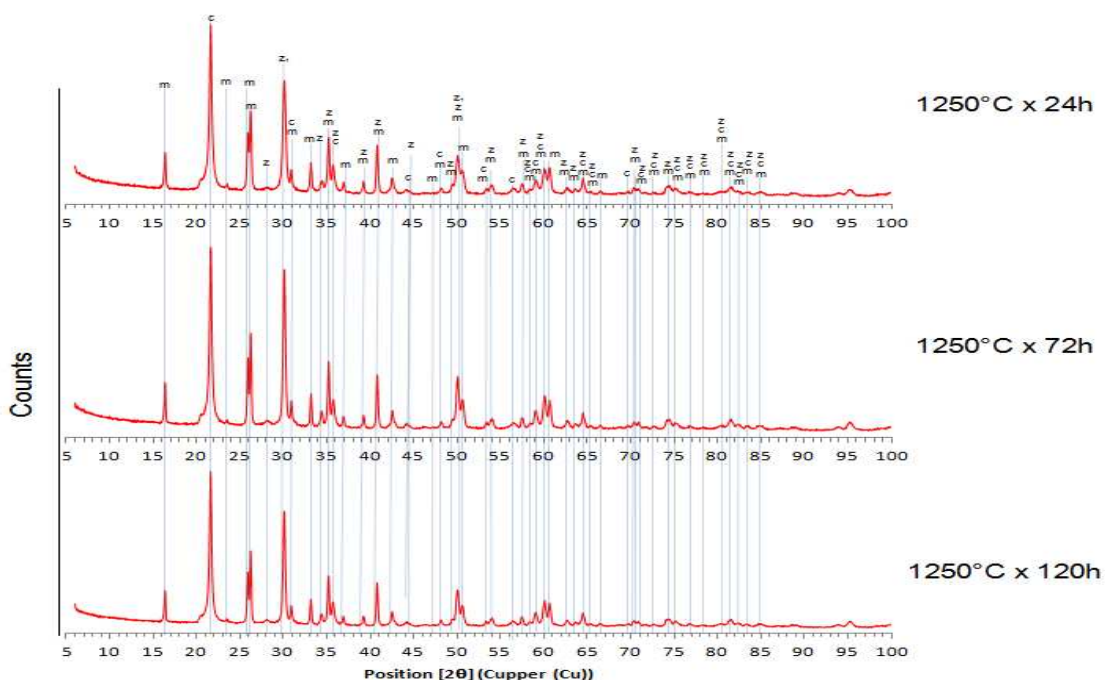


Figura 5.3 – Difratogramas de raios X da fibra FCR-3 após tratamento térmico.

Na Figura 5.4 estão representados os difratogramas das amostras da fibra FCR-4, após estas terem sido aquecidas a 1100°C durante 24, 72 e 120 horas. A provável fase presente na amostra estudada foi a mulita (m). Constata-se que a esta temperatura e considerando três tempos distintos, não ocorreu a formação de nenhuma outra fase cristalina, que não fosse a mulita (m). TONNESEN e TELLE (2003) também indicaram apenas a presença desta fase. Considerando uma fibra com características químicas similares a da amostra FCR-4, esses pesquisadores concluíram que não ocorreu a precipitação da fase cristobalita entre 1100°C e 1150°C,

mesmo após 100 horas de exposição da amostra avaliada e que, a formação da fase mulita foi identificada em picos mais intensos a 1200°C. Em contrapartida, ZHAO *et al.* (2011) identificaram em uma amostra com características químicas similares a da fibra FCR-4, a formação da fase mulita a 1000°C durante exposição a 16 horas. Essa foi a única fase observada, mesmo após terem aumentado a temperatura de tratamento para valores iguais a 1200 e 1400°C, mantendo o tempo fixo em 16 horas. GUALTIERI *et al.* (2009) identificaram apenas a presença da fase mulita nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e após 72 horas de aquecimento. Já a fase cristobalita foi identificada a 1200°C com baixa intensidade no seu pico principal, onde a distância interplanar (d) apresenta um valor igual 4,0806Å.

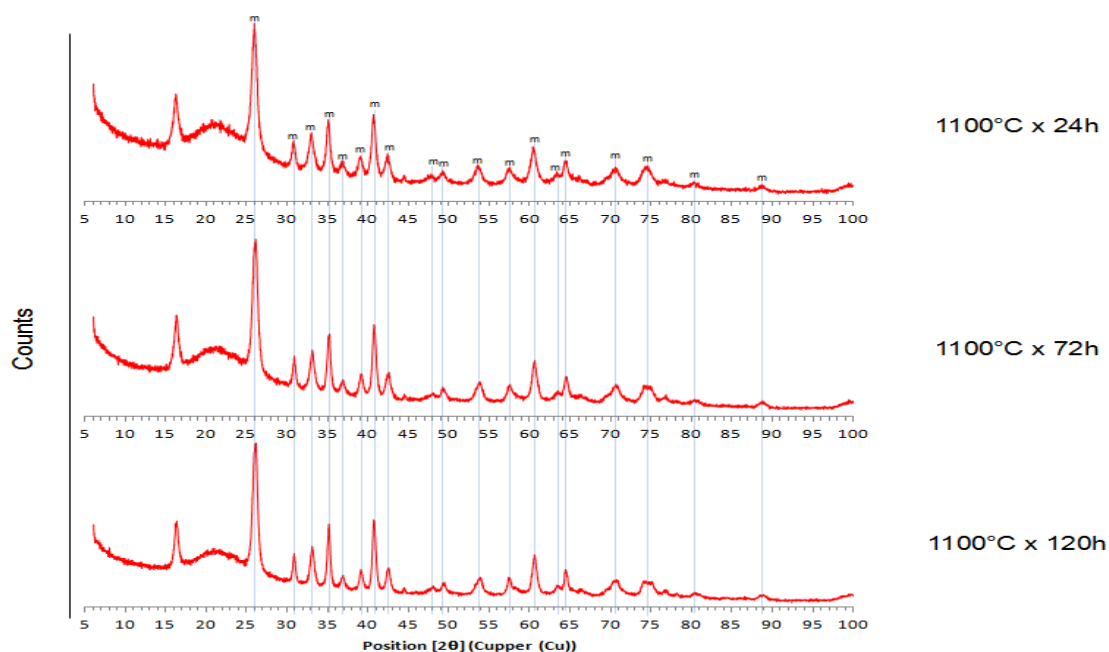


Figura 5.4 – Difrátogramas de raios X da fibra FCR-4 após tratamento térmico.

Na Figura 5.5 estão representados os difratogramas das amostras da fibra AES-5, após estas terem sido aquecidas a 1050°C durante 24, 72 e 120 horas. As prováveis fases presentes na amostra estudada foram a cristobalita (θ), pseudowollastonita (μ), wollastonita 2M (α) e wollastonita 1A (β). Observa-se que a esta temperatura e considerando três tempos distintos, as fases presentes permaneceram inalteradas. Segundo TONNESEN e TELLE (2003), considerando uma fibra com características químicas similares a amostra AES-5, a fase wollastonita (CaSiO_3) é identificada próxima a 1000°C e após 24 horas de tratamento. A fase cristobalita também é identificada, porém a 1050°C e após 24 horas de exposição.

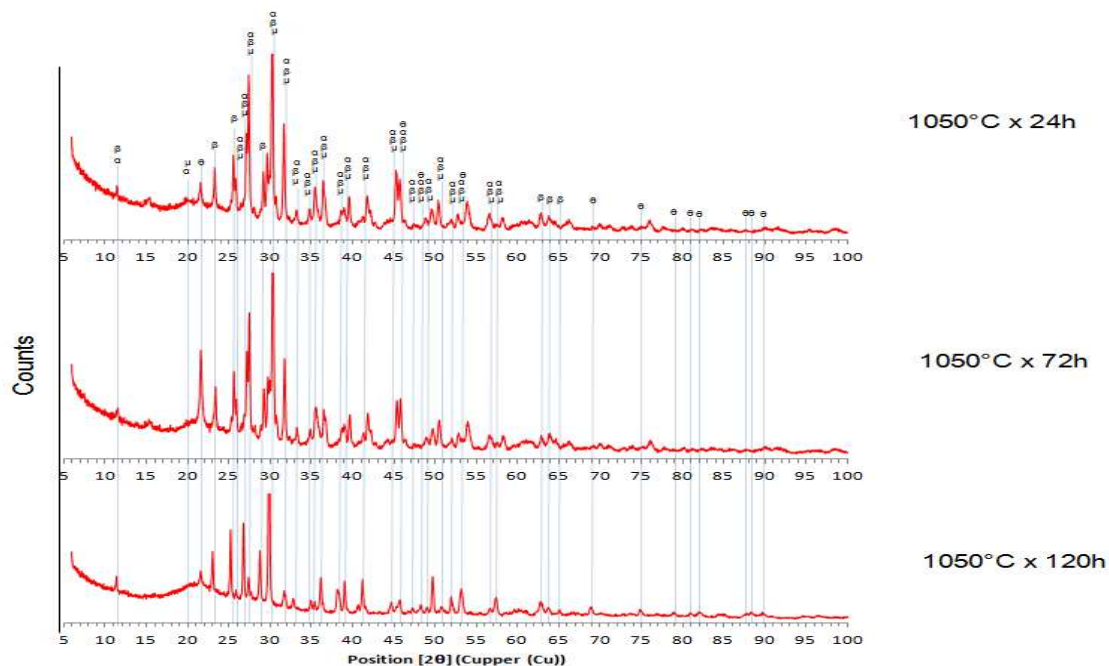


Figura 5.5 –. Difratomogramas de raios X da fibra AES-5 após tratamento térmico.

Na Figura 5.6 estão representados os difratogramas das amostras da fibra AES-6, após estas terem sido aquecidas a 1150°C durante 24, 72 e 120 horas. As prováveis fases presentes na amostra estudada foram a cristobalita (θ), pseudowollastonita (μ), wollastonita 2M(α) e wollastonita 1A (β). Observa-se que a esta temperatura e considerando três tempos distintos, as fases presentes permaneceram inalteradas. As mesmas considerações pontuadas para a fibra AES-5 podem ser feitas para a amostra AES-6. A maior diferença entre os difratogramas está relacionada à intensidade do pico da fase cristobalita. Este fato pode ser explicado devido ao maior teor em massa de sílica da amostra da fibra AES-6 em relação à amostra da fibra AES-5.

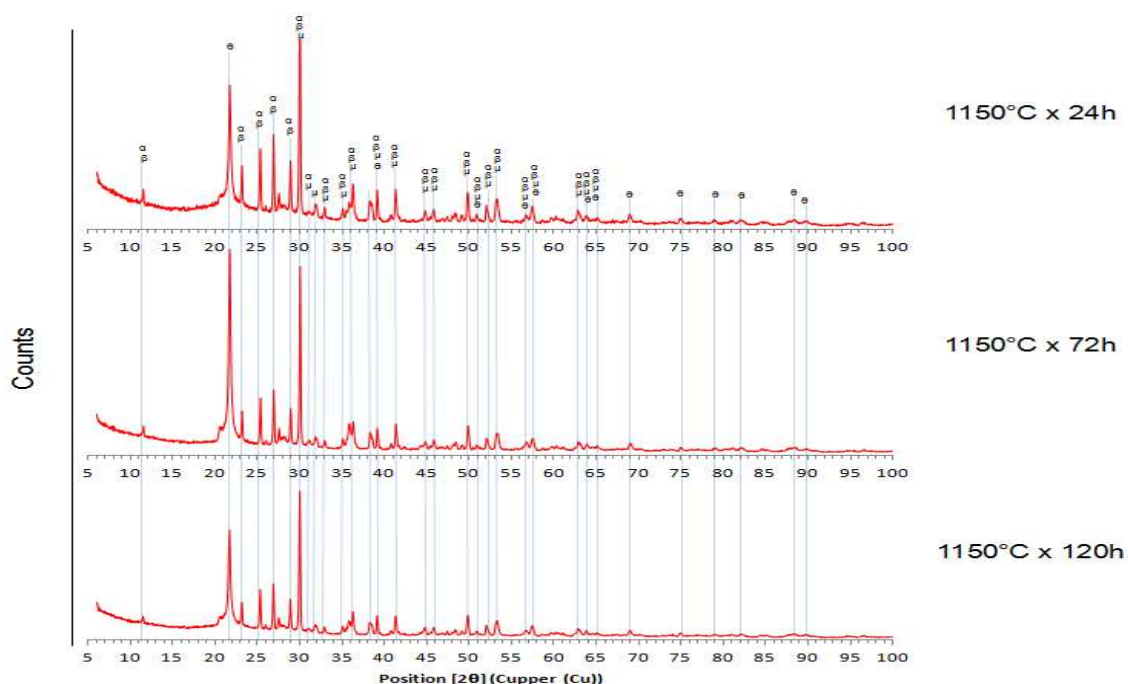


Figura 5.6 –. Difratogramas de raios X da fibra AES-6 após tratamento térmico.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 estão representados os difratogramas das amostras das fibras PCW-10 e PCW-11, após terem sido aquecidas a 1400°C durante 24, 72 e 120 horas. A provável fase presente na amostra ensaiada foi a mulita (m). Constata-se que a esta temperatura e considerando três tempos distintos, não ocorreu a formação de nenhuma outra fase cristalina, que não fosse a mulita (m). Cabe ressaltar que esta mesma fase já havia sido identificada nas duas amostras, PCW-10 e PCW-11, antes de terem sido aquecidas, ou seja, conforme recebidas.

Estes resultados estão suportados por outros experimentos (SCHMÜCKER *et al.*, 2005). Estes pesquisadores trabalharam com três fibras da mesma classe das amostras PCW-10 e PCW-11, sendo uma comercial e as outras duas desenvolvidas em laboratório. Todas foram fabricadas pelo processo sol-gel. Os materiais foram aquecidos entre 1400°C e 1700°C e durante períodos que variaram de 0,5 a 100 horas. Foram identificados cristais de mulita e α -alumina. Outra explicação para a identificação desta fase é a presença do alto teor de alumina em sua composição química. As fases geralmente encontradas a temperaturas de 1600°C são mulita e coríndon (VDI 3469, 2007).

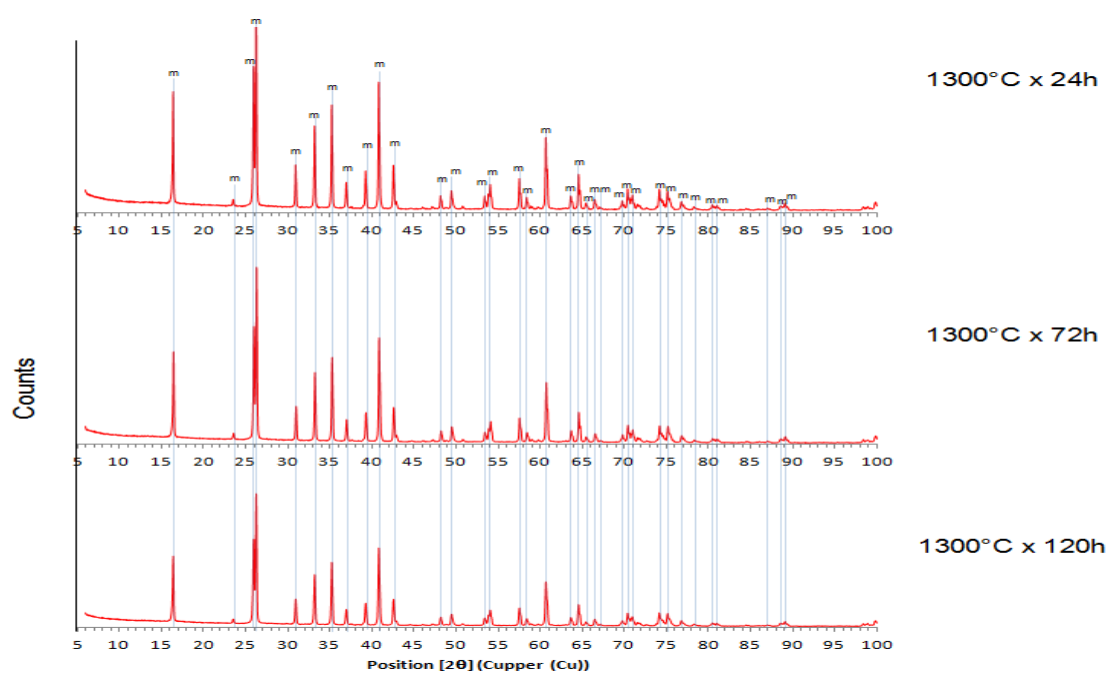


Figura 5.7 – Difratogramas de raios X da fibra PCW-10 após tratamento térmico.

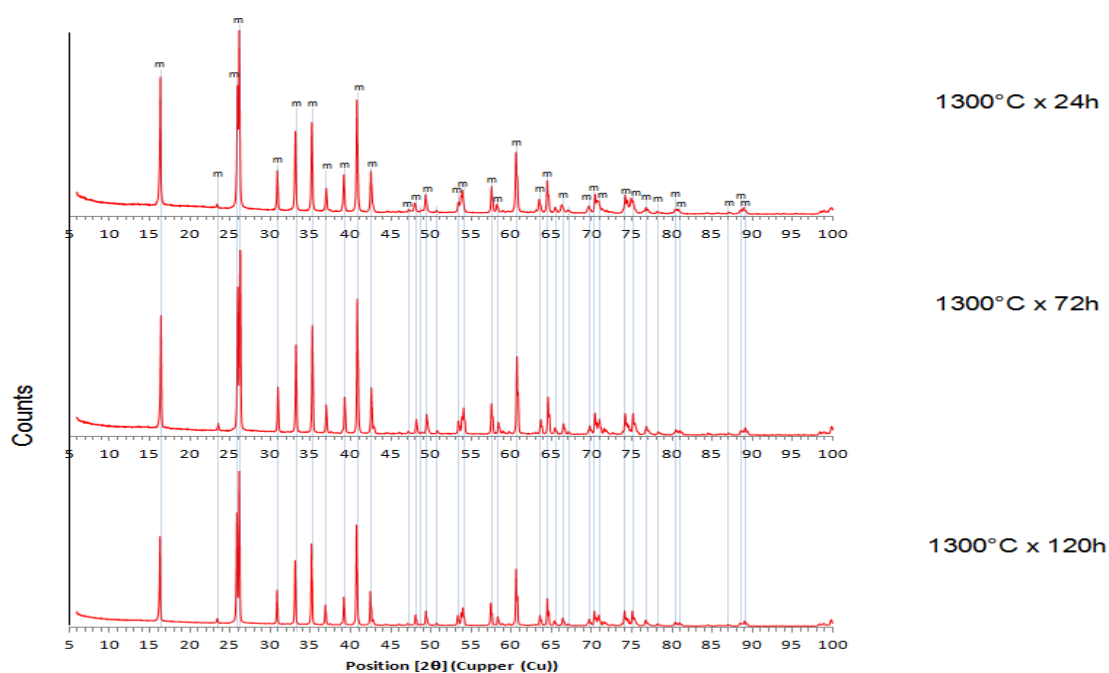


Figura 5.8 – Difratogramas de raios X da fibra PCW-11 após tratamento térmico.

Após a identificação das prováveis fases cristalinas constituintes das amostras ensaiadas, antes e após a exposição aos fatores tempo e temperatura, uma segunda técnica foi utilizada para averiguá-las, porém utilizando os espectros FTIR.

5.1.1.3 FTIR

Na Figura 5.9 está representado o espectro FTIR da amostra da fibra FCR-3. Na tabela V.2 estão descritas as principais bandas de absorção das fases presentes nas amostras FCR-3.

Tabela V 2 – Principais bandas de absorção das amostras da fibra FCR-3.

Ligação	Números de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Referência bibliográfica
Si-O-Si	1111-1052	Estiramento simétrico	MUSIĆ <i>et al.</i> , 2011.
Si-O-Si	800	Estiramento simétrico	
O-Si-O	476-434	Dobramento	
Zr-O	466	Estiramento	H RANJAN <i>et al.</i> , 2000.
Al-O	600-900	Estiramento	ZHANG <i>et al.</i> , 2009.

A identificação da banda de absorção próxima a 1167cm⁻¹ das amostras tratadas a 24h, 72h e 120h, pode estar ligada a decomposição da banda a 1089cm⁻¹ em outras três localizadas a 1215cm⁻¹, 1161cm⁻¹ e 1083cm⁻¹, sendo que esta constatação ocorre para o espectro da fase β -cristobalita (SITARZ, 2000). Este fato também está ancorado em outro trabalho (BROWN *et al.*, 1992). Os autores identificaram através da técnica de difração de raios X, a fase β -cristobalita em fibras com características químicas similares a da amostra FCR-3, após exposição a 1200°C durante 1 semana. As bandas de absorção na região entre 600-900cm⁻¹ das amostras tratadas, podem estar relacionadas as ligações Al-O dos octaedros de AlO₆. A presença dos modos de vibração das ligações Al-O e Si-O indicam a formação de mulita (ZHANG *et al.*, 2009).

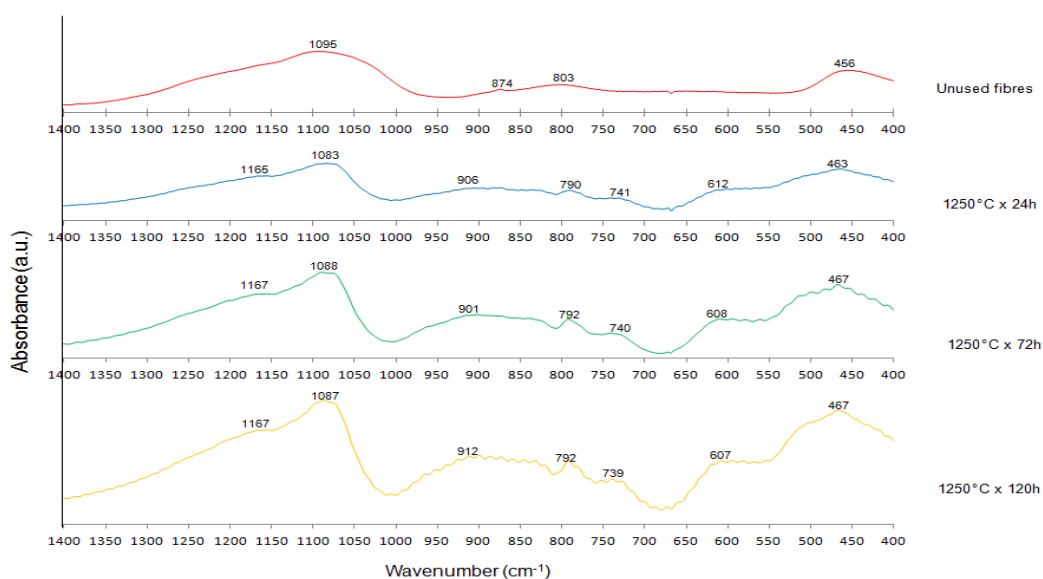


Figura 5.9 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra 3.

Na Figura 5.10 está representado o espectro FTIR da amostra da fibra FCR-4. Uma provável explicação para a comprovação da mulitização da fibra FCR-4 após tratamento térmico, refere-se a banda de absorção próxima a 800cm^{-1} . Esta banda está relacionada à presença de sílica amorfa. Após os tratamentos térmicos, ocorrerá o crescimento de cristais de mulita, reduzindo significativamente a quantidade de sílica vítrea. Esta nova fase cristalina formada é identificada pela banda de absorção próxima a 822 cm^{-1} (OJIMA, 2003). Desta forma, observa-se que esta banda torna-se mais pronunciável, à medida que a cinética química de transformação da fase é favorecida, ou seja, aumento do tempo de exposição na temperatura de 1100°C . Esta constatação está ancorada em outros experimentos (ZHAO *et al.*, 2011; BHATTACHARYYA *et al.*, 2005). Os autores identificaram e quantificaram o aumento do teor da fase cristalina mulita em amostras de materiais com características similares as da fibra FCR-4. A diferença dos dois trabalhos em relação aos testes conduzidos nesta tese, é que os pesquisadores fixaram o tempo (máximo de 16 horas) e alteraram a temperatura (máxima de 1400°C). Nestes estudos o efeito da cinética química foi compensado pela contribuição da termodinâmica.

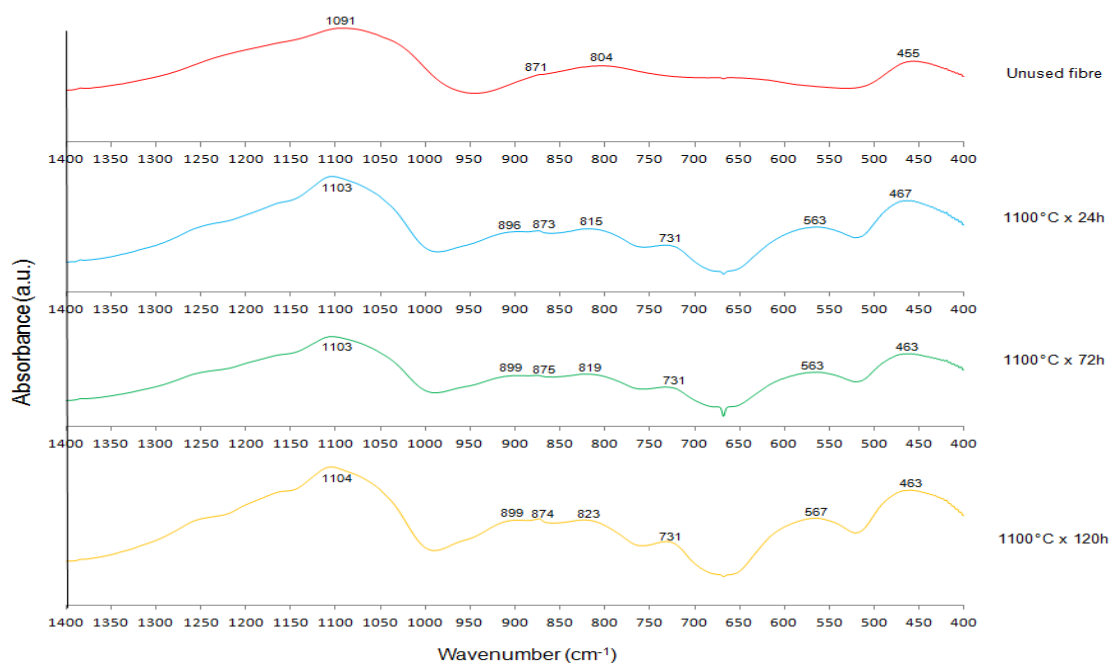


Figura 5.10 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra FCR-4.

Na Figura 5.11 está representado o espectro FTIR da amostra da fibra AES-5. Para as amostras tratadas termicamente, duas bandas de absorção podem ser utilizadas para explicar a provável presença das fases wollastonita. A primeira é verificada próxima a 1000cm^{-1} , a qual geralmente é atribuída a absorção do silicato da fase wollastonita. (MARTÍN *et al.*, 2013). Já, o pico de absorção relativo ao estiramento simétrico, da ligação Si-O-Si da estrutura tetraédrica SiO_4 na fase wollastonita, é observado próximo a 681 cm^{-1} (SUN *et al.*, 2103).

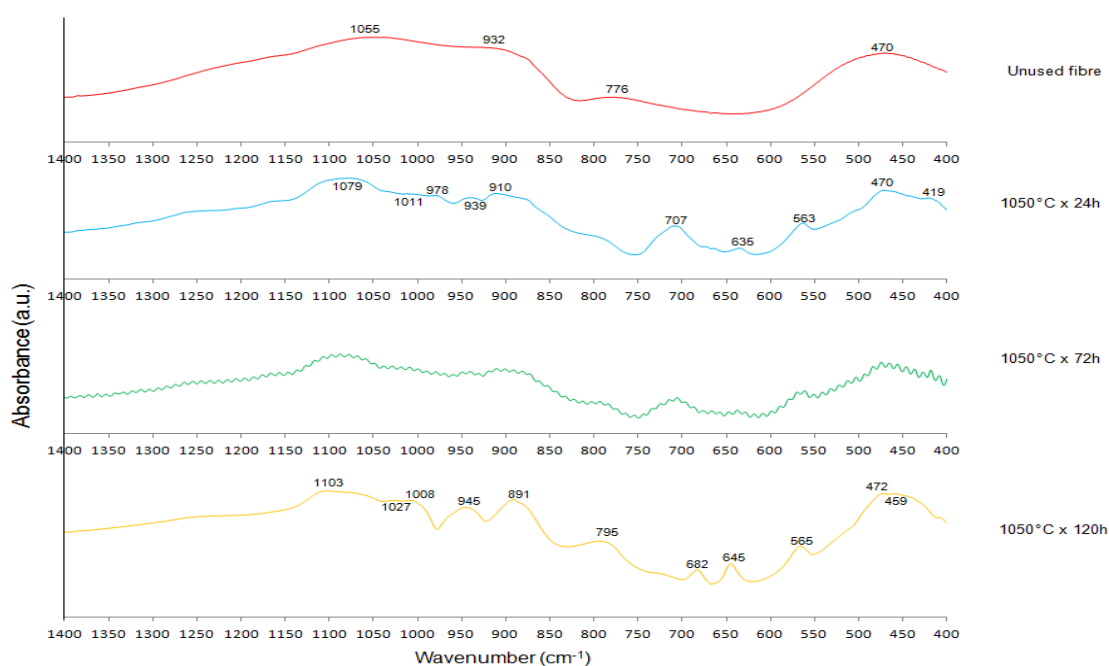


Figura 5.11 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra AES-5.

Na Figura 5.12 está representado o espectro FTIR da amostra da fibra AES-6. As mesmas explicações apresentadas para as amostras da fibra AES-5, em relação as bandas de absorção próximas a 1000 cm^{-1} e 681 cm^{-1} , podem ser utilizadas para identificar a provável presença das fases wollastonita nas amostras da fibra AES-6.

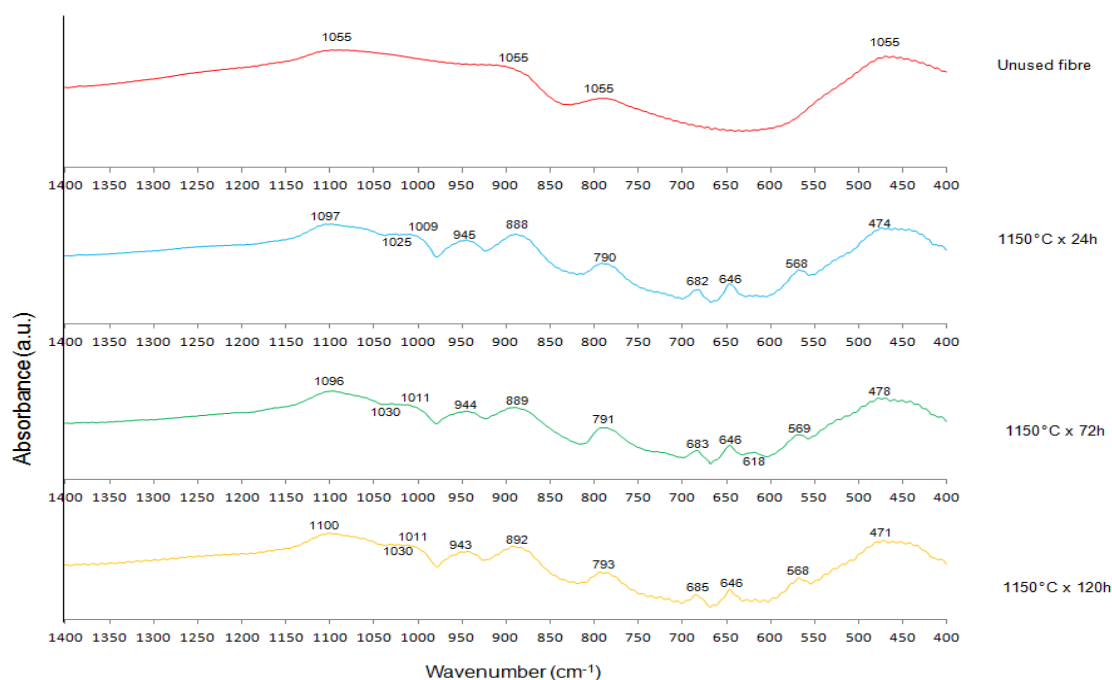


Figura 5.12 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra AES-6.

Na Figura 5.13 e 5.14 estão representados os espectros FTIR das amostras das fibras PCW-10 e PCW-11, respectivamente. Avaliando o espectro do mineral mulita, as seguintes bandas de absorção localizadas próximas a 1175 cm^{-1} , 956 cm^{-1} , 897 cm^{-1} , 822 cm^{-1} , 730 cm^{-1} e 556 cm^{-1} , podem ser provavelmente atribuídas aos modos de vibração das ligações presentes na fase identificada, mulita, das amostras das duas fibras estudadas (OJIMA, 2003). Esta atribuição é válida para os espectros dos produtos tanto como recebidos quanto após tratamento térmico, uma vez que estes são considerados materiais policristalinos.

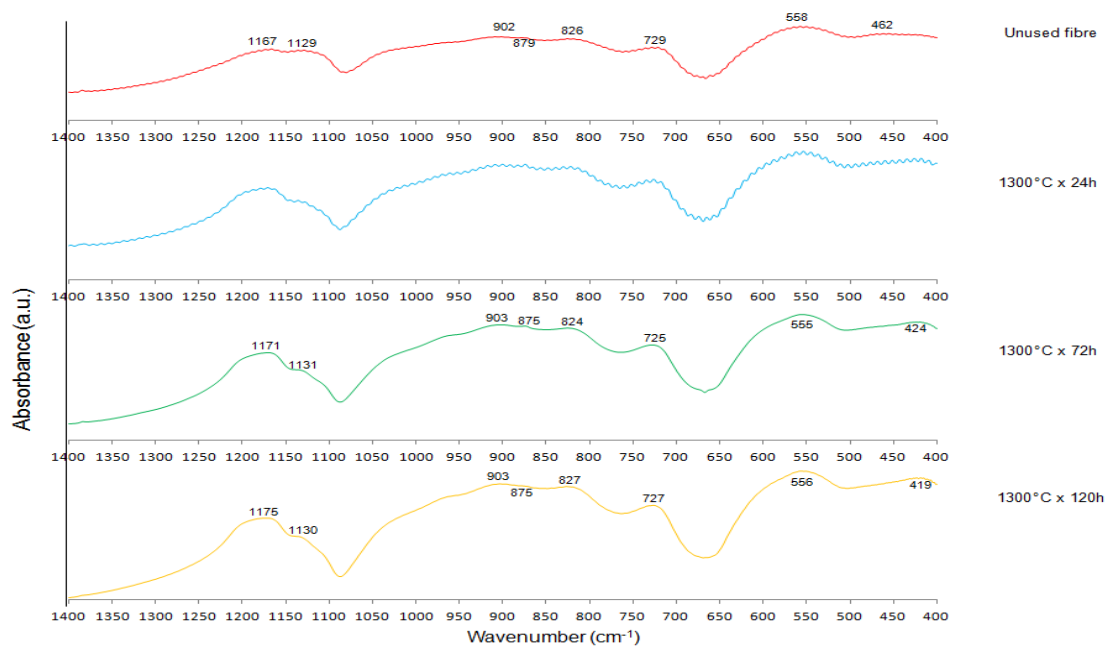


Figura 5.13 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra PCW-10.

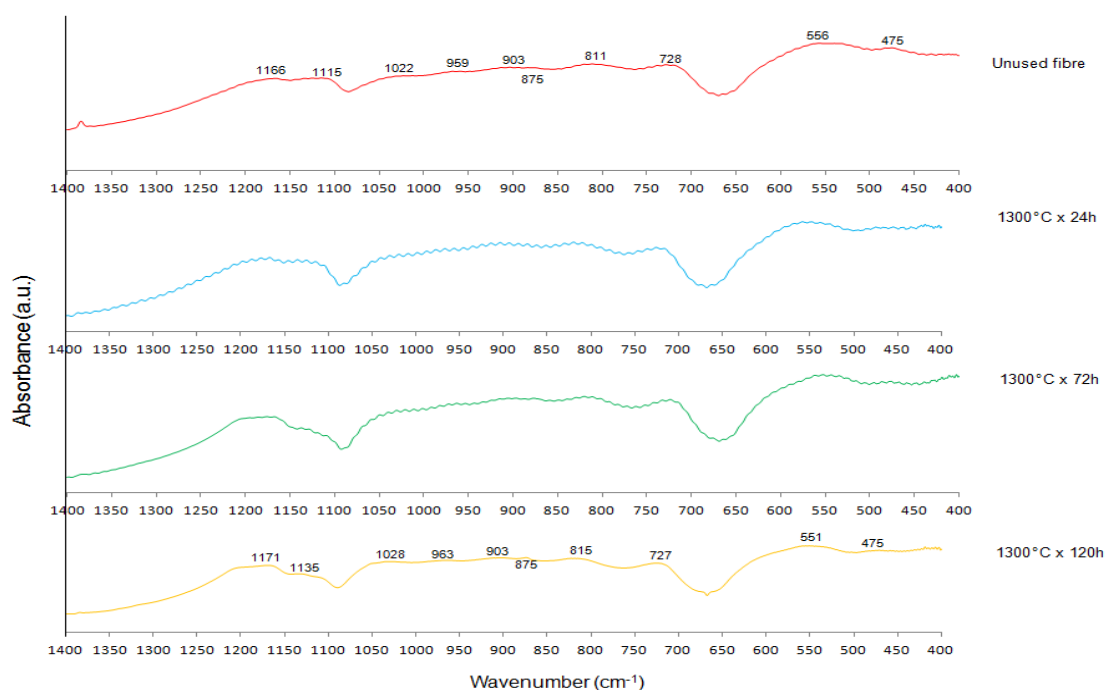


Figura 5.14 – Espectro FTIR da amostra referente à fibra PCW-11.

Após avaliar os resultados dos difratogramas e espectros FTIR, concluiu-se que as amostras ensaiadas apresentaram, provavelmente, as seguintes fases cristalinas identificadas na Tabela V.3. Um ponto em comum entre todas as fibras foi a manutenção das fases cristalinas identificadas, após tratamentos térmicos em tempos distintos. Esta constatação fez com que todos os demais testes fossem conduzidos apenas para as fibras como recebidas e tratadas termicamente por 120h, caso os resultados encontrados apresentassem coerência. Contrariamente, outras temperaturas poderiam ser utilizadas.

Tabela V 3 – Fases cristalinas identificadas nas amostras.

nº	Produto	Categoria	Fases cristalinas (antes do tratamento)	Fases (após tratamento)		
				24 h	72h	120h
3	Kaowool Spun 1400	FCR	Estrutura amorfa		β -cristobalita mulita badeleita óxido de zircônio/óxido de cálcio	
4	Kaowool Spun 1260	FCR	Estrutura amorfa		Mulita	
5	Supermag 1200	AES	Estrutura amorfa		Cristobalita Pseudowollastonita Wollastonita 2M Wollastonita 1A	
6	SW 607 HT	AES	Estrutura amorfa			
10	Altra Mat 72	PCW	Mulita		Mulita	
11	Fmx 16	PCW	Mulita		Mulita	

Ainda no contexto relacionado à avaliação microestrutural, testes foram conduzidos utilizando a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), acoplada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta metodologia abordada foi importante, uma vez que identificados os elementos químicos presentes nas amostras

tratadas por 120 horas, pôde-se correlacioná-los aos difratogramas obtidos, permitindo a inclusão ou exclusão de fases cristalinas.

5.1.1.4 MEV e EDS

Na Figura 5.15 estão representadas as imagens geradas de elétrons secundários através do MEV e os espectros obtidos pelo EDS, das amostras das fibras FCR-3, FCR-4 e AES-5 tratadas a 120h. Os resultados das microanálises das fibras da Figura 5.15 estão mostrados na Tabela V.4.

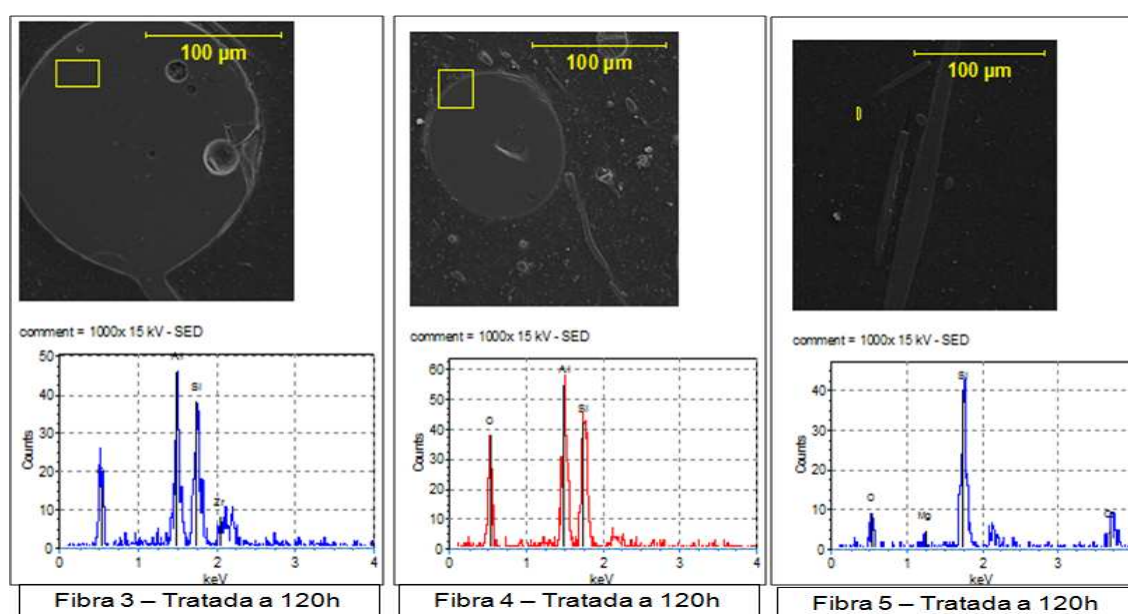


Figura 5.15 – Imagens de elétrons secundários (aumento de 1000x) e dos espectros pontuais de EDS das amostras das fibras FCR-3, FCR-4 e AES-5 tratadas por 120 horas.

Tabela V 4 – Resultados das microanálises nas fibras da Figura 5.15.

Elemento	Fibra FCR-3	Fibra FCR-4	Fibra AES-5
O	X	X	X
Al	X	X	-
Si	X	X	X
Ca	-	-	X
Zr	X	-	-
Mg	-	-	X

Na Figura 5.16 estão representados as imagens geradas de elétrons secundários através do MEV e os espectros obtidos pelo EDS, das amostras das fibras AES-6,

PCW-10 e PCW-11 tratadas a 120h. Os resultados das microanálises das fibras da Figura 5.16 estão mostrados na Tabela V.5.

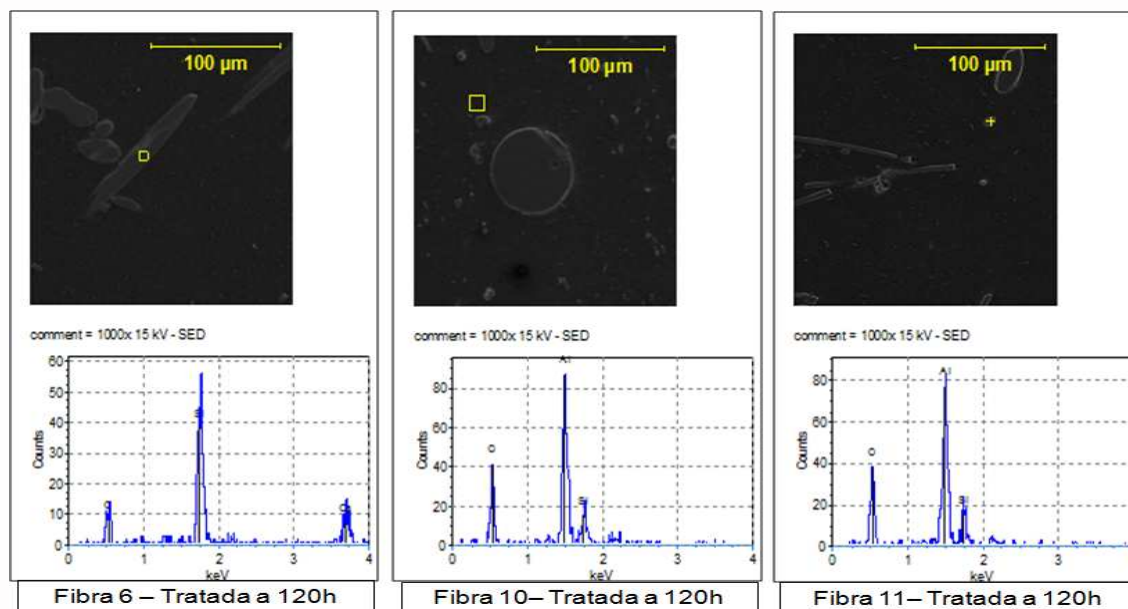


Figura 5.16 – Imagens de elétrons secundários (aumento de 1000x) e dos espectros pontuais de EDS das amostras das fibras AES-6, PCW-10 e PCW-11 tratadas por 120 horas.

Tabela V 5 – Resultados das microanálises nas fibras da Figura 5.16.

Elemento	Fibra AES-6	Fibra PCW-10	Fibra PCW-11
O	X	X	X
Al	-	X	X
Si	X	X	X
Ca	X	-	-
Zr	-	-	-
Mg	-	-	-

Em relação aos resultados das microanálises apresentados na Tabela V.4 e V.5, apenas uma amostra apontou certa divergência em relação às avaliações por DRX e FTIR. Esta diferença está ligada a presença do elemento químico magnésio na fibra AES-5. Segundo TONNESEN e TELLE (2003), considerando uma fibra com características químicas similares a amostra AES-5, após aquecimento a 1000°C e durante 24h, a fase diopsídio ($[\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2]$) foi identificada, porém em baixa concentração. GUALTIERI *et al.*, 2009 também identificaram a fase diopsídio entre 800°C -900°C e após 72 horas de aquecimento. Logo, avaliando os valores das

distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras da fibra AES-5, a fase cristalina diopsídio provavelmente foi gerada. O padrão do banco de dados PDF 2 do ICCD utilizado para a identificação da fase foi o da ficha-número 083-1818.

Assim sendo, após avaliação conjunta das técnicas de FRX, DRX, FTIR e MEV/EDS, as prováveis fases presentes nas amostras das fibras ensaiadas encontram-se representadas na Tabela V.6.

Tabela V 6 – Fases cristalinas presentes nas amostras.

nº	Produto	Categoria	Fases cristalinas (antes do tratamento)	Fases (após tratamento)		
				24 h	72h	120h
3	Kaowool Spun 1400	FCR	Estrutura amorfa	β -cristobalita, mulita, badeleita, óxido de zircônio/óxido de cálcio		
4	Kaowool Spun 1260	FCR	Estrutura amorfa	Mulita		
5	Supermag 1200	AES	Estrutura amorfa	Cristobalita, pseudowollastonita, wollastonita 2M, wollastonita 1A, diopsídio		
6	SW 607 HT	AES	Estrutura amorfa	Cristobalita, pseudowollastonita, wollastonita 2M, wollastonita 1A		
10	Altra Mat 72	PCW	Mulita	Mulita		
11	Fmx 16	PCW	Mulita	Mulita		

Desta forma, como não houve alterações na identificação de novas fases cristalinas presentes em todas as fibras avaliadas, ao longo dos períodos de tratamento térmico iguais a 24h, 72h e 120h, optou-se por trabalhar e comparar os resultados apenas entre os materiais não tratados e tratados após 120h. As outras duas temperaturas poderiam ser utilizadas em caso de inconsistência dos resultados.

5.1.2 Resultados da morfologia das fibras recebidas e tratadas

5.1.2.1 Porosidade aberta e distribuição de poros.

Os valores da porosidade aberta das fibras sem tratamento e tratadas termicamente a 120h estão representados na Tabela V.7. Todas as amostras foram escaneadas em 1500 fatias. Todas as fibras foram padronizadas no formato de um cubo de aproximadamente 10mm de aresta. Os valores médios foram avaliados considerando um intervalo de confiança de 95%.

Tabela V 7 – Valores médios morfológicos da microtomografia de raios X.

nº	Produto	Categoria	Porosidade aberta (%)	
			Sem trat.	120h
3	Kaowool Spun 1400	FCR	92,4±0,8	88,9±0,9
4	Kaowool Spun 1260	FCR	94,6±0,2	92,9±0,2
5	Supermag 1200	AES	94,5±0,3	89,5±0,8
6	SW 607 HT	AES	93,7±0,2	90,5±0,3
10	Altra Mat 72	PCW	97,25±0,05	95,89±0,07
11	Fmx 16	PCW	98,4±0,1	98,1±0,1

De acordo com os resultados apresentados na Tabela V.7, todos os valores de porosidade das amostras como recebidas são superiores a 90%, validando o número apresentado na literatura (SUPERWOOL TECHNICAL MANUAL, 2011). Outra constatação é que para as fibras identificadas como vítreas (FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6), iniciado o processo de recristalização (formação de fases cristalinas) de sua microestrutura, as amostras tendem a se retraírem volumetricamente, reduzindo a fração de espaços vazios e consequentemente, tendo os valores de suas densidades aparentes incrementadas (ZHAO *et al.*, 2011). Cabe ressaltar que, para fibras similares as FCR-3, o processo de recristalização inicia-se próximo a 1250°C (TONNESEN e TELLE, 2003). Já para fibras similares as AES-5, essa etapa ocorre próxima a 900°C (GUALTIERI *et al.*, 2009).

Já para as amostras consideradas policristalinas (PCW-10 e PCW-11) não faz sentido falar sobre processo de recristalização, uma vez que estas fibras possuem uma estrutura atômica regular e repetitiva (SCHACKELFORD, 2008). Portanto, considerando a temperatura (1300°C) em que estas amostras foram tratadas, praticamente não há retração volumétrica e consequentemente, não há alterações nos valores da porosidade, conforme pode ser observado na Tabela V.7.

5.1.2.2 Quantidade de *shot*

Na Tabela V.8 estão representados os percentuais de material não fibralizado, **shot**, das amostras das fibras como recebidas. A quantidade de shot para as três categorias de produtos estudados podem variar de acordo com: FCR entre 20 e 45% (TIMA, 1993), AES entre 35 e 40% (ECFIA & RCFC, 2001) e PCW a base de mulita podem alcançar valores próximos a 5% (NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 1988). Em todas as referências citadas, a peneira utilizada tinha uma abertura igual a 60µm. Vale ressaltar que a metodologia abordada neste trabalho, utilizou uma peneira com abertura de 45µm (procedimento do grupo Morgan Thermal Ceramics). Este fato pode explicar a divergência no percentual encontrado para a amostra da fibra AES-6.

Tabela V 8 – Percentual de **shot** nas amostras das fibras como recebidas.

nº	Produto	Categoria	Qtde média de <i>shot</i> (% em massa)	Desvio padrão (%)
3	Kaowool Spun 1400	FCR	44,4	0,3
4	Kaowool Spun 1260	FCR	42,0	1,5
5	Supermag 1200	AES	39,0	1,0
6	SW 607 HT	AES	45,0	2,5
10	Altra Mat 72	PCW	7,9	0,5
11	Fmx 16	PCW	6,0	0,2

Cabe ressaltar que não foram determinados os percentuais em massa de **shot** após tratamento térmico, pois a termodinâmica do processo de transformação das matérias-primas em material fibralizado (fibras) ou não fibralizado (**shot**) é influenciada apenas na etapa inicial de fabricação dos produtos (HORIE, 1987).

5.1.2.3 Distribuição do diâmetro médio das fibras/shot

Na Figura 5.17 e Figura 5.18 estão representadas as distribuições dos diâmetros médios das fibras e do **shot**, respectivamente, das amostras FCR-3, FCR-4, AES-5, AES-6, PCW-10 e PCW11.

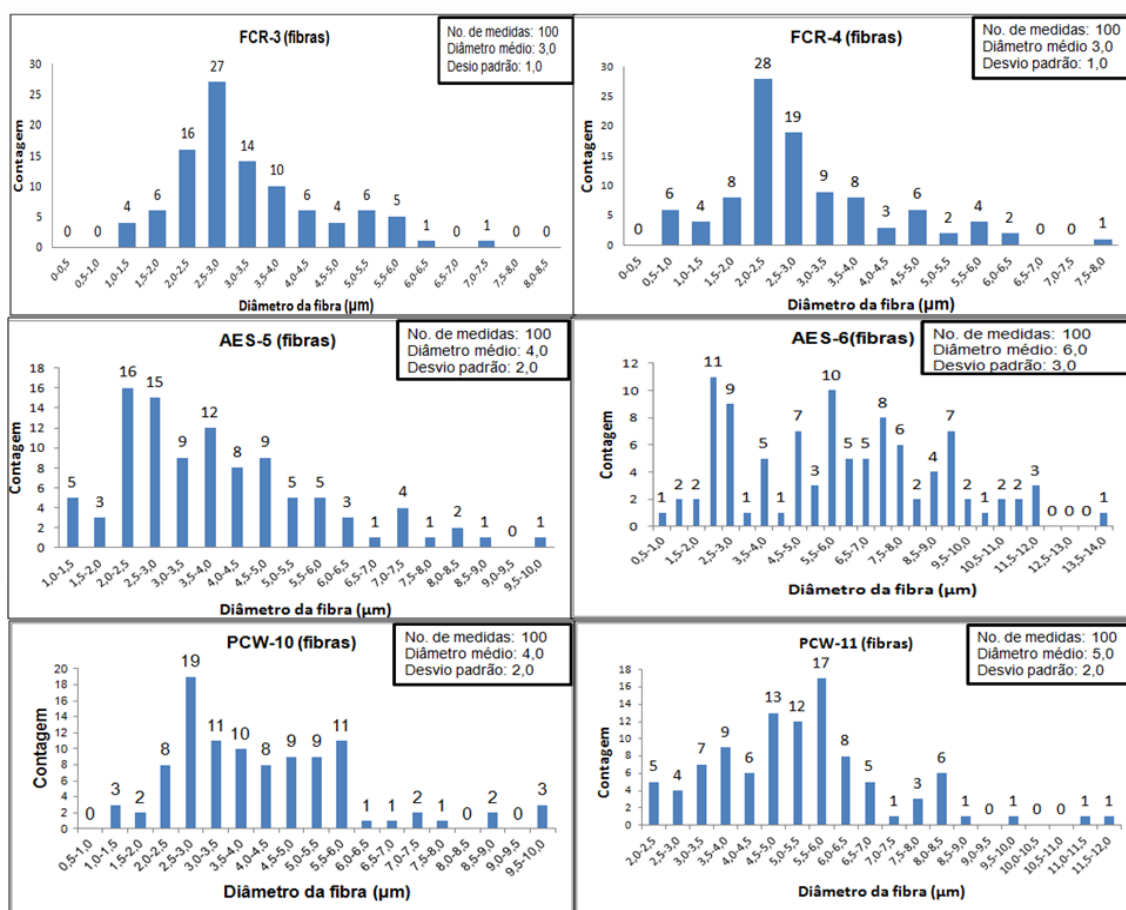


Figura 5.17 — Distribuição dos diâmetros médios das fibras das amostras.

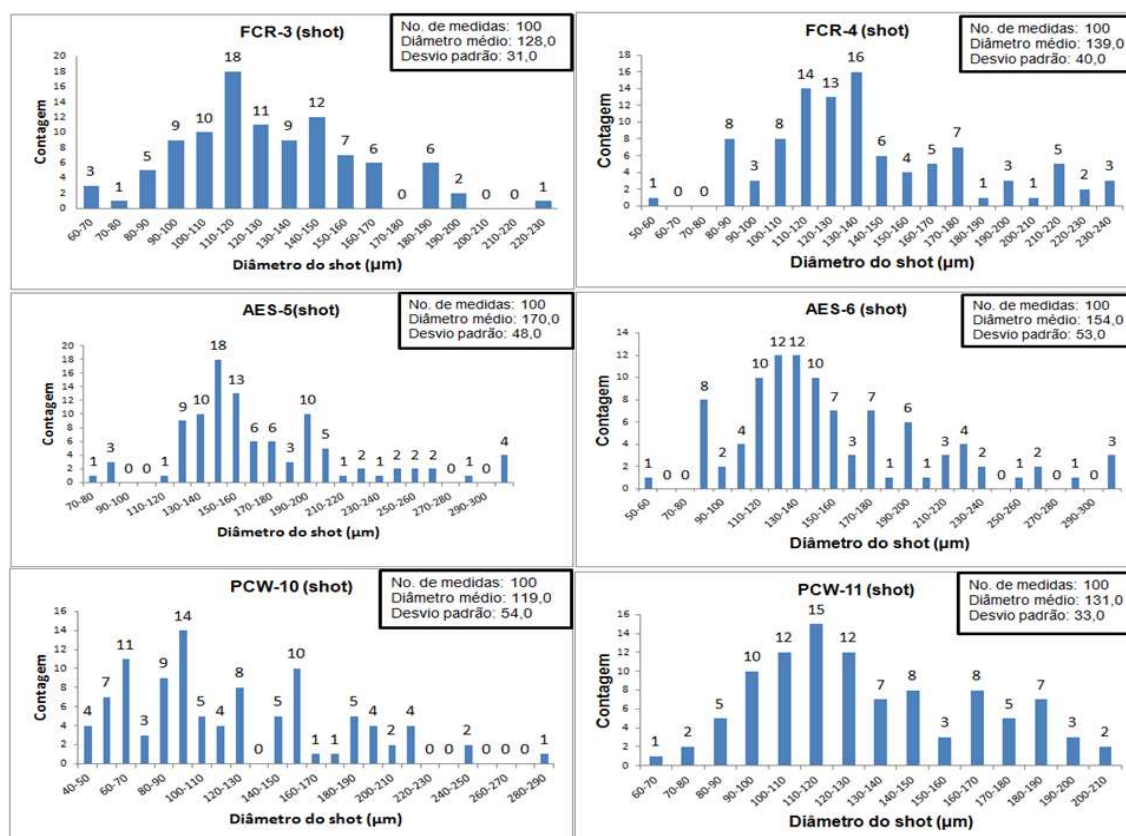


Figura 5.18 – Distribuição dos diâmetros médios do **shot** das amostras.

Os valores mensurados para o diâmetro médio das fibras ($\varnothing_{\text{fibra}}$) foram comparados aos resultados apresentados nas fichas de dados técnicos (FDT) dos produtos e com outras pesquisas (INRS, 2011). Todos estes dados estão representados na Tabela V.9. Em relação aos valores dos diâmetros médios do **shot** ($\varnothing_{\text{shot}}$), estes também se encontram na Tabela V.9. Constata-se que apenas o valor do $\varnothing_{\text{fibra}}$ registrado para a fibra 6, demonstrou-se estar fora da faixa quando correlacionado a outras pesquisas. Tabela V 9 – Comparação entre os diâmetros médios da fibra e do **shot** das amostras.

nº	Categoria	Produto	$\varnothing_{\text{fibra}}$ médio (μm) FDT	$\varnothing_{\text{fibra}}$ médio (μm) INRS	$\varnothing_{\text{fibra}}$ médio (μm) Medido	$\varnothing_{\text{shot}}$ médio (μm) Medido
3	FCR	Kaowool Spun 1400	2,8	1-3	3,0	128,0
4	FCR	Kaowool Spun 1260	2,5	1-3	3,0	139,0
5	AES	Supermag 1200	3,0	2-4	4,0	170,0
6	AES	SW 607 HT	3,6	2-4	6,0	154,0
10	PCW	Altra Mat 72	2-4	3-6	4,0	119,0
11	PCW	Fmx 16	2-3,5	3-6	5,0	131,0

5.1.3 Resultados das propriedades das fibras recebidas e tratadas

5.1.3.1 Densidade aparente

Na Tabela V.10 estão representados os valores das densidades médias das amostras das fibras como recebidas e tratadas termicamente durante 24h. Como os resultados após o tratamento térmico de 120h apresentaram inconsistência, optou-se por trabalhar com o menor tempo. Observa-se que para as fibras identificadas como vítreas (FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6), iniciado o processo de recristalização (formação de fases cristalinas) de sua microestrutura, as amostras tendem a se retraírem volumetricamente, e consequentemente, sofrem um aumento nos valores de suas densidades aparentes (ZHAO *et al.*, 2011). Já para as fibras policristalinas os valores praticamente permanecem inalterados. Vale ressaltar que as medições antes e após o tratamento térmico foram realizadas nas mesmas amostras, objetivando reduzir as incertezas e variações decorrentes do processo de amostragem.

Tabela V 10 – Densidade aparente das fibras antes e após tratamento térmico de 24h.

nº	Produto	Categoria	FDT	Sem tratamento		Tratada a 24h	
			Densidade (kg/m ³)	Densidade (kg/m ³)	Desvio padrão (kg/m ³)	Densidade (kg/m ³)	Desvio padrão (kg/m ³)
3	Kaowool Spun 1400	FCR	128,0	112,0	4,0	129,0	8,0
4	Kaowool Spun 1260	FCR	128,0	125,0	5,0	145,0	7,0
5	Supermag 1200	AES	128,0	133,0	3,0	153,0	10,0
6	SW 607 HT	AES	128,0	145,0	2,0	152,0	2,0
10	Altra Mat 72	PCW	100,0	104,0	1,0	106,0	3,0
11	Fmx 16	PCW	128,0	128,0	2,0	127,0	5,0

5.1.3.2 Resistência à tração

Na Tabela V.11 estão representados os valores médios das resistências mecânicas a tração das amostras das fibras como recebidas e tratadas termicamente durante 24h. Como os resultados após o tratamento térmico de 120h apresentaram inconsistência, optou-se por trabalhar com o menor tempo. Os valores médios para as fibras não cristalinas estão acima do limite mínimo exigido em norma (ASTM C892, 1993). Para

as fibras não cristalinas, pelo próprio processo de recristalização, estas se tornam mais quebradiças, corroborando com os resultados apresentados na Tabela V.11. Já para as fibras policristalinas, este fenômeno não ocorre, logo, os valores das resistências mecânicas tendem a se manter constantes.

Tabela V 11 – Resistência à tração antes e após tratamento térmico de 24h.

nº	Produto	Categoria	Temperatura de trat. (°C)	Valor médio da resistência à tração (kPa)			
				Como recebida		Tratada a 24 horas	
				Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
3	Kaowool Spun 1400	FCR	1250	34,0	7,0	11,0	5,0
4	Kaowool Spun 1260	FCR	1100	91,0	12,0	48,0	6,0
5	Supermag 1200	AES	1050	31,0	4,0	13,0	2,0
6	SW 607 HT	AES	1150	35,0	5,0	13,0	5,0
10	Altra Mat 72	PCW	1300	27,0	2,0	28,0	5,0
11	Fmx 16	PCW	1300	43,0	3,0	40,0	1,0

5.1.3.3 Condutividade térmica

Na Figura 5.19, Figura 5.20, Figura 5.21, Figura 5.22 estão representados os valores das condutividades térmicas das amostras FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6, como recebidas e tratadas a 24 horas. Também foram inseridos os resultados retirados das fichas técnicas dos produtos. Para a Figura 5.23 e Figura 5.24, referentes às amostras PCW-10 e PCW-11, foram inseridas apenas as informações de ficha técnica e das fibras tratadas a 24 horas. Esta decisão foi adotada, uma vez que não houve variações morfológicas e microestruturais que justificassem a realização do experimento para a fibra como recebida.

As diferenças entre os valores de ficha técnica e dos valores apresentados em todas as seis figuras podem estar relacionadas às incertezas das medições diretas (termopares) e indiretas (densidades aparentes) e ao próprio padrão utilizado nesta tese (ASTM C 177,1997) em relação às normas adotadas pelos fabricantes (para a

fibra PCW-10 a referência foi DIN EM 993-14). WULF (2005) relatou em seus experimentos de condutividade térmica em fibras isolantes refratárias, diferenças superiores a 30% entre padrões utilizando o método do fio quente e do calorímetro, além das influências dos valores de densidade e da própria orientação das fibras.

Em relação aos materiais não cristalinos (fibras FCR-3, FCR-4, AES-5 e AES-6), observa-se um comportamento em comum quando comparados os valores de condutividade térmica das fibras sem tratamento e tratadas termicamente a 24 horas. Este incremento no valor do coeficiente global de transferência de energia térmica nas amostras ensaiadas está relacionado aos seguintes fatores:

- Processo de recristalização das fibras, pois a estrutura atômica organizada e de longo alcance contribui para uma menor atenuação dos fônons e consequentemente maior valor de condutividade térmica, quando comparada a estrutura desordenada dos materiais não cristalinos (KINGERY et al., 1975);
- Redução na porosidade total após tratamento térmico, em detrimento do processo de recristalização. Como a fração de vazios é a fase dominante no processo de atenuação da radiação térmica a altas temperaturas, uma redução no seu valor contribui para o aumento do valor da condutividade térmica global.

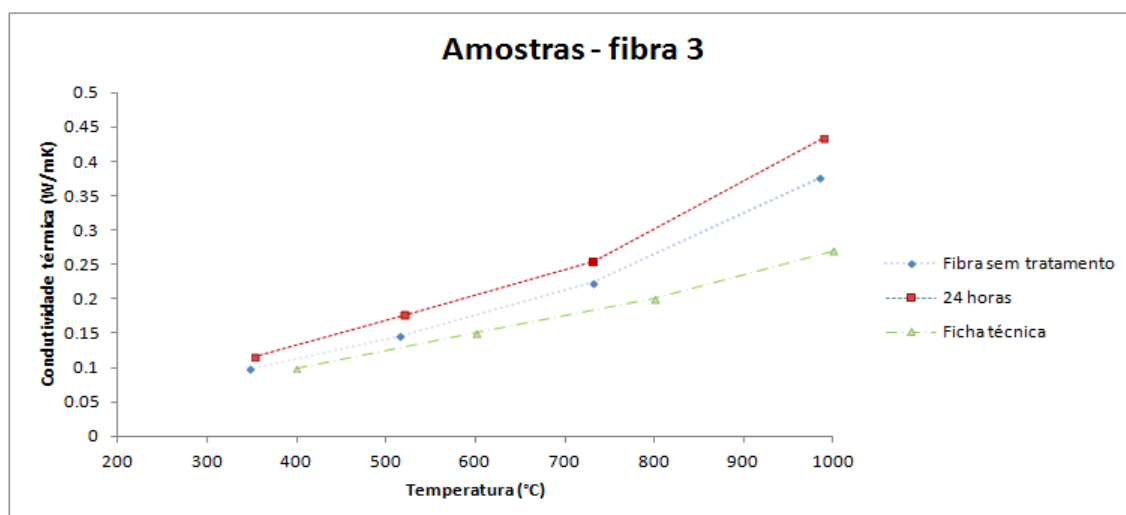


Figura 5.19 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra FCR-3.

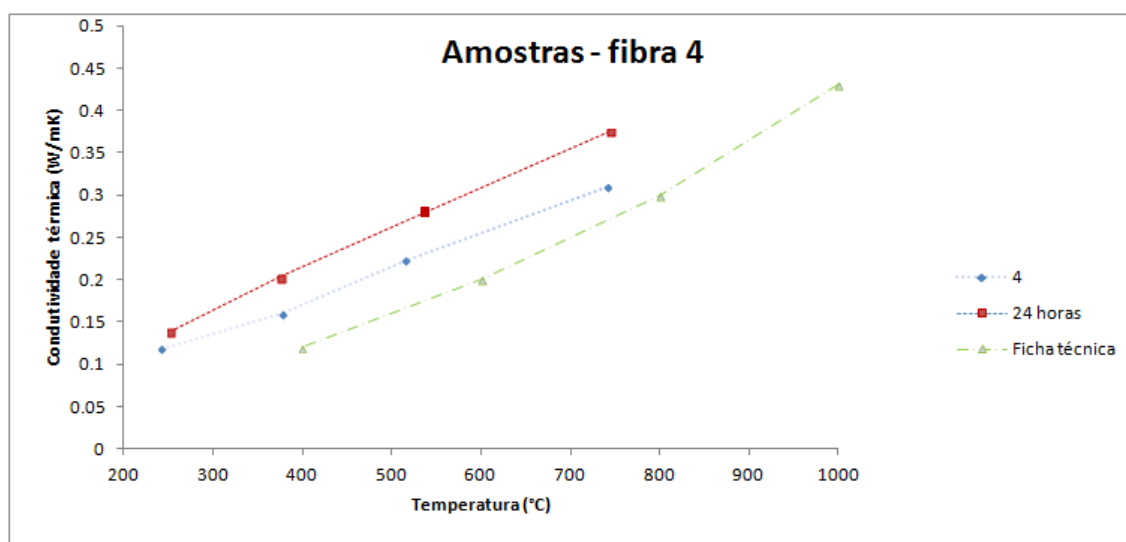


Figura 5.20 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra FCR-4.

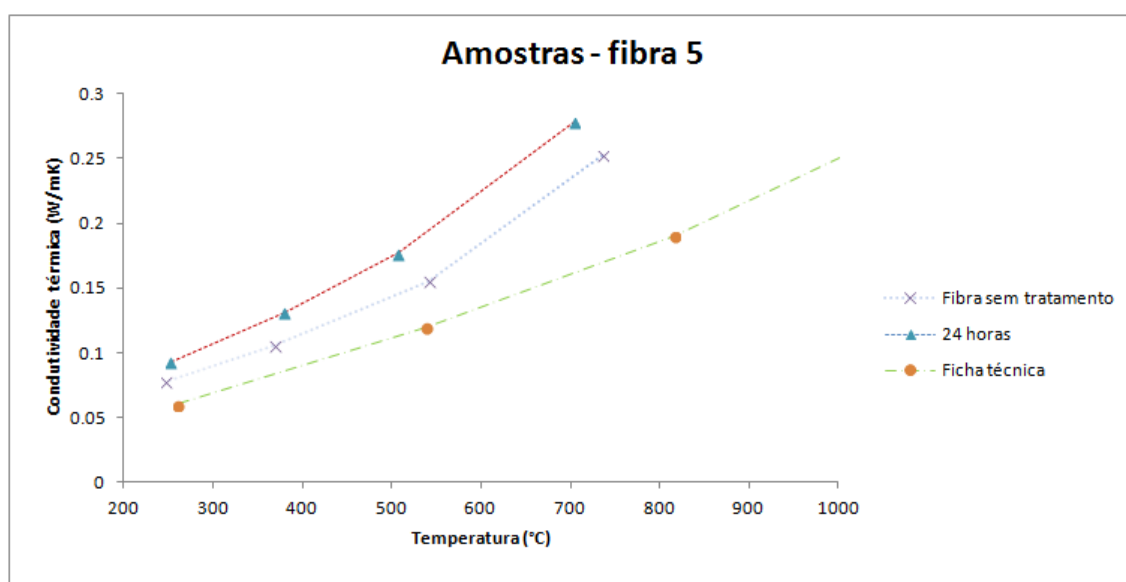


Figura 5.21 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra AES-5.

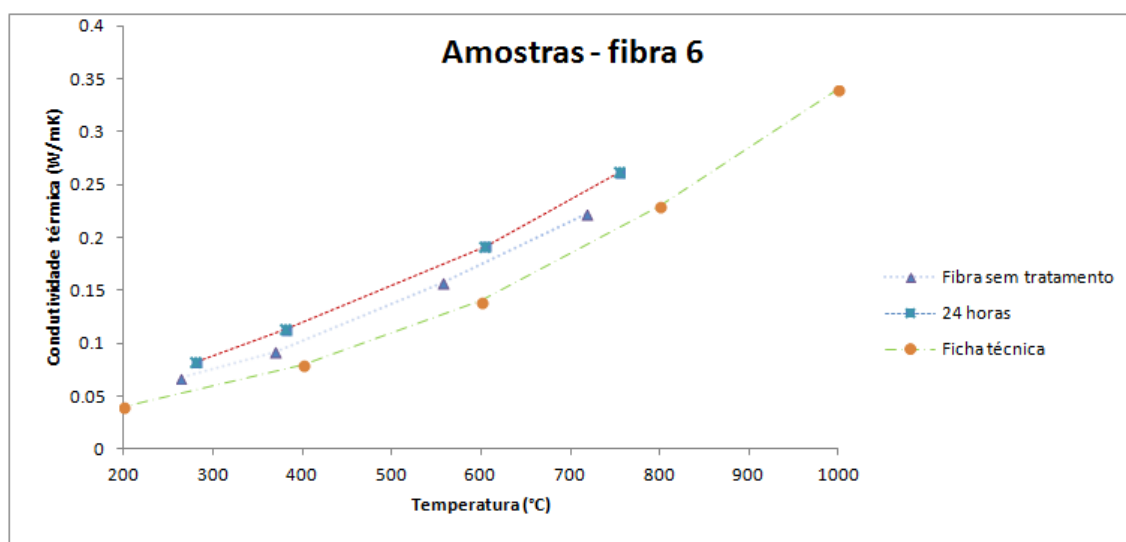


Figura 5.22 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra AES-6.

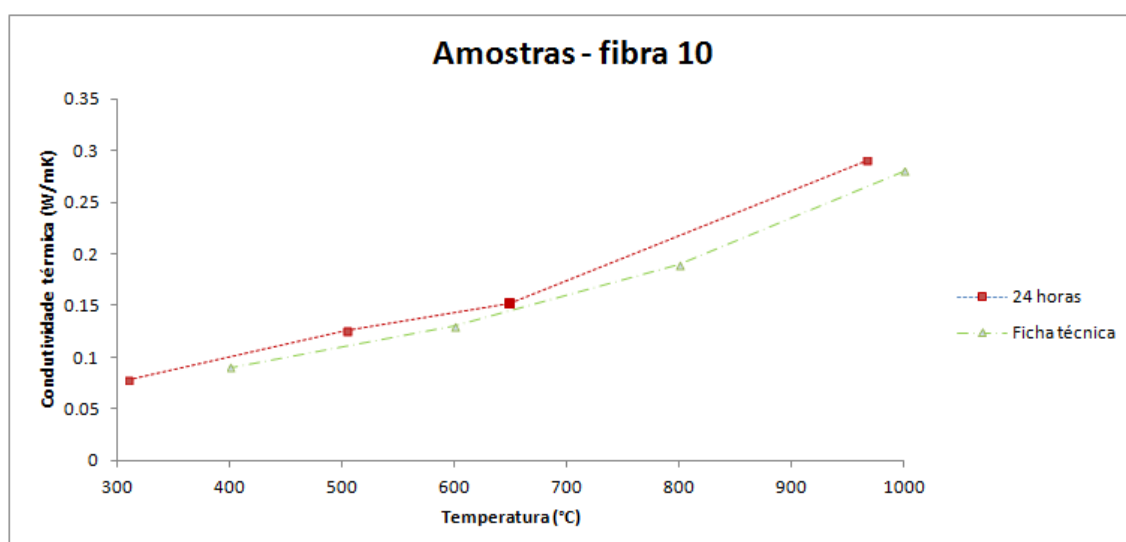


Figura 5.23 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra PCW-10.

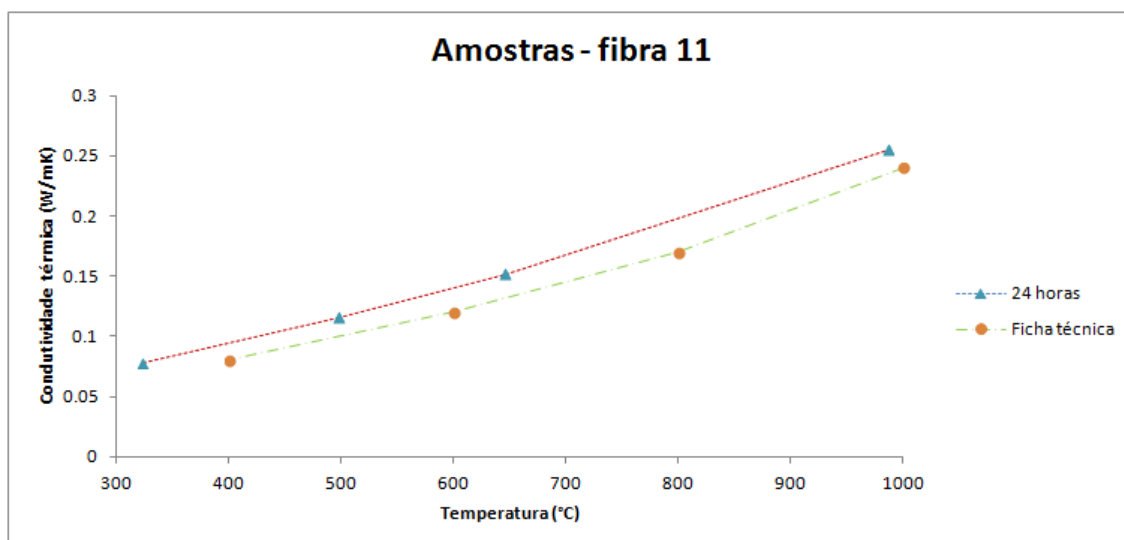


Figura 5.24 – Valores da condutividade térmica da amostra da fibra PCW-11.

5.1.4 Discussão conjunta dos resultados de microestrutura, morfologia e propriedades.

Em relação ao aspecto térmico, a distribuição dos diâmetros médios das fibras das amostras ensaiadas está dentro da faixa dos espectros do infravermelho próximo ($\lambda=0,78\mu\text{m}-2,5\mu\text{m}$) e do infravermelho médio ($\lambda=2,5\mu\text{m}-5,0\mu\text{m}$). Este fato faz com que a fração sólida atenuar de forma efetiva a radiação térmica. Em contrapartida os materiais ditos não fibralizados, **shot**, contribuem negativamente no espalhamento dos fótons, uma vez que a distribuição de seus diâmetros está bem acima das faixas de comprimentos de ondas supracitadas. Desta forma, para as fibras policristalinas, por serem fabricadas por um processo mais bem controlado, este fator negativo apresenta baixo impacto no resultado da condutividade térmica global. Observando a porosidade de todas as fibras, estas apresentaram valores superiores a 90%, conforme literatura (SUPERWOOL TECHNICAL MANUAL), sendo que para os materiais cristalinos esta foi aproximadamente igual a 98% e para os não cristalinos o valor ficou próximo a 94%. Este percentual de fração de vazios torna os produtos cristalinos mais eficazes termicamente quando comparados aos últimos, principalmente para $T>600^{\circ}\text{C}$.

Avaliando o aspecto ligado à resistência mecânica, para as fibras não cristalinas, o teor em **shot** das amostras ensaiadas ficou próximo a 40%. Como este fator não contribui para o entrelaçamento entre as frações sólidas, pode-se concluir que as resistências mecânicas estariam próximas aos valores de outras fibras que apresentassem densidades aparentes próximas a 60% do valor nominal de ficha

técnica, não contabilizando a presença do **shot**. Exemplificando, caso o material tenha uma densidade aparente de 128kg/m^3 , a sua tração será compatível a de um material de densidade aparente igual a $128 \cdot (1 - 0,4) = 76,8\text{kg/m}^3$, caso este fosse isento de **shot**. Além deste ponto, o próprio processo de recristalização corrobora para a fragilização das fibras. Já para os produtos cristalinos, o baixo teor de **shot** e a ausência de mudança de fase, tornam estes produtos bastante estáveis a altas temperaturas, sem sofrerem alterações nos valores de suas resistências mecânicas.

Cabe enfatizar, como uma avaliação final, que este método de avaliação da influência da microestrutura nas propriedades após a exposição aos fatores temperatura e tempo, está diretamente ligado aos aspectos econômico e ambiental. Este fato pode ser explicado devido à redução parcial do poder de isolamento das fibras não cristalinas, gerando uma maior perda de energia (combustível fóssil: gás natural) através do revestimento e consequentemente, incrementando a quantidade de CO_2 que será emitida ao meio ambiente.

5.2 Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C

5.2.1 Resultados - Análise química – FRX

Primeiramente foram feitas as análises químicas semiquantitativas da amostra da fibra AES-5 conforme recebida, de acordo com o método de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os resultados apresentados na Tabela V.12 estão em concordância com a ficha técnica do material e normas europeias (prEN 1094-1,2008; TRGS 619, 2007).

Tabela V 12 – Análise química da amostra da fibra 5 como recebida

Percentual em massa (%)		
Oxidos	Composição química	Incerteza das medições
SiO ₂	65,9	± 0,3
CaO	27,8	± 0,06
MgO	5,50	± 0,11
SO ₃	0,21	± 0,02
Al ₂ O ₃	0,19	± 0,01
Fe ₂ O ₃	0,10	± 0,01
Na ₂ O	0,04	± 0,01
TiO ₂	0,02	± 0,01
K ₂ O	0,02	± 0,01
SrO, ZrO ₂ , MnO, P ₂ O ₅ , BaO		traço

5.2.2 Resultados – Tratamento térmico da fibra a 1050°C e 120 horas

Na Figura 5.25 está representada a curva utilizada na realização do tratamento térmico da amostra da fibra AES-5. Todo material (dimensão nominal da manta 7620mm x 610mm x 13mm) foi aquecido conforme tempo e temperatura predefinidos. O valor ajustado da temperatura, 1050°C, permaneceu praticamente inalterado durante todo o período de 120 horas. O equipamento utilizado no tratamento e a posição da manta estão representados na Figura 5.26. Optou-se por utilizar uma espessura de 13mm para aumentar a probabilidade de formação de fases cristalinas em todo o volume do material estudado. As disposições da manta e das resistências elétricas no forno também corroboraram para a eficácia deste aspecto.

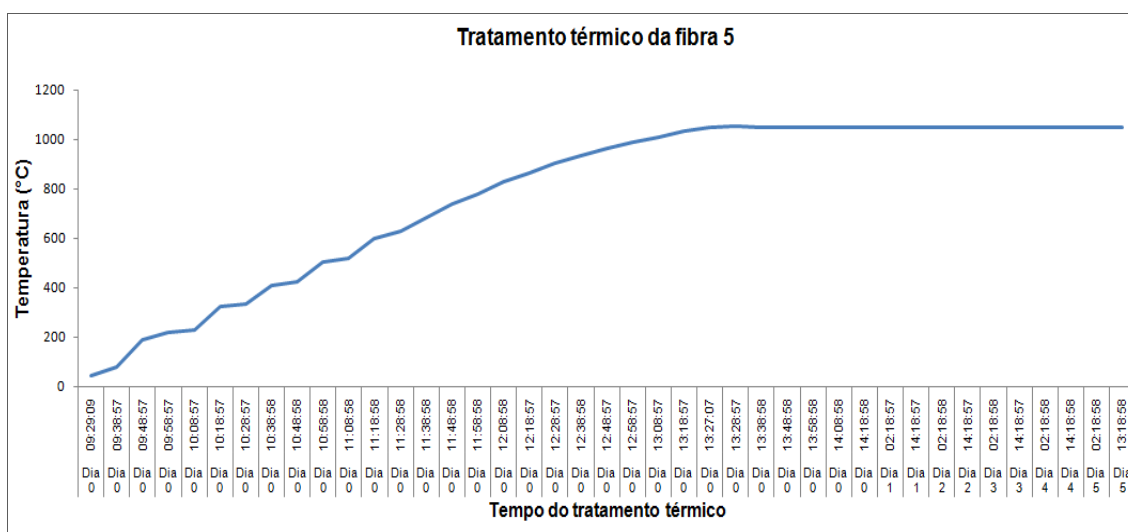


Figura 5.25 – Curva de 120 horas a 1050°C para a amostra da fibra AES-5.

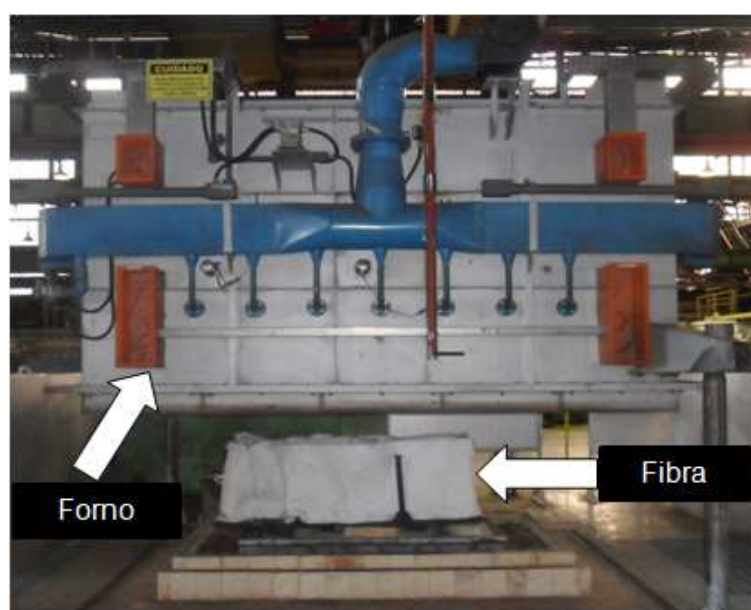


Figura 5.26 – Forno utilizado no aquecimento da amostra da fibra AES-5.

5.2.3 Resultados – Fases cristalinas – DRX

Os resultados representados na tabela V.13 estão discutidos na seção 5.1.1. Em relação às prováveis fases cristalinas geradas e identificadas na amostra avaliada, uma delas merece uma maior atenção: a cristobalita. Esta fase polimórfica da sílica cristalina apresenta uma preocupação em potencial, uma vez que há evidências comprovadas do seu risco ocupacional em animais (estudos experimentais em ratos) e na espécie humana (IARC, 1987). Além deste ponto, o próprio aspecto relacionado à

cristalinidade também é muito importante, uma vez que este parâmetro pode afetar a durabilidade das fibras no tecido alvo (IARC, 1996).

Tabela V 13 – Prováveis fases cristalinas identificadas na amostra da fibra AES-5.

n°	Produto	Categoria	Fases cristalinas a 1050°C e 120h
5	Supermag 1200	AES	Cristobalita, pseudowollastonita, wollastonita 2M, wollastonita 1A, diopsídio.

5.2.4 Resultados – Caracterização das frações das fibras – MEV

Os resultados apresentados na Tabela V.14 foram utilizados para validar uma das premissas básicas do protocolo, que trata da escolha das frações das fibras para o processo de instilação intratraqueal (ECB/TM/27 rev. 7, 1999). Esta diretriz diz que, pelo menos, 20% das fibras consideradas respiráveis pela OMS, deveriam ter comprimento superior a 20µm. O percentual médio registrado foi igual a 18,76%. Mesmo que o número encontrado esteja abaixo do sugerido, este ponto não desqualifica o estudo, uma vez que estas recomendações foram definidas para o processo de inalação, no qual as fibras com as maiores dimensões apresentam uma maior probabilidade de serem retidas nas vias respiratórias superiores. Para esta pesquisa propriamente dita, as fibras não passam por esta região, uma vez que são instiladas diretamente na traqueia. Além disto, variações desta grandeza são aceitas pelo protocolo adotado.

Tabela V 14 – Concentrações das fibras em suspensão (10⁶/1,2ml).

Parâmetros	Amostras das fibras em suspensão				
	Dia 0	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Média
No. de fibras contadas	414	411	411	410	412
Todas as frações de fibras [10 ⁶ /1,2ml]	64.8	55.2	57.0	60.6	59.4
Fibras consideradas respiráveis pela OMS [10 ⁶ /1,2ml]	36.3	32.9	37.4	42.1	37.2
Fibras (L<5µm) [10 ⁶ /1,2ml]	28.5	22.3	19.6	18.5	22.2
Fibras (5<L<20µm) [10 ⁶ /1,2ml]	29.6	27.4	29.8	33.9	30.2
Fibras (L>20µm) [10 ⁶ /1,2ml]	6.65	5.47	7.61	8.20	6.98
Comprimento total das fibras [m/1,2ml]	602.4	523.5	599.1	652.7	594.4
N° de partículas contadas	108	107	141	106	116
Partículas [10 ⁶ /1,2ml]	263.2	259.4	341.4	257.0	280.2

5.2.5 Resultados – Processo de instilação intratraqueal

Os resultados apresentados na Figura 5.27 e Figura 5.28 foram utilizados para verificar o atendimento das premissas básicas, em relação às frações de fibras utilizadas durante a etapa de instilação, ao longo de quatro dias consecutivos. Primeiramente, todas as fibras guardaram a razão $L/D \geq 3\mu\text{m}$. Segundo, 50% das fibras com comprimento superior a $20\mu\text{m}$ apresentaram um diâmetro médio geométrico (DMG) igual a $0,72\mu\text{m}$ e 95% apresentaram um $DMG \leq 1,70\mu\text{m}$. Terceiro, 14% das fibras consideradas respiráveis pela OMS, possuem comprimento $> 20\mu\text{m}$. Mesmo que o valor encontrado esteja abaixo do valor sugerido de 20%, este ponto não desqualifica a pesquisa, uma vez que esta recomendação foi definida pelo protocolo, para o método de inalação, no qual as fibras de maiores dimensões apresentam uma maior probabilidade de serem retidas nas vias respiratórias superiores. Para este estudo em questão, as fibras não passam por esta região, uma vez que são instiladas diretamente na traqueia (ECB/TM/27 rev. 7, 1999).

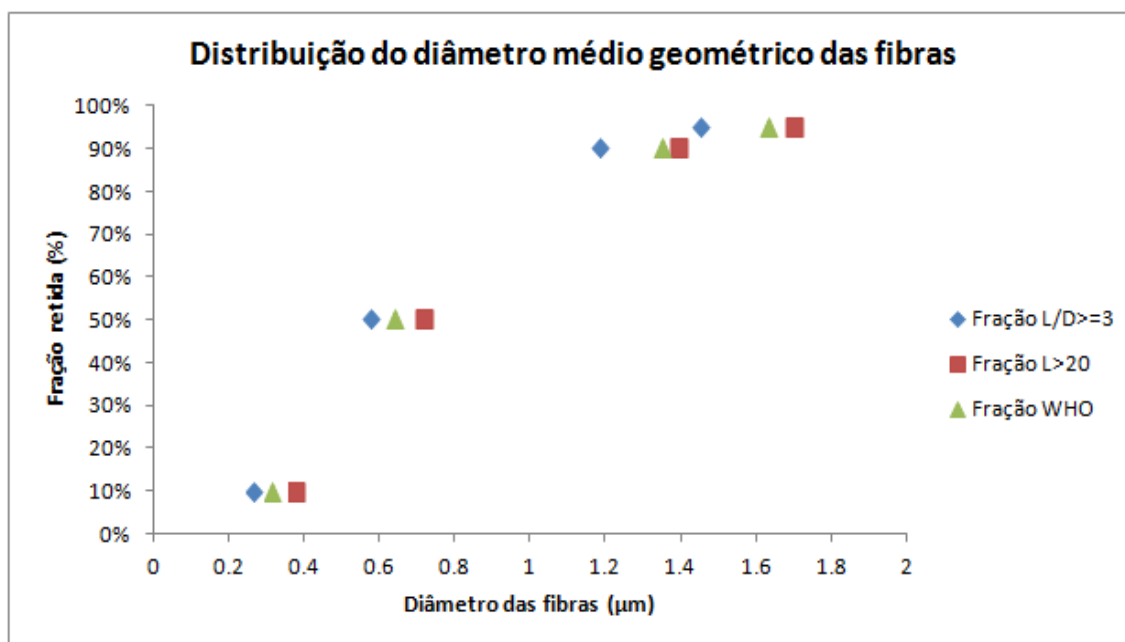


Figura 5.27 – Distribuição do diâmetro médio geométrico das frações das fibras.

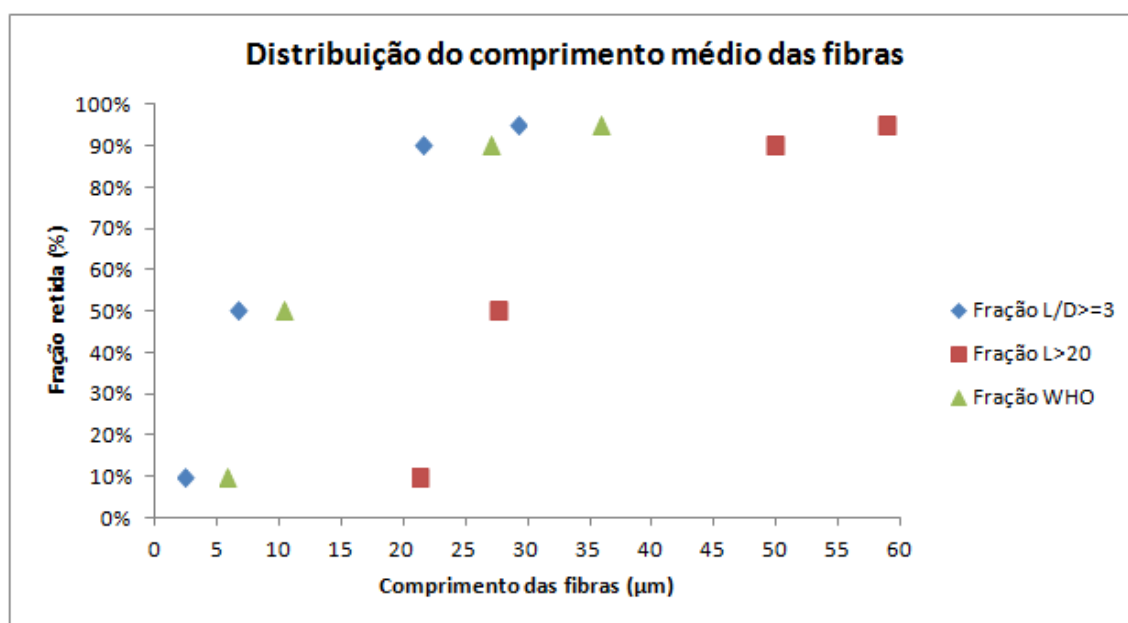


Figura 5.28 – Distribuição do comprimento médio das frações das fibras.

Os resultados da Figura 5.29 e Figura 5.30 representam os valores médios do diâmetro geométrico e do comprimento das frações das fibras e foram avaliados considerando um intervalo de confiança de 95%. O valor do DMG da fração $L > 20 \mu\text{m}$ é de $0,72 \mu\text{m} \pm 0,32$ e o valor do comprimento médio da fração dita como respirável (WHO) é de $14,06 \mu\text{m} \pm 1,20$. Estes pontos demonstram que 95% dos intervalos dos dados amostrais devem conter os verdadeiros valores das médias populacionais.

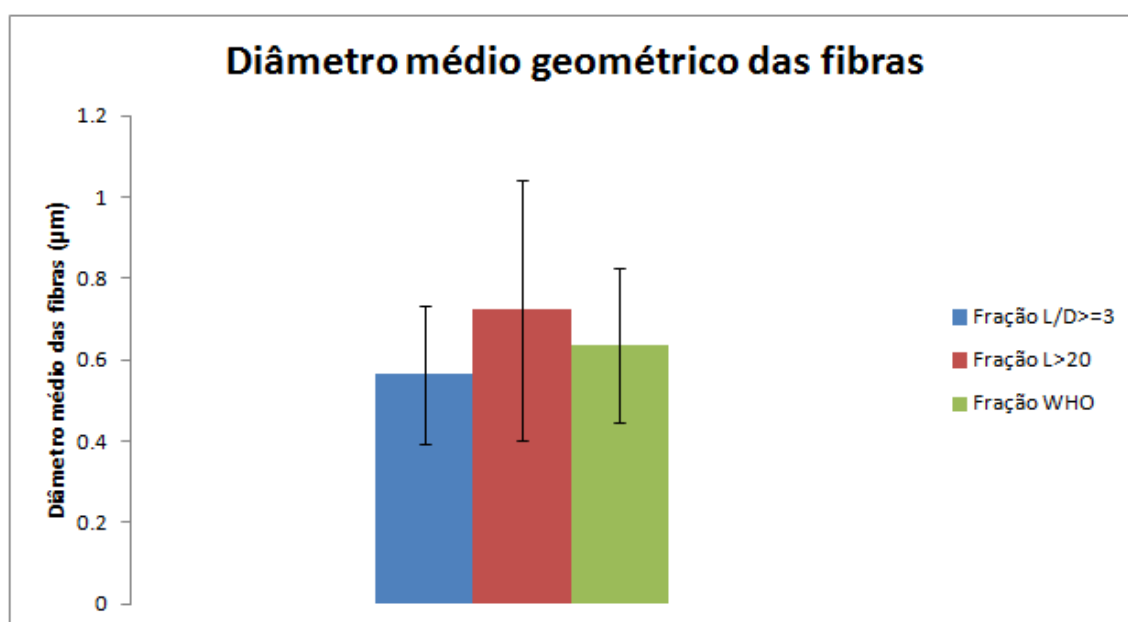


Figura 5.29 – Diâmetro médio geométrico das frações das fibras.

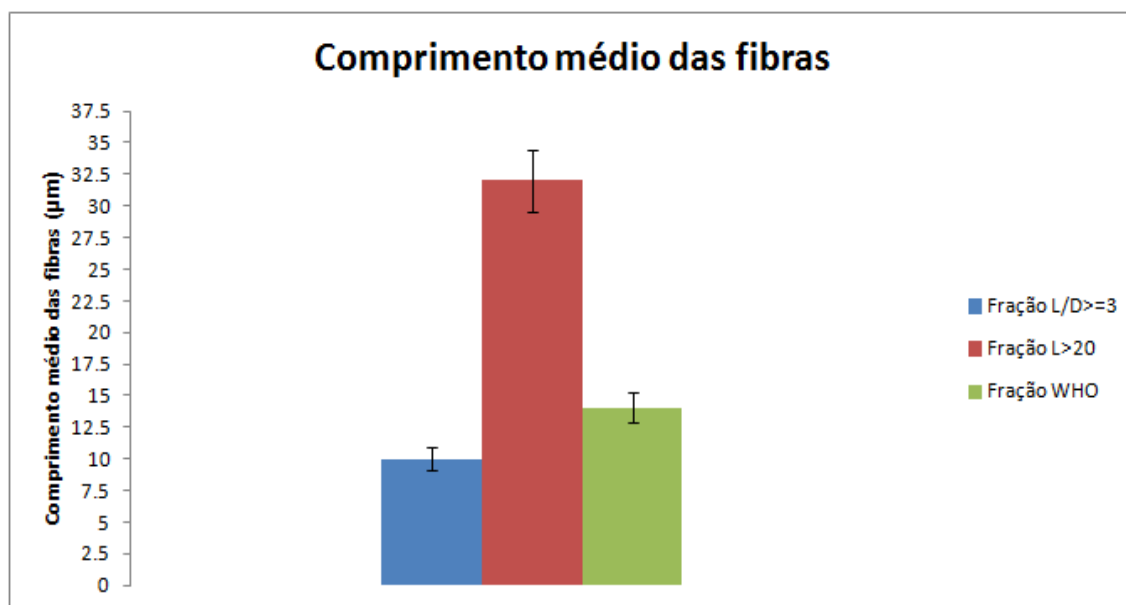


Figura 5.30 – Comprimento médio das frações das fibras.

Os resultados apresentados na Tabela V.15 referem-se às concentrações das alíquotas da suspensão (fibra+solução salina) em estoque, retiradas no início e no término da instilação, ao longo dos 04 dias consecutivos. Os valores estão coerentes com a quantidade exigida pelo protocolo supra, que é próxima a 0,5mg/0,3ml dia.

Tabela V 15 – Concentrações das alíquotas da suspensão em estoque.

Amostra		Concentração gravimétrica [mg/0.3ml]				Média
		Dia da instilação				
		1	2	3	4	
Fibra 5	Início	0.49	0.50	0.51	0.51	0.50
	Término	0.44	0.48	0.48	0.47	0.47
	Média	0.47	0.49	0.50	0.49	0.49

Para o teste de esterilidade das alíquotas em estoque, não ocorreu o turvamento do meio de cultura, significando a ausência de microrganismos viáveis.

5.2.6 Resultados – Análise das frações retidas nos pulmões

Na Tabela V.16 estão apresentados os resultados das frações de fibras retidas nos pulmões do grupo de estudo. O número de ratos sacrificados em cada data predefinida foi igual a 05. Estes dados foram utilizados para prever o tempo de meia-vida por fração das fibras, exposto no item 5.2.7.

Tabela V 16 – Análise das fibras retidas nos pulmões nas 04 datas de sacrifício.

Datas de sacrifício	Ident. dos animais	Nº de fibras contadas	Todas as fibras	Número de fibras [10 ⁶ /pulmão]				Massa de fibras retidas [µg]	Comprimento das fibras [m]	Partículas contadas	Número de partículas [10 ⁶ /pulmão]
				Fibras OMS	L≤5µm	5<L≤20µm	L>20µm				
2 dias	5001	404	54.5	31.4	23.2	26.3	5.104	751	497	106	231.0
	5002	402	31.2	17.9	13.3	15.7	2.236	496	261	113	89.4
	5003	412	63.9	35.0	28.9	30.1	4.895	940	550	103	193.3
	5004	405	33.5	17.3	16.2	15.5	1.807	364	261	111	103.6
	5005	407	55.2	34.0	21.2	30.3	3.699	761	479	102	149.1
14 dias	5008	415	42.3	28.4	13.9	26.4	1.951	578	352	117	54.5
	5009	405	39.8	21.5	18.3	19.6	1.904	462	294	101	95.1
	5010	408	37.4	19.9	17.5	18.1	1.836	485	288	105	71.9
	5011	408	57.5	31.8	25.7	29.2	2.626	660	431	101	91.7
	5012	403	54.9	31.8	23.1	28.9	2.893	783	430	103	75.9
32 dias	5015	401	39.9	21.7	18.2	20.5	1.244	392	276	102	36.4
	5016	407	52.6	29.9	22.7	27.9	2.026	587	395	108	74.2
	5018	383	22.3	12.4	9.9	11.5	0.958	252	162	101	38.4
	5019	404	43.9	25.1	18.8	23.2	1.953	622	343	102	90.8
	5020	405	35.4	21.7	13.7	20.3	1.475	496	272	110	70.0
88 dias	5022	380	35.3	15.6	19.7	14.9	0.687	311	212	103	54.9
	5023	408	48.1	22.9	25.2	21.6	1.229	617	309	141	106.2
	5024	368	49.9	20.1	29.8	19.5	0.545	498	279	114	68.0
	5025	402	49.5	24.4	25.1	23.3	1.143	513	321	102	56.6
	5026	408	59.4	26.8	32.6	25.5	1.296	501	366	101	71.8

5.2.7 Resultados – Cálculo do tempo de meia-vida por fração das fibras

Os resultados das frações L>20µm e OMS foram ajustados ao modelo estatístico exponencial simples, uma vez que as quantidades de variabilidade nos dados foram explicadas pela regressão não linear em valores acima de 80%, representadas pelos valores dos coeficientes de correlação quadrática (R^2). A fração de fibras L>20µm é julgada como sendo a mais importante em relação ao cálculo do tempo de meia vida, uma vez que esta se mostrou ser potencialmente mais patogênica quando comparadas as fibras mais curtas (MILLER *et al.*, 1999 e BERNSTEIN *et al.*, 1996). Para esta fração, exige-se que o tempo de meia vida, em relação a um teste de biopersistência de curto período, e utilizando a técnica de instilação intratraqueal, seja inferior a 40 dias (EUROPEAN COMMISSION DIRECTIVE 97/69/EC, 1997). O valor registrado foi de 56 dias ($R^2=0,92$). Este resultado foi superior ao padrão mencionado.

Em um estudo *in vitro*, 4 (quatro) fibras AES após serem tratadas termicamente e tendo a formação da fase cristobalita comprovada, foram utilizadas em ensaios de curta duração em células alveolares de ratos (ZIEMANN *et al.*, 2014). Esses pesquisadores concluíram que a fase cristobalita apresentou pouca ou nenhuma relevância em relação a sua toxicidade. Porém, enquanto que experimentos *in vitro* avaliam apenas a taxa de dissolução das fibras, ensaios *in vivo* explicam o comportamento global de retenção das fibras nos pulmões, ao qual estão inclusas as

taxas de dissolução e remoção (IARC, 2002). Este fato pode explicar em parte a diferença entre os resultados. Também se torna necessário avaliar outros parâmetros (como área superficial específica) que estão agrupados na expressão conhecida como os 3D's (Dosagem, Dimensão e Durabilidade) (BROWN e HARRISON, 2012; BROWN e HARRISON, 2014).

Para a fração OMS, o material que apresentar uma temperatura de classificação compreendida entre 1000°C e 1200°C, que é o caso da fibra Supermag1200, pode ser utilizado na Alemanha, desde que o valor calculado através de testes de biopersistência seja inferior a 65 dias (*Gefahrstoffverordnung*, 2010). Para este estudo o valor foi igual a 299 dias ($R^2 = 0,95$).

Desta forma, conforme experimento conduzido nesta tese, os riscos ocupacionais para a amostra da fibra AES exposta ao calor e após a comprovação do processo de recristalização e formação da fase cristobalita, devem ser avaliados entre os meios científico e industrial, uma vez que os resultados apresentaram uma possível patogenicidade deste produto. É importante enfatizar que esses tipos de revestimentos após a sua instalação, permanecem em serviço por um longo período de tempo (superior a dez anos) e em temperaturas bem próximas aos valores contínuos de operação recomendados pelos fabricantes. Assim sendo, as concentrações de cristobalita e de fases cristalinas na face quente do revestimento poderão ser superiores quando comparadas aos valores encontrados nesta pesquisa.

5.3 Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10

5.3.1 Resultados – Parâmetros importantes em relação à fibra estudada

Os resultados referentes à caracterização microestrutural e de morfologia da amostra da fibra PCW-10 estão representados na Tabela V.17.

Tabela V 17 – Resultados da caracterização da fibra PCW-10.

Testes	Valor medido	Desvio padrão	Valor ficha técnica
Densidade aparente média (kg/m ³)	104,010	1,244	100
Qtde de shot (%)	7,90	0,39	-
Composição química (%)	Al ₂ O ₃ ≈ 73	-	Al ₂ O ₃ ≈ 72
	SiO ₂ ≈ 27		SiO ₂ ≈ 28
Fases mineralógicas	mulita	-	-
Diâmetro médio fibras (μm)	4,20	1,84	2-4
Diâmetro médio shot (μm)	119,11	53,64	-
Porosidade aberta (%)	97,2500	1,0654	-
Porosidade total (%)	97,2538	1,0654	-
Densidade real média das fibras (kg/m ³)	3.444,24	0,1670	3.300
Densidade real média do shot (kg/m ³)	3.225,46	0,0622	-
Condutividade térmica (W/m*K)	971,65°C – 0,303		1000°C – 0,280
	677,09°C – 0,180		800°C – 0,190
	509,57°C – 0,157		600°C – 0,130
	328,27°C – 0,110		400°C – 0,09

Os valores da emissividade variando com a temperatura estão representados na Figura 5.31.

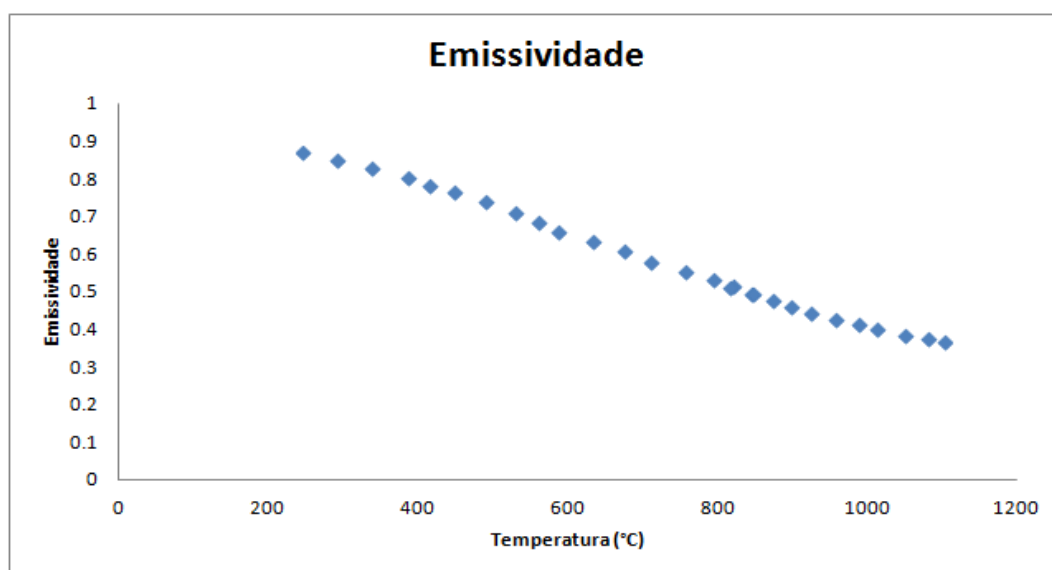


Figura 5.31 – Emissividade versus temperatura.

5.3.2 Resultados – Geometria numérica da fibra estudada

A Figura 5.32 representa a geometria obtida no ambiente GAMBIT. Esta possui aproximadamente 80 cilindros com um único valor de diâmetro igual a $4\mu\text{m}$ e comprimento dos cilindros variando entre 90 a 100% do tamanho da aresta do cubo que é igual a 0,2mm. Porosidade igual a 97,25% e fibras com distribuição aleatória. O material não fibralizado foi desconsiderado devido à complexidade computacional em se gerar as duas frações.

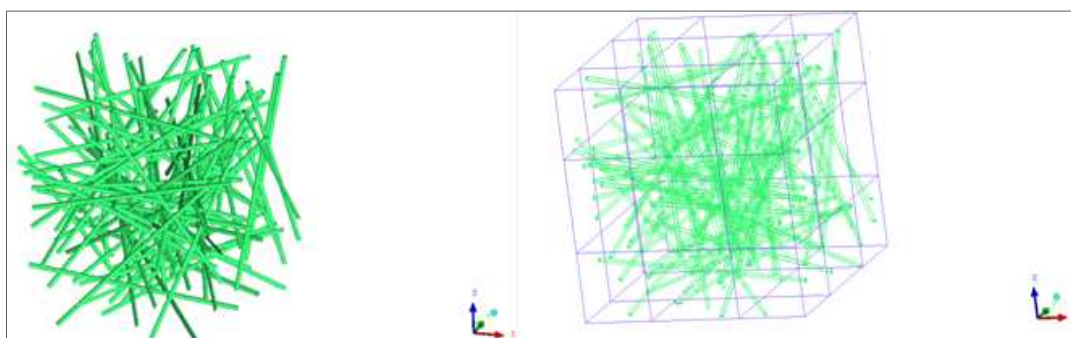


Figura 5.32 – Geometria numérica da fibra ensaiada.

5.3.3 Resultados – Malha gerada

A malha apresentou um número de nós igual a 1.028.092 e um número de elementos iguais a 6.734.094. Uma malha desta natureza consumiu aproximadamente 30h de processamento, considerando uma máquina de 8,0GB de memória RAM e processador AMD FX(tm)-8120 Eight Core 3.10 GHz. Na Figura 5.33 está representada a malha do tipo tetraédrica.

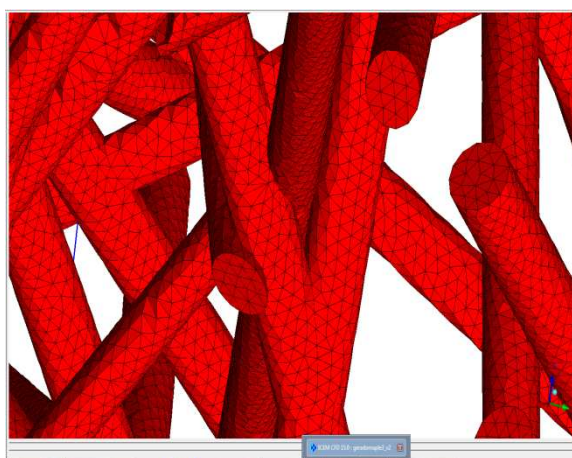


Figura 5.33 – Malha do tipo tetraédrica.

5.3.4 Resultados – Condutividade térmica

Na Figura 5.34 está representado o desenho esquemático do experimento utilizado na determinação da condutividade térmica das amostras ensaiadas. Este foi retirado da norma padrão para testes em fibras isolantes (ISO 10635, 1999).

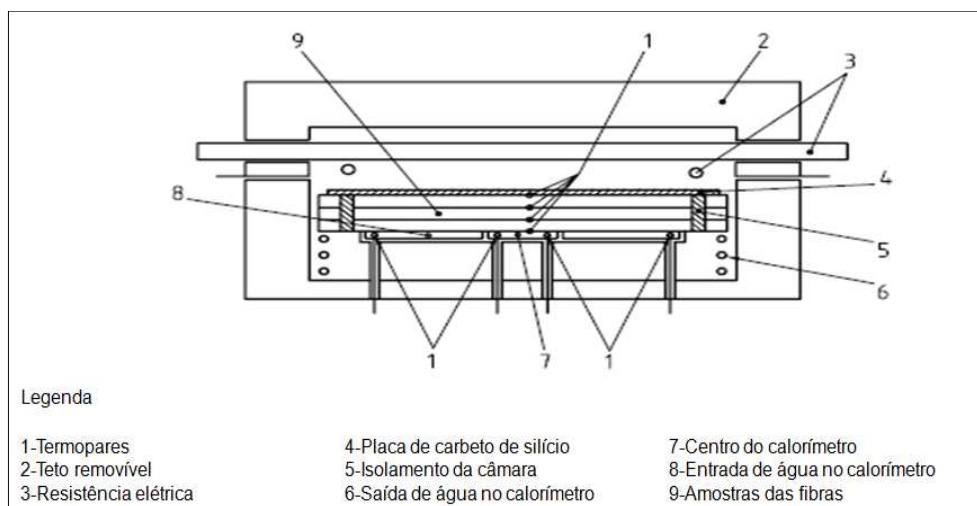


Figura 5.34 – Desenho esquemático do equipamento de condutividade térmica.

Neste experimento foram utilizadas duas amostras de fibras de 29mm de espessura. Para a primeira medição, foi ajustada a temperatura do forno para 1100°C e registradas as temperaturas nas faces quente e fria de cada amostra. Para a segunda medição, a temperatura do forno foi calibrada para 600°C. Após garantir que o sistema estivesse dentro de todas as premissas definidas pelo padrão (ASTM C 177,1997), as condutividades térmicas totais foram calculadas através da equação 3.15. Os valores dos coeficientes de condutividade juntamente com o fluxo de calor de cada medição, mais as temperaturas de face quente em cada amostra foram utilizados como dados de entrada na simulação. As temperaturas de face fria e os novos fluxos de energia foram fornecidos como dados de saída e comparados aos resultados registrados nos experimentos. Os valores medidos experimentalmente do fluxo de calor e das temperaturas de face quente e fria estão representados na Tabela V.18.

Tabela V 18 – Resultados experimentais da condutividade térmica da fibra PCW-10.

Experimento		Fluxo de calor (W/m ²)	T _{face quente} (°C)	T _{face fria} (°C)
Medição 2	Ponto 1	638,18	428,76	189,54
	Ponto 2	638,18	576,99	428,76
Medição 1	Ponto 3	2167,79	857,22	440,62
	Ponto 4	2167,79	1075,70	857,22

Com os dados registrados na Tabela V.18 prosseguiu-se para a etapa da simulação.

5.3.5 Resultados – Simulação

Na primeira simulação, tentou-se trabalhar com a geometria conforme definida, ou seja, o volume de controle seria um cubo de aresta igual a 0,2mm. Contudo, como a dimensão do experimento (espessura) era praticamente superior em mais de 100 vezes ao dado virtual, as diferenças entre as temperaturas de face quente e fria foram imperceptíveis. A obtenção de uma nova geometria computacional com dados mais próximos da realidade tornaria a geração da malha e a simulação impraticáveis. Desta forma, optou-se por utilizar o comando (*scale*) do ANSYS que aumentaria as dimensões da malha por inteiro, sem afetar a sua porosidade. Desta forma, o novo volume de controle ficou com 20mm de aresta e o diâmetro das fibras foi alterado para 400µm. Na Figura 5.35, 5.36 e 5.37 estão representadas as simulações referentes aos pontos 1, 2 e 3 da Tabela V.18. Para que fosse possível comparar os resultados, ajustes nos valores experimentais das temperaturas de face fria foram necessários, uma vez que as espessuras ainda apresentavam diferenças. Desta forma, para obterem-se estes novos valores de temperaturas, a equação 5.1 foi utilizada.

$$T_{(face\ fria)} = T_{(face\ quente)exp.} - \left(\frac{Fluxo\ de\ calor\ exp.*\ espessura\ virtual}{K_{médio\ exp.}} \right) \quad (5.1)$$

Para o ponto 1, a nova temperatura experimental de face fria seria igual a 265,46°C, ponto 2 igual 475,67°C e ponto 3 igual a 572,16°C, caso a espessura da fibra fosse igual a 20mm e os valores experimentais de temperatura de face quente, fluxo de calor e condutividade térmica média fossem mantidos constantes. Na Tabela V.19 estão apresentados os valores das temperaturas de face fria (simulação) e os fluxos de calor medidos experimentalmente e simulados. Como critério utilizado para verificar a simulação, avaliou-se a diferença entre os fluxos de energia descritos, sendo que esta foi atribuída como satisfatória, caso os valores fossem inferiores a 10%.

Tabela V 19 – Resultados experimentais versus simulados da fibra PCW-10.

	Temp. face fria (°C)	Fluxo exp. (W/m ²)	Fluxo calculado (W/m ²)	Diferença entre os fluxos (%)
Ponto 1	262	638	645	1,09
Ponto 2	477	638	621	2,74
Ponto 3	574	2168	4045	46,40

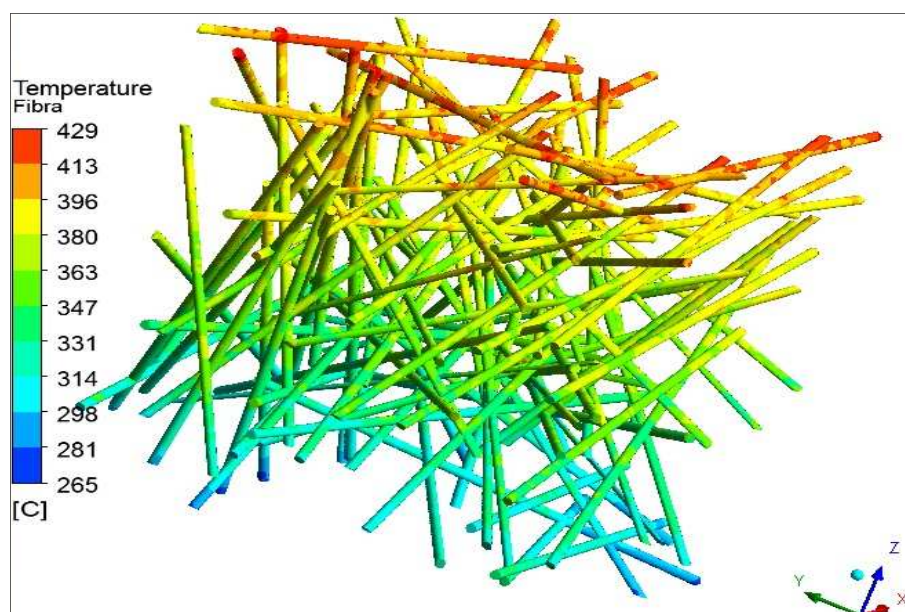


Figura 5.35 – Simulação ponto 1.

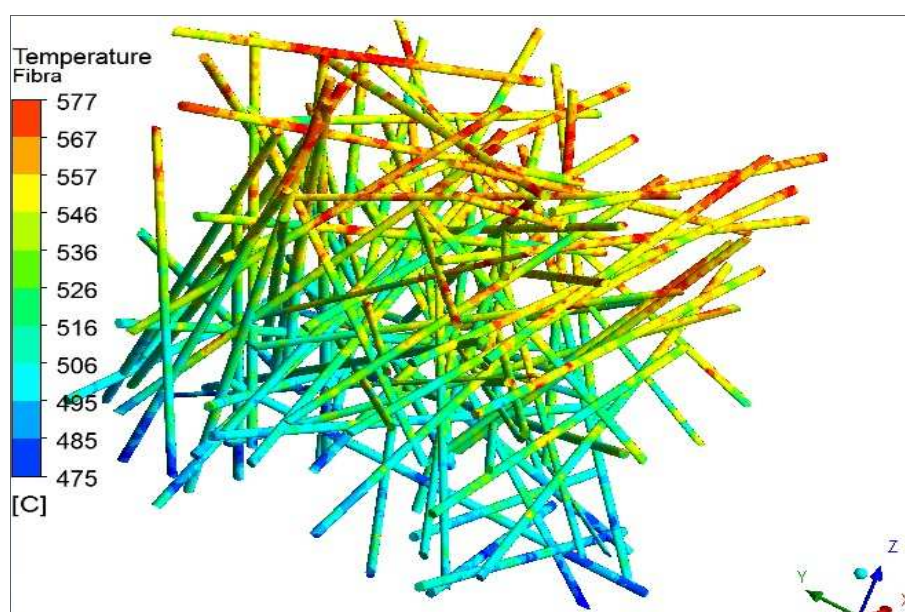


Figura 5.36 – Simulação ponto 2.

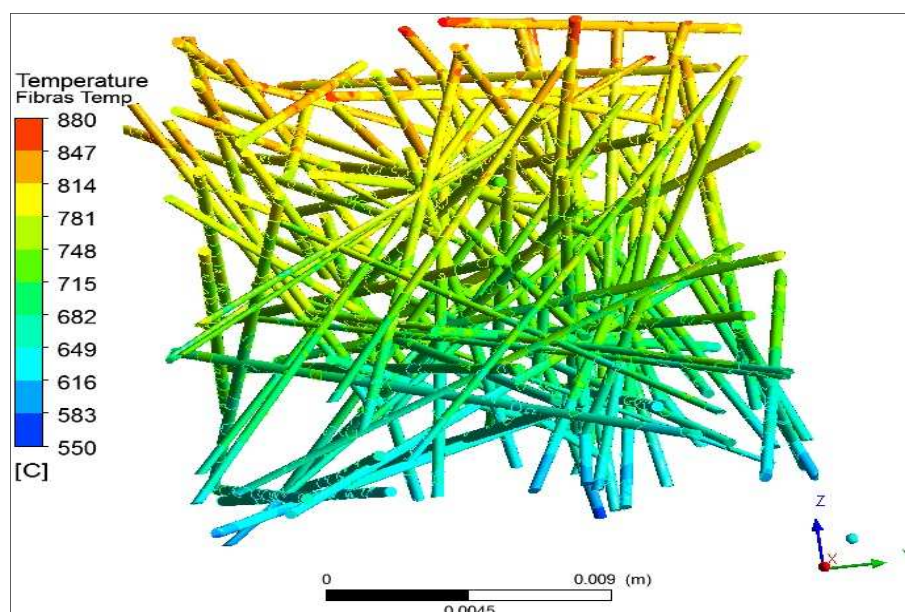


Figura 5.37 – Simulação ponto 3.

Conforme os resultados apresentados na Figura 5.35, Figura 5.36 e Tabela V.19, tanto à geometria virtual adotada, quanto a malha gerada e os domínios utilizados na simulação foram satisfatórios considerando a premissa em relação à diferença entre os fluxos de energia da parte experimental e computacional. Mesmo tendo modificado as dimensões do diâmetro das fibras, para temperaturas abaixo de 600°C e densidades aparentes próximas a 100kg/m^3 , a radiação térmica não é o processo dominante, mas sim a condução no gás. Este fato pode ser constatado na Figura 3.26, onde na temperatura de 400°C e densidade aparente igual a 100kg/m^3 , a contribuição da radiação térmica aproxima-se da contribuição por condução na parte sólida.

Contudo, à medida que a temperatura é incrementada, a radiação térmica torna-se o processo dominante, uma vez que as ondas eletromagnéticas podem ser emitidas em uma taxa proporcional a terceira potência da temperatura absoluta da superfície ou meio, conforme equação 3.10, descrita pela aproximação de Rosseland. Os outros dois modos de transferência de energia, condução e convecção, são proporcionais, em grande parte dos casos, a primeira potência da temperatura. Além disso, a fração sólida passa a contribuir para atenuar de uma forma mais efetiva, a transmissão de fótons, uma vez que os comprimentos de ondas eletromagnéticas acima de 800°C aproximam-se da faixa de distribuição dos diâmetros das fibras isolantes refratárias. Outro ponto que também pode ter contribuído negativamente no resultado da Figura 5.37 e Tabela V.19, é não ter considerado as fibras como meio semitransparente.

Desta forma, de acordo com a geometria virtual criada, a malha gerada e os domínios utilizados, estes demonstraram ser satisfatórios em relação ao critério adotado, considerando o fenômeno de transferência de radiação térmica em meios participantes para valores de temperatura de até 600°C. Já para temperaturas superiores ao valor supracitado, ajustes na geometria devem ser realizados, objetivando aproximar-se ao máximo das dimensões experimentais. Contudo, este ponto ainda pode ser considerado um problema, devido à complexidade da geometria, e a inviabilidade em se gerar a malha e conseqüentemente a simulação. Cabe ressaltar que esta conclusão visou atender apenas o aspecto térmico.

Cabe ressaltar, como avaliação final, esta metodologia também está diretamente ligada ao aspecto econômico e ambiental. Esta afirmação pode ser dita, uma vez que caso consiga-se melhorar os resultados apresentados para temperaturas superiores a 800°C, a probabilidade em se gerar produtos mais isolantes através de simulações computacionais da interação da radiação térmica com a microestrutura de meios fibrosos é alta. Desta forma, tanto a parte da eficiência energética quanto o aspecto de emissão de CO₂, poderão ser alcançados de uma forma mais completa.

5.4 Avaliação conjunta dos três cenários econômico, ambiental e ocupacional

Para a parte ocupacional, um dos três fatores mais importantes que justificam o grau de patogenicidade das fibras é o aspecto dimensional. Para que estes produtos sejam considerados respiráveis pela OMS, estes devem guardar uma razão maior ou igual a 3 entre as dimensões comprimento e diâmetro, com valores de diâmetro inferiores a 3µm e valores de comprimento superiores a 5µm. Para os cenários econômico e ambiental, é recomendado que as fibras apresentem uma distribuição de seus diâmetros compreendida entre 1-6µm, objetivando atenuar a radiação térmica em temperaturas superiores a 600°C. Desta forma, avaliando conjuntamente os aspectos econômico, ambiental e ocupacional, recomenda-se encontrar um ponto ótimo entre os três cenários supracitados e enfatizados no título desta tese, de forma a eliminar o efeito patogênico das fibras, tornando-as não respiráveis. Em contrapartida, uma redução no poder de isolamento das fibras deverá ser registrada, principalmente para valores de temperatura superiores a 600°C.

6 CONCLUSÕES

6.1 Microestrutura versus propriedades

- O processo de recristalização das amostras das fibras não cristalinas contribui negativamente para o aumento da condutividade térmica global e para a redução da resistência mecânica a tração. Já para as fibras policristalinas este aspecto não é observado devido à cristalinidade de sua estrutura;
- A redução na porosidade das amostras das fibras não cristalinas após tratamento térmico pode fazer com que a fração de sólidos torne-se contínua e, conseqüentemente, passe a contribuir para o aumento do valor da condutividade térmica global. Já para as fibras policristalinas este aspecto não é observado devido à cristalinidade de sua estrutura;
- Para as amostras de fibras policristalinas, devido ao alto percentual de frações vazias (~98%) e a manutenção deste valor após tratamento térmico, este fator torna estes produtos excelentes isolantes térmicos, principalmente a altas temperaturas, onde a radiação térmica é considerada dominante.

6.2 Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C

- O cálculo do tempo de retenção de meia-vida para fibras $L > 20\mu\text{m}$ foi superior a 40 dias. Já para as fibras consideradas respiráveis pela OMS, este valor foi superior a 65 dias;
- A cristobalita, aliada ao aspecto de cristalinidade das fases formadas, podem ter influenciado nos resultados de retenção das fibras após terem atingido o tecido alvo (pulmão);
- De acordo com os resultados apresentados para a amostra da fibra Supermag 1200 após exposição às condições descritas neste trabalho, presume-se que esta seja considerada patogênica a espécie humana.

6.3 Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10

- A geometria numérica virtual criada, aliada a malha gerada e aos domínios utilizados na simulação, representaram satisfatoriamente (erro inferior a 10%) o fenômeno de transferência de energia térmica em meios fibrosos, para temperaturas inferiores a 600°C;
- Já para a temperatura igual a 800°C, a simulação apresentou uma diferença entre o fluxo de energia simulado e medido experimentalmente igual a 46%. Este fato pode ser explicado devido ao aumento de escala no diâmetro das fibras. Outro ponto negativo que corroborou para este erro, foi não ter considerado a fração sólida como meio participante.

7 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

7.1 Microestrutura versus propriedades

Este estudo trouxe informações importantes em relação à microestrutura, morfologia e propriedades de três classes de fibras refratárias, após a exposição aos fatores tempo e temperatura. Estudos desta natureza são escassos na literatura científica.

7.2 Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C

Este trabalho trouxe contribuições ocupacionais significativas, em se tratando de testes de curta duração *in vivo* que avaliam o processo de retenção das fibras AES tratadas termicamente, após terem atingido o tecido alvo.

7.3 Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10

Este estudo contribuiu no desenvolvimento de uma metodologia para avaliar a influência da microestrutura das fibras refratárias policristalinas na transferência de radiação térmica em temperaturas inferiores a 600°C.

8 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

8.1 Microestrutura versus propriedades

O estudo e o conhecimento da microestrutura e morfologia de fibras refratárias e a correlação com as suas propriedades térmica e mecânica, faz com que os usuários destes materiais, possam monitorá-los e substituí-los mais oportunamente.

8.2 Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C

O trabalho apresentou uma provável preocupação ocupacional relacionada à presença da fase cristobalita e do grau de cristalinidade da amostra da fibra AES tratada termicamente, no processo de retenção deste produto, após atingir o tecido pulmonar.

8.3 Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10

Esta metodologia vem de encontro ao desenvolvimento de materiais (fibras) que apresentem um maior poder de isolamento térmico, uma vez que os custos com energéticos são um dos mais elevados em empresas do ramo siderúrgico.

9 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

9.1 Microestrutura versus propriedades

- Fazer um estudo estatístico que correlacione todos os parâmetros microestruturais e morfológicos com as suas propriedades. Posteriormente verificar qual é o grau de influência destes parâmetros em relação ao desempenho de cada classe das fibras utilizadas.

9.2 Riscos ocupacionais da fibra Supermag 1200 após 120 h a 1050°C

- Realizar experimentos com fibras AES, porém de outros fabricantes, objetivando confrontar os resultados apresentados.

9.3 Simulação computacional da transferência de calor na fibra PCW 10

- Ajustar a geometria das fibras para valores mais próximos a realidade e tentar simular seu comportamento térmico em temperaturas superiores a 600°C;
- Modificar parâmetros microestruturais e morfológicos na geometria virtual numérica da fibra e verificar as suas influências na propriedade térmica.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Estados Unidos. *API 560*; Refractory Lining and Burner Brick Requirements. Estados Unidos, 2011. 29 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Estados Unidos. *ASTM C892*; Standard specification for high-temperature fiber blanket thermal insulation. Estados Unidos, 1993. 4p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Estados Unidos. *ASTM C155*; Standard classification of insulating firebrick. Estados Unidos, 1997. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Estados Unidos. *ASTM C177*; Standard test method for steady-state heat flux measurements and . Estados Unidos, 1997. 2 p.

ARAMBAKAN, R., TAFRESHI, H.V., POURDEYHIMI, B. A simple simulation method for designing fibrous insulation materials. *Materials and Design*, 44, 99-106p. 2013.

BAETENS, R., JELLE, B.P., GUSTAVSEN, A. The high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow. *Energy and Buildings* 43, 761-769 p., 2011.

BAILLIS, D., SACADURA, J.F. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 67, 327-363p., 2000.

BELLMANN, B., SCHAEFFER, H.A., MUHLE, H. Impact of variations in the chemical composition of vitreous mineral fibers on biopersistence in rat lungs and consequences for regulation. *Inhalation Toxicology*, Berlim, 22, 10, 817-827p., 2010.

BELLMANN, B., MUHLE, H., ERNST, H., POHLMANN, G., SÉBASTIEN, P., BROWN, R. Subchronic studies on man-made vitreous fibres. Kinetics of inhaled particles. *The Annals of Occupational Hygiene*, 46, S1, 166-169 p., 2002.

BERGE, A. JOHANSSON, P. *Literature Review of High Performance Thermal Insulation*. Gothenburg. Chalmers University of Technology, 2012. 28 p.

BERNSTEIN, D.M., MORSCHEIDT C, GRIMM, H. G. Evaluation of soluble fibers using the inhalation biopersistence model. A nine-fiber comparison. *Inhalation Toxicology*, 8, 345-385 p. 1996.

BHATTACHARYYA, A.K., DAS, P., CHAKRABORTI, D.P. Devitrification characteristics of aluminosilicate ceramic vitreous fibres. *Refractories*, 54,1, 26-28p., 2005.

BINDE, G. Rekristallisierung und cristobalitbildung in hochtemperaturglasfasern (AES) nach thermischer belastung. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der luft*, vol. 62, n. 6, 2002.

BOMBERG, M, KLARSFERD, S. Semi-empirical model of heat transfer in dry mineral fiber insulations. *Journal of Thermal Insulation* 6, 156-173 p., 1983.

BROWN, T.P., HARRISON, P.T.C. Crystalline silica in heated man-made vitreous fibres: A review, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 68, 152-159 p., 2014.

BROWN, R.C., HARRISON, P.T.C. Alkaline earth silicate wools – A new generation of high temperature insulation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 64, 296-304 p., 2012.

BROWN, R. C et al. Survey of the biological effects of refractory ceramic fibres: overload and its possible consequences. *The Annals of Occupational Hygiene*, Rutland, vol. 49, n.4, p.295-307, 2005.

BROWN, R.C., BELMANN, B., MUHLE, H., ERNST, H., POHLMANN, G., SÉBASTIEN, P. Subchronic studies on man-made vitreous fibres. Toxicity Results. *The Annals of Occupational Hygiene*, 46, S1, 102-104 p., 2002.

BROWN, R.C., SARA, E.A., HOSKINS, J.A., EVANS, C.E., YOUNG, J., LASKOWSKI, J.J., ACHESON, R., FORDERL, S.D., ROOD, A.P. The effects of heating and devitrification on the structure of biological activity of aluminosilicate refractory ceramic fibres. *The Annals of Occupational Hygiene*, vol. 36, n 2, p.115-129, 1992.

BURLEY, C.G. et al. Refractory ceramic fibres: the measurement and control of exposure. *The Annals of Occupational Hygiene*, Merseyside, vol. 41, supplement 1, p.267-272., 1997.

CHEMIKALIENGESSETZ [German Chemicals Law], § 19a, Appendix 1(2013). Disponível em <<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemg/gesamt.pdf>>. Acessado em 20/10/2015.

CLASS, P. et al. Dustiness of different high-temperature insulation wools and refractory ceramic fibres. *The Annals of Occupational Hygiene*, Wissembourg, vol. 45, n. 5, p.381-384, 2001.

COMODI, P. et al. The devitrification of artificial fibers: a multimethodic approach to quantify the temperature–time onset of cancerogenic crystalline phases. *The Annals of Occupational Hygiene*, Perugia, vol. 54, n.8, p. 893-903, 2010.

CROWLEY M.S. Petroleum and petrochemical applications for refractories, Handbook of science and technology on alumina chemicals, Hart L.D., Editor, The American Ceramic Society, 1987.

DARYABEIGI, K., "Heat Transfer in High-Temperature Fibrous Insulation," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 17, No. 1, pp.10-20, 2003.

DARYABEIGI, K. Heat Transfer Modeling and Validation for Optically Thick Alumina Fibrous Insulation. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 39, 4, 509-514 P., 2002.

DULNEV, G.N., ZARICHNYAK, Y.P., SHARKOV, A.V. Convective heat exchange in fibrous materials at an elevated pressure of the gaseous medium. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal* 35, 1192-1198 p., 1978.

DYSON, D.J. et al. The de-vitrification of alumino-silicate ceramic fibre materials – the kinetics of the formation of different crystalline phases. *The Annals of Occupational Hygiene*, South Yorshire, vol. 41, n.5, p. 561-590, 1997.

Energy Efficiency Guide for Industry in Asia (2006). Disponível em <www.energyefficiencyasia.org> Acessado em 05/04/2013.

EUROPEAN CERAMIC FIBRE INDUSTRIES ASSOCIATION & REFRACTORY CERAMIC FIBRES COALITION (ECFIA & RCFC). Alkaline earth silicate (AES) wools fact sheet, Paris e Washington, 2001.

EUROPEAN COMMISSION DIRECTIVE. 97/69/EC. *Official journal of the European communities*, L343, 19–24 p., 1997.

EUROPEAN COMMISSION GUIDELINE ECB/TM/27. Methods for the Determination of the Hazardous Properties for Human Health of Man Made Mineral Fibres (MMMF). Rev. 7: Biopersistence of Fibres. Intratracheal Instillation, 25-39 p., 1998.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, Bruxelas. *EN 1094-1*, Insulating refractory products - Terminology, classification and methods of test for high temperature insulation wool products. 2008. 21 p.

FLEURENCE, A. Analyse diffractométrique aux rayons X. *Industrie Céramique*, n. 605, 203-211p., 1998.

GEFAHRSTOFFVERORDNUNG [Hazardous Substances Ordinance] (2010). Disponível em <<http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Rechtstexte/pdf/Gefahrstoffverordnung.pdf>> Acessado em 29/11/2015.

GONZALEZ, M., HERNANDEZ, E., ASCENCIO, J.A., PACHECO, F., PACHECO, S., RODRIGUEZ, R. Hydroxyapatite crystals grown on a cellulose matrix using titanium alkoxide as a coupling agent. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2948-2951 p., 2003.

GROSS, P. et al. The effects of a synthetic ceramic fiber dust upon the lungs of rats. *American Medical Association*, vol. 13, p.161-166, 1956.

GUALTIERI, A.F. et al. The thermal transformation of man-made vitreous fibers (MMVF) and safe recycling as secondary raw materials (SRM). *Journal of Hazardous Materials*, 162, p.1494-1506, 2009.

HEARLE, J.W.S. *High performance fibres*. Cambridge. Woodhead Ltd, 2001. 324 p.

HESTERBERG, T.W. et HART, G.A. Synthetic vitreous fibers: A review of toxicology research and its impact on hazard classification. *Critical reviews in toxicology*, 31, 1–53 p., 2001.

HESTERBERG, T.W., HART, G.A., CHEVALIER, J., MILLER, W.C., HAMILTON, R.D., BAUER, J., THEVENAZ, P. The importance of fiber biopersistence and lung dose in determining the chronic inhalation effects of X607, RCF-1 and chrysotile asbestos in rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 153, 68-82 p., 1998.

HORIE, E. *Ceramic fiber insulation: theory and practice*, Osaka: The energy and conservation center. 1987. 149 p..

H RANJAN SAHU et G RANGA RAO, Characterization of Combustion Synthesized Zirconia Powder UV -Vis, IR and Other Techniques. *Bull Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 5, 2000, 349-354 p..

HTIW COALITION. Disponível em <<http://www.htiwcoalition.org>>. Acesso em 10/03/2013.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ (INRS), França. *ED 6085*; Fibres céramiques réfractaires isolation et protection thermique en milieu industriel. Paris, 2011. 67 p.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br>>. Acessado em 15/05/2013.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), França. *Volume 43*; Man-made mineral fibres and radon. Lyon, 1998. 300 p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), França. *Volume 68*; Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. Lyon, 1997. 479 p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), França. *Volume 81*; Man-made vitreous fibres. Lyon, 2002. 385 p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), França. *Volume 1 a 42*; Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, suppl. 7, overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs. Lyon, 1987. 106-116p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), França. Scientific Publications n. 140. Mechanisms of Fibre Carcinogenesis. Lyon, 1996. 1-4 p..

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), Suíça. ISO 10635 - Refractory products — Methods of test for ceramic fibre products. 20p., 1999.

JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE, Decreto no 2007-1539. Texto 13 de 52, 2007.

LARKIN, B.K., CHURCHILL, S.W. Heat Transfer by Radiation through Porous Insulations. American Institute of Chemical Engineers Journal, 5, 4, 467-474 p., 1959.

LASKOWSKI, J.J. et al. The identity, development and quantification of phases in devitrified, commercial-grade, aluminosilicate, refractory ceramic fibers: an X-ray powder diffractometry study. *Analytica chimica acta*, Sheffield, 286, p.9–23, 1994.

LEE, S.C. Scattering phase function for fibrous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33, 10, 2183-2190 p., 1990.

LEE, S.C. Radiative Transfer Through a Fibrous Medium: Allowance for Fiber Orientation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 36, 3, 253-263p., 1986.

KIAKOUAMA, L., FAUCON, D. Les fibres céramiques réfractaires : un danger pour l'homme? Revue de la littérature. *Archives des maladies professionnelles et de l'environnement*, vol. 71, p.759-770, Fevereiro, 2010.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 1975, 612-634 p.

KNUDSEN, T. et al. New type of stonewool (HT fibres) with a high dissolution rate at pH = 4.5. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, vol. 69, p.331–337, 1996.

MARTÍN, A. E.R. et al. Synthesis and Structural Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Biocomposites, Produced by an Alternative Sol-Gel Route. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, vol. 4, p.327-333, 2013.

MAXIM, L.D., KELLY, W.P., WALTERS, T. & WAUGH, R. A multiyear workplace-monitoring program for refractory ceramic fibers. *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 20p., p.s200–s215, 1994.

MAZURKIEWICZ, P. Reach: the regulation of RCF and future options for high temperature insulating fibre (2014). Disponível em <www.industrialfurnaces.pl, www.ppik.pl> Acessado em 10/10/2015.

McCAULEY R. A., Corrosion of Ceramic and Composite Materials, 2a, Nova Iorque Marcel Dekker Inc., 2004. 263p.

MCCLELLAN R.O., HESTERBERG T.W. Role of biopersistence in the pathogenicity of man-made fibers and methods for evaluating biopersistence: A summary of two round-table discussions. *Environ. Health Perspect.*, n. 102, p.277-283, 1994.

MILLER, B.G. et al. Influence of fibre length, dissolution and biopersistence on the production of mesothelioma in rat peritoneal cavity. *The Annals of Occupational Hygiene*, Edinburgh, vol. 43, n.3, p. 155-166, 1999.

MILLER, B.G. et al. Changes in workplace concentrations of airborne respirable fibres in the European ceramic fibre industry 1987-1996. *The Annals of Occupational Hygiene*, Edinburgh, vol. 51, n.6, p. 501-507, 2007.

MODEST, M.F. Radiative Heat Transfer, 2nd Ed., Academic Press, EUA (2003) 21-130.

MUSIĆ, S., FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, N., SEKOVANIĆ, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, n. 01, p. 89-94, 2011.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH), Estados Unidos. N°2006-123; Occupational exposure to refractory ceramic fibers. Ohio, 2006. 203 p.

NIELD, D.A., BEJAN, A., Convection in Porous Media, 2nd Ed., Springer Verlag, Nova Iorque, 1999, 177 p.

NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, Japão. N° 98; Ceramic Fiber and the development of insulating technology. 1998. 6 p.

OJIMA, J. Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. *Journal of Occupational Health*, vol. 45, pp. 94-103, 2003.

OVERHOFF; A.; BUHR; A.; GRASS J.; WUTHNOW, H. New microporous material for use in modern firing plants. *cfi/Ber.DKG*, vol. 82 , n. E29–32, 2005.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Ed., McGraw-Hill, EUA, 1997, 2-209.

PLANO DA COMISSÃO EUROPEIA “EUROPA 2020”. Disponível <<http://ec.europa.eu/europe2020>> . Acessado em 20/06/2013.

RICHERSON, D.W. Modern Ceramic Engineering, 2 ed., Marcel Dekker Inc., Nova Iorque (1992) 142.

REACH, 2007. Disponível em <<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach>>. Acessado em 12/06/2012.

ROSSARI, J.R.F. *Fibrose Pulmonar Induzida por bleomicina intratraqueal em ratos Wistar*: uso do interferon- α -2b em um modelo experimental de síndrome da distrição

respiratória aguda SDRA. Porto Alegre: Faculdade de Medicina da UFRGS, 2004. 99p. (Dissertação, Mestrado em Medicina).

SAHU, H.R., RAO, G.R. Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques. *Bull. Mater. Sci.*, 23, 5, 349-354 p., 2000.

SANTILLI, C.V. et PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, Araraquara, vol. 18, n°2, p. 171-180, 1995.

SCHACKELFORD, J.F. *Ciência dos materiais*. 6ª Pearson Prentice Hall, 2008, 557p.

SCHMÜCKER, M., SCHNEIDER, H., MAUER, T., CLAUß, B. Temperature-dependent evolution of grain growth in mullite fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, p. 3249-3256, 2005.

SCHNABEL, M. et al. Advantages of Calcium Hexaluminate in a Corrosive Environment. *Refractories worldforum*, pp. 87-94, 2011.

SITARZ, M., HANOKE, M., MOZGAWA, W. Identification of silicoxygen rings in SiO₂ based on IR spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 56, p. 1819-1823, 2000.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental, 5ª Ed., Bookman, São Paulo(2001) 100.

SONNENSCHN, G. Werkstoffe zur Wärmedämmung unter Berücksichtigung des Einsatzes von Keramikfasern. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, Düsseldorf, vol. 63, n.5, p. 181-185, Maio, 2003.

SONNENSCHN, G. EINSATZ VON HOCHTEMPERATURWOLLE IM MODERNEN INDUSTRIEOFENBAU, Alemanha, 2011. 13 p.

STARK, C., et FRICKE, J. Improved heat-transfer models for fibrous insulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 36, n. 3, pp. 617-625, 1993.

SUN, Z. et al. Electrical property and characterization of nano-SnO₂/wollastonite composite materials. *Materials Research Bulletin*, vol. 48, n. 3, pp. 1013-1019, 2013.

SUPERWOOL TECHNICAL MANUAL. Disponível em <<http://www.morganthermalceramics.com>>. Acessado em 10/02/2013.

TAHIR, M.A., TAFRESHI, H.V., HOSSEINI, S.A., POURDEYHIMI, B. Modeling the role of microstructural parameters in radiative heat transfer through disordered fibrous media. *International Journal of heat and mass transfer*, 53, 4629-4367 p., 2010.

TAMILSELVI, P., YELILARASI, A., HEMA, M., ANBARASAN, R. Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method. *Nano Bulletin*, 2, 1, 13106/1-1306/5, 2013.

TECHNICAL RULES FOR HAZARDOUS SUBSTANCES, Alemanha. TRGS 619; Substitute materials for aluminium silicate wool products. 2007. 18 p.

TECHNICAL RULES FOR HAZARDOUS SUBSTANCES, Alemanha. TRGS 905, Directory of carcinogenic, mutagenic or teratogenic substances. 2005. 6 p.

TIERSCHUTZGESETZ [German Animal Protection Law] (2006). Disponível em <<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/tierschg/gesamt>>. Acessado em 15/11/2015.

THERMAL INSULATION MANUFACTURERS ASSOCIATION (TIMA), Washington. Man-made Vitreous Fibers: Nomenclature, Chemical and Physical Properties, 1993.

TONNESEN, TH., TELLE, R. Influence of firing temperature and time on the quantitative phase formation and recrystallization behaviour of high temperature glass fibres (AES) and refractory ceramic fibres (RCF). *FF-Kolloquium*, 2003, Aachen. p. 12.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI), Alemanha. VDI 3469, parte 5; Production and processing of fibrous materials. Dusseldorf, 2007. 26 p.

VERSCHOOR, J.D., GREEBLER, P., MANVILLE, N.J. Heat Transfer by Gas Conduction and Radiation in Fibrous Insulations. *Transactions of the Society of Mechanical Engineers*, 74, 8, 961-968 p., 1952.

WIMMER, H.. High temperature wools (HTW) – Disregarded innovation in refractory applications. In: GASWARME INTERNATIONAL 53, N°5, 2004, Essen. 273-278 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), Geneva. Determination of airborne fibre number concentrations. A recommended method, by phase contrast optical microscopy (Membrane Filter Method), 1996. 52 p.

WULF, R., BARTH, G., GROSS, U. Intercomparison of Insulation Thermal Conductivities Measured by Various Methods. *Keramische Zeitschrift* 56, 554-561, 2004.

XU, J.F. et al. Influence of heat treatment process on properties of polycrystalline alumina fiber. *Advanced Materials Research*, Luoyang, p. 822-827, 2012.

YORIYAZ, H. Método de Monte Carlo: princípios e aplicações em Física Médica. *Revista Brasileira de Física Médica*, 3, 1, 141-149 p., 2009.

ZIEMANN, C. HARRIOSN, P.T.C., BELLMANN, B., BROWN, R.C., ZOITOS, B.K., CLASS, P. Lack of marked cyto- and genotoxicity of cristobalite in devitrified (heated) alkaline earth silicate wools in short-term assays with cultured primary rat alveolar macrophages. *Inhalation Toxicology*, 26, 113-127 p., 2014.

ZHANG, Y., DING, Y., GAO, J., YANG, J. Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, p.1101-1107, 2005.

ZHAO, S.Y. et al. Evolution of microstructures and thermal properties with heat treatment for absorbing, emitting and scattering fibrous medium. *Composites science and technology*, 71, p. 415-423, 2011.