

**CERÂMICAS RETICULADAS PRODUZIDAS
PELO MÉTODO DE *GELCASTING*
UTILIZANDO ESPUMAS RÍGIDAS DE
POLIURETANO PRODUZIDAS COM ÓLEO
DE MAMONA**

Eng. Rafael Scheer Trindade

Prof. Dr. Altair Soria Pereira

Março de 2013

RAFAEL SCHEER TRINDADE

**CERÂMICAS RETICULADAS PRODUZIDAS
PELO MÉTODO DE *GELCASTING*
UTILIZANDO ESPUMAS RÍGIDAS DE
POLIURETANO PRODUZIDAS COM ÓLEO
DE MAMONA**

Dissertação de Mestrado apresentado à
banca do Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais da UFRGS,
para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Altair Soria Pereira

Porto Alegre, Março de 2013.

RAFAEL SCHEER TRINDADE

RESUMO

As cerâmicas reticuladas têm sido investigadas nos últimos anos visando não uma alta densificação, mas um grau de porosidade controlável para aplicações que utilizem permeabilidade. Entre as opções mais atraentes para a obtenção deste tipo de material, está o processo de *gelcasting*, que consiste na incorporação do material cerâmico aos precursores poliméricos para, então, ser realizada a polimerização. Posteriormente, realiza-se uma etapa de eliminação dessa parte orgânica, que é seguida por uma etapa de sinterização. Como sistema polimérico, utilizamos espumas rígidas de poliuretano obtidas a partir de óleos vegetais e glicerol, visando obter-se um processo cada vez mais ambientalmente amigável. Neste trabalho, produzimos amostras de espumas rígidas de poliuretano (PUR's) com diferentes concentrações de alumina (0, 10, 30 e 50% em massa) e de silicone (1, 5 e 10% em massa) sendo que estas espumas foram produzidas a partir de óleo de mamona/glicerol e MDI polimérico na razão $[OH]/[NCO] = 1,2$. Além disso, parte das amostras também foi produzida com restrição de crescimento da espuma durante sua expansão, enquanto, outras foram produzidas com expansão livre. Através da análise térmica dessas espumas determinamos as faixas de temperatura em que ocorreram as principais perdas de material orgânico. Utilizando a densitometria de Arquimedes determinamos a porosidade aberta e fechada das amostras, além disso, buscamos estabelecer a correlação dessas propriedades com a variação da concentração de alumina e de silicone. Verificamos que a variação da porosidade aparente se manteve dentro de uma faixa estreita compreendida entre 80 e 90%. As amostras com maior concentração de alumina (30 e 50%) e de silicone (5 e 10%) apresentaram um comportamento mais adequado durante todo o processo, seja pela menor retração após a queima, seja pela manutenção estrutural da peça, do que aquelas com menor concentração de alumina e silicone. Dentre as amostras de sucesso, aquelas produzidas sob restrição de crescimento se destacaram positivamente com relação aquelas produzidas sob expansão livre porque apresentaram uma estrutura de poros homogênea e uma distribuição de área das células mais estreita. A concentração de silicone de 1% produziu espumas poliméricas menos homogêneas levando a dificuldade de realizar o processamento.

ABSTRACT

Reticulated ceramics have been investigated in recent years in order to obtain a controllable degree of porosity for applications which requires permeability. Among the more attractive options for obtaining this type of material is the gelcasting process which consists in incorporating the ceramic powder in the polymeric precursors before the polymerization. After that, a stage of eliminating the organic part is followed by a sintering step. As polymer system, we used rigid polyurethane foams obtained from vegetable oils and glycerol, in order to obtain a process more environmentally friendly. In this work, samples of foams were produced with different alumina concentrations (0, 10, 30 and 50% by weight) and silicone (1, 5 and 10% by mass) of polyurethane foams produced from castor oil / glycerol and polymeric MDI in the ratio $[OH] / [NCO] = 1.2$. Furthermore, part of the samples was also produced with growth restriction of the foam in all directions during its expansion, while others were produced by free expansion in one direction. Through thermal analysis of these foams we determinate temperature ranges were the major losses of organic material occurred. We used the Archimedes densitometry to determine closed and open porosity of the samples; furthermore, we sought to establish the correlation of these properties with variation in the concentration of alumina and silica. We found that the variation in the apparent porosity was kept within a narrow range between 75 and 90%. Samples with higher concentration of alumina showed a more appropriate behavior throughout the process because of its low shrinkage during firing, and the maintenance of the structural part, than those with lower concentrations of alumina. The silicone concentration of 1% produced less homogeneous polymeric foams leading to difficulty to processing.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família pela formação de caráter e apoio incondicional ao longo de toda a jornada da minha vida.

Em seguida, agradeço a minha companheira Aline Gabbardo pela compreensão e carinho dedicados durante os momentos difíceis e pelas alegrias compartilhadas nos bons momentos.

Dedico um agradecimento especial ao professor Altair pelos incontáveis ensinamentos ao longo deste tempo que compartilhamos, além da amizade formada nesta jornada.

À UFRGS e ao LAPMA, agradeço a toda estrutura e conhecimento aos quais tive total acesso e incentivo para minha formação e aprendizado.

Aos órgãos de fomento agradeço a aposta dedicada a mim e a sensação de dever cumprido ao término deste período.

À amizade, ao amor e aos caminhos sagrados que cruzaram o meu ao longo desta jornada.

À todos que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho, seja por influência direta no entendimento dos fenômenos envolvidos, seja pelo companheirismo dedicado no período de produção desta dissertação.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objetivos	3
2.	ESTADO DA ARTE.....	4
2.1.	Materiais cerâmicos	4
2.2.	Cerâmicas Reticuladas.....	7
2.3.	Processamento de materiais cerâmicos.....	10
2.3.1.	Métodos de fabricação de cerâmica reticulada.....	13
2.4.	Gelcasting.....	15
2.4.1.	Processamento básico.....	16
2.4.2.	<i>Gelcasting</i> para produção de cerâmicas reticuladas	17
2.5.	Poliuretanos	18
2.5.1.	Características	19
2.5.2.	Espumas rígidas de poliuretanos (PUR's).....	20
2.5.3.	Uso de óleos naturais para produção de PUR's	24
2.6.	<i>Gelcasting</i> utilizando poliuretano (PU)	26
2.6.1.	<i>Gelcasting</i> utilizando PU a partir de óleos naturais	28
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1.	Materiais	29
3.2.	Métodos	30
3.3.	Caracterizações	33
3.3.1.	Massa específica das PUR's.....	33
3.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	33
3.3.3.	Testes de Queima.....	34
3.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.3.5.	Densitometria de Arquimedes	35
4.	RESULTADOS	38
4.1.	Massa específica das PUR's.....	38
4.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	39
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.3.1.	Distribuição cumulativa da área das células	45
4.3.2.	Área média das células.....	50
4.3.3.	“Grau de alongamento”	51
4.4.	Testes de Queima.....	52

4.4.1.	Resíduo total	53
4.4.2.	Retração linear	54
4.5.	Cerâmicas reticuladas	55
4.6.	Densitometria de Arquimedes	57
5.	DISCUSSÃO	61
5.1.	Avaliação das PUR's sob expansão livre.....	61
5.1.1.	PUR de partida	61
5.1.2.	Efeito da adição de alumina em PUR's produzidas com 1% de silicone	62
5.1.3.	Efeito do aumento da concentração de silicone na PUR de partida.....	65
5.1.4.	Efeito combinado da adição de alumina e silicone	67
5.2.	Avaliação das PUR's produzidas com restrição de crescimento	70
5.2.1.	PUR de partida produzida com restrição de crescimento.....	70
5.2.2.	Efeito da adição de alumina em PUR's produzidas com restrição de crescimento	71
5.2.3.	Efeito da concentração de silicone em PUR's produzidas com restrição de crescimento.....	71
5.2.4.	Efeito combinado da adição de alumina e silicone em PUR's com restrição de crescimento.....	72
5.3.	Queima	73
5.4.	Cerâmica Reticulada.....	75
6.	CONCLUSÕES.....	77
7.	Referências Bibliográficas	79

1. INTRODUÇÃO

Nos diversos campos do conhecimento científico e tecnológico, existe um objetivo comum de compreender os mecanismos que regem os eventos naturais. Além dessa característica universal, os estudos em Ciência e Engenharia de Materiais se propõem a desenvolver processos que modifiquem os materiais encontrados na natureza de forma a produzir materiais com características específicas para aplicações técnicas, médicas e sociais para vivermos de forma mais confortável e segura.

A modificação de matérias-primas para obtenção de um produto final com características específicas, bem como o entendimento de quais fenômenos ocorrem durante o processamento desses materiais, é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades cada vez mais otimizadas para determinadas aplicações.

A fabricação de cerâmicas reticuladas, normalmente, consiste em um processo complexo, no qual existe uma série de parâmetros críticos para a obtenção do produto final com as características desejadas com reprodutibilidade e confiabilidade.

Nos últimos anos, diversas técnicas de consolidação vêm sendo desenvolvidas para a manufatura de corpos cerâmicos com microestrutura refinada e forma complexa, além de mínima necessidade de acabamento final. Alguns desses avanços levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias e muitas dessas acabaram sendo transferidas para a indústria metalúrgica e química em processos de filtração de metal fundido e de suportes para catalisadores (1).

Muitos desses novos processos são baseados em processos de gelificação, o qual converte uma suspensão coloidal concentrada de um líquido para um sólido, cuja geometria pode ser definida pelo uso de um molde no formato de interesse. Esses processos são conhecidos por processos de *gelcasting* e têm sido utilizados com sucesso na fabricação de cerâmicas reticuladas (1).

Cerâmicas reticuladas são materiais altamente porosos e são utilizados em aplicações nas quais há transporte de fluidos através da microestrutura (2). Esse material consiste de uma rede de células, usualmente esféricas e altamente interconectadas, com densidades tipicamente de 6% da densidade teórica (3).

As propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos, como inércia química, refratariedade e resistência à abrasão, bem como as propriedades associadas aos sólidos celulares (reticulados), como alta área superficial, permeabilidade e baixa condutividade térmica, permitem, em cada caso, uma grande variedade de aplicações. Por isso, quando unidas em um material cerâmico reticulado, abrem a possibilidade de atendimento de demandas cada vez mais específicas (4).

Os processos de *gelcasting* inicialmente foram desenvolvidos para produção de cerâmicas densas (5). Em seguida, surgiu a iniciativa de utilizar esses processos de gelificação para a produção de cerâmicas reticuladas. O processo de *gelcasting*, indicado para produção deste

tipo de material, consiste na incorporação do material cerâmico a um precursor polimérico, na eliminação da parte orgânica durante o processo e na sinterização plena do material. Para produção de cerâmicas reticuladas, a etapa de geração das bolhas (que darão origem aos poros) torna-se crítica. As principais abordagens para produção controlada dessas bolhas são: adição de agente surfactante na suspensão cerâmica seguida de agitação mecânica intensa (6; 7) e uso de espuma polimérica para criação de porosidade (2).

Dentre os diversos processos de gelcasting que podem produzir cerâmicas reticuladas, aquele que utiliza poliuretano expandido apresenta algumas vantagens como a correlação direta da etapa de expansão da suspensão e a polimerização (reticulação) dos monômeros e a produção de uma porosidade fina e homogênea. Além disso, o uso de poliuretano expandido abre a possibilidade de utilização de óleos naturais como precursor polimérico, visando reduzir possíveis impactos ao meio ambiente.

O esgotamento de recursos oriundos do petróleo e a necessidade de buscar alternativas naturais alavancaram o uso de fontes renováveis na síntese de novos materiais. Alguns recursos renováveis utilizados são: os açúcares, o amido, a celulose, as gorduras e os óleos de origem animal e vegetal. Os óleos vegetais são matérias-primas abundantes, além de apresentarem toxicidade baixa (ou mesmo nula). Possuem usualmente baixo custo de produção e de processamento e são biodegradáveis (8; 9).

Esses óleos naturais podem ser utilizados na produção de poliuretano (PU) e, em particular, de PU expandido, tendo a função do polioliol na reação com o isocianato na polimerização da espuma (10; 11).

Dentro desse contexto, a proposta central deste trabalho é investigar a viabilidade do uso de espumas rígidas de poliuretano, obtidas a partir de óleos vegetais e glicerol, para produção de cerâmicas reticuladas de alumina (Al_2O_3) de alta pureza, visando obter-se um processo ambientalmente amigável. Foram avaliadas diferentes concentrações de alumina (material cerâmico) de 0, 10, 30 e 40% com adições de silicone (estabilizador) de 1, 5 e 10% em espumas de poliuretanos produzidas a partir de óleo de mamona/glicerol e MDI polimérico na razão $[\text{OH}]/[\text{NCO}] = 1,2$.

1.1.Objetivos

Verificar a viabilidade de uso de espumas rígidas de poliuretano, obtidas a partir de óleo de mamona/glicerol e MDI polimérico na razão $[OH]/[NCO] = 1,2$, para produção de cerâmicas reticuladas de alumina (Al_2O_3) de alta pureza.

Determinar o efeito, sobre a microestrutura do corpo cerâmico produzido, das condições de expansão (livre ou confinada), bem como da concentração de alumina (material cerâmico) e silicone (estabilizador) adicionados à mistura de partida.

Entender os mecanismos de formação da espuma polimérica com carga inorgânica, bem como do processo de extração da fase orgânica durante a queima da peça cerâmica. Compreender os efeitos dessas etapas do processo sobre a microestrutura final da cerâmica reticulada

Em termos gerais, tem-se por objetivo desenvolver uma metodologia de fabricação de cerâmicas reticuladas, usando insumos naturais renováveis, na qual seja possível, através do controle dos parâmetros do processo de fabricação, controlar as propriedades finais (como porosidade e estrutura de células) do produto para que este possa suprir as necessidades específicas das possíveis aplicações, como filtração de metal fundido e suporte catalítico.

2. ESTADO DA ARTE

Para um entendimento adequado do processo de fabricação de cerâmicas reticuladas, é importante uma revisão inicial de alguns conceitos básicos de materiais cerâmicos e as diferenças entre cerâmicas tradicionais e avançadas.

As cerâmicas reticuladas são classificadas como cerâmicas avançadas em função das propriedades únicas destes materiais e da necessidade de um entendimento aprofundado e um controle rigoroso do seu processo de fabricação, para que essas propriedades sejam obtidas de forma confiável e reproduzível.

O método de *gelcasting*, utilizado nesse trabalho para produção de cerâmicas reticuladas, consiste de uma etapa de preenchimento do molde (estabelecimento da forma, conformação), que é seguida da solidificação da peça através de uma polimerização *in situ* do sistema de ligantes. Usando esse método, podem-se produzir tanto cerâmicas altamente densificadas, quanto cerâmicas reticuladas com alta porosidade, dependendo do sistema polimérico utilizado.

Dentre os diversos processos de *gelcasting* que podem produzir cerâmicas reticuladas, aquele que utiliza poliuretano expandido apresenta algumas vantagens como a correlação direta da etapa de expansão da suspensão e de polimerização dos monômeros, e a produção de uma porosidade fina e homogênea.

Além disso, o poliuretano expandido permite a utilização de óleos naturais como precursor polimérico, visando reduzir possíveis impactos ao meio ambiente, pela diminuição da dependência de reagentes derivados do petróleo.

2.1. Materiais cerâmicos

O termo “cerâmico” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico à alta temperatura, conhecido atualmente como “sinterização” (12).

Os materiais cerâmicos (informalmente chamados de “cerâmicas”) consistem de compostos que são, usualmente, formados entre elementos metálicos e não-metálicos, nos quais as ligações interatômicas são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. Existem muitas fases cerâmicas em função das inúmeras possibilidades de arranjos entre átomos metálicos e não-metálicos, bem como pelas diversas possibilidades de arranjos estruturais diferentes para uma mesma combinação (13).

As cerâmicas são divididas geralmente em dois grupos principais: óxidas (presença de O) e as não-óxidas (e.g. nitretos e carbetos). Em função da natureza variada de suas ligações químicas e por serem, usualmente, formadas por mais de um tipo de elemento químico, as estruturas cristalinas das cerâmicas são, em geral, mais complexas do que as dos metais.

A relação entre ligações covalentes e iônicas varia de 4:6 (cerâmicas óxidas) a 9:1 (cerâmicas não-óxidas). As diferenças no tipo de ligação atômica são responsáveis pelas diferenças de dureza e módulo de Young dos materiais cerâmicos. As cerâmicas com ligações covalentes tipicamente possuem alta dureza, rigidez e alta temperatura de fusão (14).

Como a estrutura cristalina das cerâmicas é menos simétrica que a estrutura dos metais, mesmo que haja um aumento de temperatura até próximo ao ponto de fusão, não há a ativação de mais do que dois ou três sistemas de deslizamento de discordâncias. Sendo assim, há pouca deformação plástica e dureza elevada persiste mesmo em altas temperaturas, ao contrário dos metais.

Um fato em comum entre as diferentes cerâmicas é que a banda eletrônica de valência desses materiais está completa e o “gap” para a próxima banda costuma ter um alto valor. Dessa forma, por causa da ausência de elétrons livres, esses materiais geralmente são bons isolantes elétricos e térmicos (a não ser no caso de cerâmicas semicondutoras, a condução térmica fica limitada à contribuição de fônons). Além disso, a natureza das ligações químicas faz com que sejam mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e os polímeros (15).

Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são a classe de materiais com os maiores valores de dureza encontrados, porém são quebradiços (materiais frágeis). Sua consolidação se dá através do uso de alta temperatura, às vezes somada à aplicação de pressão (12).

As cerâmicas costumam ser subdivididas em duas grandes categorias: tradicionais e avançadas. As cerâmicas avançadas (ou técnicas) são produzidas a partir de matérias-primas sintéticas de alta pureza. Este fator, aliado a um rígido controle de todo o processo de produção, confere um alto domínio sobre as propriedades finais da peça. Isso permite que essas peças sejam submetidas a rigorosas condições de trabalho, exigindo alto desempenho e propriedades ímpares como alta dureza, alta resistência ao desgaste, inércia química e alto ponto de fusão, entre outras.

Tipicamente, as cerâmicas tradicionais provêm de matérias-primas de composição inconstante, normalmente de origem natural e, eventualmente, aditivadas com matérias-primas sintéticas. Isso resulta em um menor controle das suas propriedades finais. São incluídas na classe de cerâmicas tradicionais as peças da indústria da construção civil e artefatos domésticos. A Tabela 1 - Principais parâmetros dos materiais cerâmicos tradicionais e avançados . mostra um resumo das principais diferenças entre cerâmicas tradicionais e avançadas.

PARÂMETRO	CERÂMICA	
	AVANÇADA	TRADICIONAL
Matéria-prima	Sintética	Natural
Tamanho de partícula	< 10 µm	0,5 – 1000 µm
Preparação do pó	Altamente controlado	Convencional
Conformação	Altamente controlado	Convencional
Sinterização	Pouca ou nenhuma fase vítrea	Considerável % de fase líquida

Tabela 1 - Principais parâmetros dos materiais cerâmicos tradicionais e avançados (16).

- *Alumina*

A alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) é um material cerâmico, que pode existir em diferentes formas (fases), mas que costuma ser empregado na fase α , a qual é obtida quando o hidróxido de alumínio é aquecido a uma temperatura maior que 1100°C. Suas ligações são predominantemente iônicas e a estrutura é hexagonal compacta (16).

A principal matéria-prima para a obtenção da alumina é a bauxita. A maior parte da alumina produzida comercialmente é obtida da calcinação do hidróxido de alumínio, feita pelo processo Bayer. Ele envolve a digestão da bauxita em soda cáustica e a subsequente precipitação do hidróxido de alumínio. Alguns minerais, sendo os sais de flúor os mais comumente utilizados, são freqüentemente usados para catalisar a reação e baixar a temperatura até que a fase α -alumina seja formada. A principal impureza associada a este método de produção é o óxido de sódio (15).

Vários tipos de alumina são produzidos com diferentes tamanhos de grão, morfologia e impurezas químicas. Assim, em termos de pureza, após a calcinação, as aluminas são divididas em alta soda, média soda (nível de soda entre 0,15 e 0,25 % em peso) e baixa soda. A categoria do pó definirá o tipo de aplicação em que poderá ser usado. Alumina de baixa soda (menos de 0,1% em peso), por exemplo, é largamente utilizada em áreas da eletrônica.

As principais características da alumina são a alta resistência à compressão, alta dureza, resistência à abrasão, inércia química, resistência ao choque térmico, alto grau de refratariedade e alta resistividade elétrica mesmo em altas temperaturas. Na Tabela 2 - Propriedades da alumina . estão listados valores de algumas das propriedades mais importantes da alumina.

Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	3,98
Dureza Vickers – 1 kg (GPa)	15
Calor Específico (J / kg.K)	755
Expansão Térmica 20-1000°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8,5
Temperatura de Fusão (°C)	2050

Tabela 2 - Propriedades da alumina (16).

Além dessas propriedades de alto interesse tecnológico, a alumina tem como característica uma grande produção mundial (em torno de 45 milhões de toneladas/ano) e, por isso, um preço que não é sujeito a grandes flutuações, o que faz com que seja o óxido cerâmico mais utilizado atualmente.

Esse material encontra variadas aplicações em diferentes campos tecnológicos, como: velas de ignição, substratos eletrônicos, telhas resistentes à abrasão, ferramentas de corte, biocerâmicas (*in vivo*), artigos de laboratório e peças resistentes ao desgaste para a indústria têxtil e de papel.

A alumina encontra aplicações também como carga em materiais poliméricos. Além dela, diversos tipos de materiais também podem ser utilizados como carga. Entre os materiais inorgânicos utilizados são: carbonato de cálcio, hidróxido de alumínio, sílica, dióxido de titânio e talco. Alguns dos materiais orgânicos usualmente utilizados são: negro de fumo e fibras naturais (17).

2.2.Cerâmicas Reticuladas

Quando o homem constrói grandes estruturas de suporte de carga, ele utiliza sólidos densos: aço, concreto, vidro. Quando a natureza faz o mesmo, ela normalmente usa materiais reticulados (celulares): madeira, osso, coral. Usualmente, materiais reticulados permitem simultaneamente maiores valores de rigidez e força e menor peso total.

Cerâmicas reticuladas são materiais de baixa densidade (tipicamente de 6% da densidade teórica), frágeis e altamente porosos, que são considerados cerâmicas avançadas, porque utilizam matérias-primas sintéticas e rigoroso controle do processo, mas também, em função da necessidade de obter uma propriedade específica de uma forma controlada e reproduzível: a porosidade. Pela combinação de materiais cerâmicos e processamentos apropriados, cerâmicas reticuladas podem também possuir propriedades mecânicas e térmicas relativamente elevadas, alta resistência a ataques químicos e alta uniformidade estrutural (18).

As cerâmicas reticuladas podem apresentar poros fechados ou abertos (interconectados), que podem ser vistos como uma estrutura celular definida por uma rede tridimensional de pequenas barras, normalmente chamadas na literatura por *struts* (19). Em função da sua forma geométrica e da maneira como essas células são interconectadas, as cerâmicas reticuladas podem ser classificadas em dois grandes grupos: espumas e estruturas tipo favos de mel.

Nas estruturas tipo favo-de-mel (*honeycomb*) as células formam um arranjo bidimensional, enquanto as espumas são compostas de um arranjo tridimensional de polígonos ocos. As espumas são subdivididas em duas categorias, levando em conta se as suas células possuem janelas sólidas ou não. Caso as células da espuma apresentem material somente nos *struts*, ela é dita de “célula aberta” (*open-cell*). Se as janelas da célula estão presentes, a espuma é dita de “célula fechada” (*closed-cell*) e as células estão isoladas uma das outras. Existe também a possibilidade de as células da espumas serem parcialmente fechadas e parcialmente abertas (7). As principais estruturas da célula são apresentadas na Figura 1.

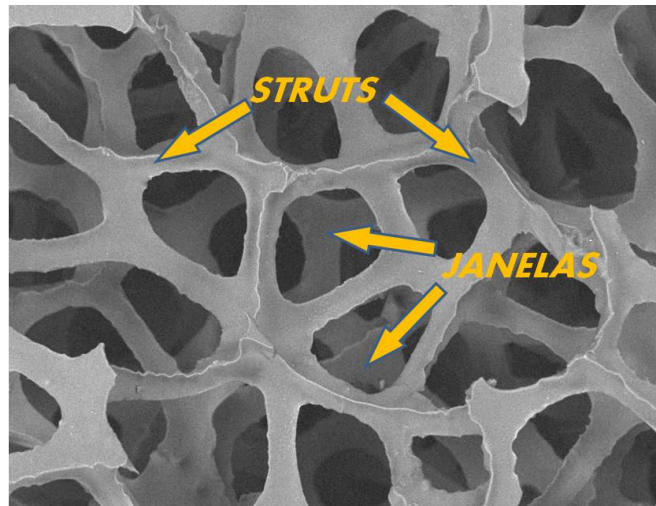


Figura 1 - Principais estruturas da célula (20).

A Figura 2 apresenta, de forma esquemática, representações de uma espuma com células fechadas (à esquerda) e uma espuma com células abertas (à direita). Cada uma dessas possibilidades de microestrutura das espumas permite a sua utilização em áreas diversas como isoladores térmicos para o caso da espuma com células fechadas e suporte catalítico para o caso da espuma com células abertas, devido à grande área superficial que essa estrutura possui.

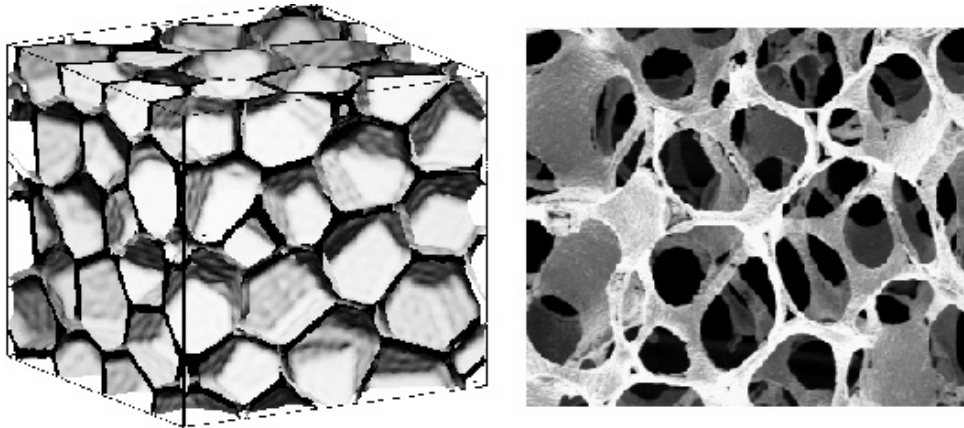


Figura 2 - Espuma com células fechadas (esquerda) e com células abertas (direita) (2).

Utilizando a técnica da réplica é possível obter espumas cerâmicas com células abertas, desenvolvido inicialmente em 1963. Contudo, esta técnica possui uma desvantagem intrínseca uma vez que a remoção da espuma polimérica (*template*) deixa um “buraco” ou um resíduo carbonáceo no centro de cada *struts* que se caracteriza como um defeito crítico para as propriedades mecânicas.

A Figura 3 apresenta cerâmicas reticuladas do tipo espuma cerâmicas produzidas pelo método de replicação de espumas poliméricas (conhecida por “técnica da réplica”) a partir de diferentes matérias-primas (alumina, carbetto de silício e mulita).



Figura 3 - Cerâmicas reticuladas (espumas cerâmicas) (5).

As espumas cerâmicas com células abertas são conhecidas por possuírem alta permeabilidade, alta área superficial específica, boas características isolantes, alta refratariedade e longo tempo de vida em ambientes hostis. São características dessas espumas a alta porosidade, uma superfície de poros bem desenvolvida e uma estrutura porosa tridimensional em forma de rede (21).

Espumas cerâmicas macroporosas (diâmetro médio de poros > 1 mm) possuem alta porosidade (75-90%) e exibem uma estrutura de rede tridimensional com células abertas. Elas são utilizadas em uma ampla faixa de aplicações como, por exemplo, membranas, mobílias para fornos, conversores catalíticos, isoladores, dispositivos médicos, como material interno de construções do tipo “sanduíche” ou em estruturas laminares leves, devido a sua alta área específica, alta permeabilidade, baixa condutividade térmica e resistência à alta temperatura, resistência a ataques químicos e baixa densidade, dependendo dos materiais utilizados e do processo (22).

Cerâmicas reticuladas são amplamente usadas na filtração de metais fundidos. Nesta aplicação, os materiais precisam suportar altas temperaturas, resistir mecanicamente ao fluxo de metal fundido através de sua estrutura, além de possuir uma microestrutura com uma característica específica que é uma porosidade interconectada e homogênea. Este é um exemplo de uma aplicação específica que só é atendida com materiais avançados e desenvolvidos no sentido de atender tal demanda (23).

Membranas micro-porosas de alumina são usadas para separação de micróbios de água potável durante o tratamento de efluentes, concentração de sucos de frutas em indústria alimentícia e filtração de bebidas para clarificação e esterilização. Outras aplicações incluem substratos para nano-filtração, ultra-filtração e membranas de osmose reversa (24).

Algumas outras aplicações das cerâmicas reticuladas são: filtração e purificação de gases, suporte catalítico, isolamento térmico em temperaturas elevadas, filtros exaustores para motores a diesel, biomateriais, queimadores para combustão de gases, trocadores de calor, combustores catalíticos, conversores catalíticos para controle de emissões gasosas em automóveis e materiais leves para construção (4).

Os principais campos nos quais são utilizados esses materiais especiais são os campos aeroespaciais, biomedicina, indústria eletrônica, química e metalúrgica, combate a poluição, entre outros (18).

2.3.Processamento de materiais cerâmicos

Uma das principais preocupações na utilização de materiais cerâmicos é o método de fabricação. Diferentemente de outros tipos de materiais, como polímeros e metais, que possuem operações acima da temperatura de fusão ou utilizando deformação plástica, os materiais cerâmicos possuem elevada temperatura de fusão, alta dureza e natureza mecânica frágil. Essas características tornam os métodos convencionais de conformação de materiais inviáveis técnica ou financeiramente (comercialmente) (25).

Algumas peças cerâmicas são conformadas a partir de uma mistura preparada com materiais cerâmicos particulados e aditivos. Esses aditivos precisam ser extraídos (quimicamente ou termicamente) e a peça precisa ser consolidada em altas temperaturas, processo conhecido como sinterização. Por outro lado, os vidros geralmente são conformados em temperaturas elevadas a partir de uma massa fluída, que se torna mais viscosa conforme o

resfriamento avança até a solidificação completa. Os cimentos são conformados pela colocação de uma pasta fluida no interior de moldes, que endurece em função de reações químicas e assume um formato permanente (12).

O sistema de produção de peças cerâmicas, proposto neste trabalho, se enquadra na categoria dos métodos de processamento de materiais cerâmicos através da conformação e sinterização de um material particulado (pó). O esquema a seguir (Figura 4) representa as principais etapas dessa categoria de processamento. Os detalhes de cada uma dessas etapas podem ser encontrados na ampla literatura existente sobre processamento de materiais cerâmicos. Na sequência dessa seção, iremos nos limitar a uma discussão mais detalhada apenas da etapa de conformação do corpo a verde, que nos permitirá salientar as especificidades do método utilizado neste trabalho.



Figura 4 - Etapas do processamento de materiais cerâmicos (25).

Os processos que se propõem a produzir materiais através do processamento do pó têm na conformação uma etapa crítica, que normalmente é a primeira a ser definida. A partir dessa definição os parâmetros das demais etapas são determinados. Além disso, os processos são nomeados em função desta etapa, por exemplo, moldagem por injeção, prensagem, *gelcasting*. Apesar dos processos envolverem todas as etapas do processamento de pós, a nomeação é baseada na etapa de conformação.

Obviamente, a definição da etapa de conformação terá efeitos em todas as outras etapas, já que conforme o tipo de moldagem escolhido será necessário utilizar um sistema de ligantes específico além de etapas de secagem ou de extração de ligantes adequadas. Ou seja, existe uma correlação entre as etapas do processo. O compromisso entre os parâmetros dessas etapas é fundamental na obtenção das propriedades específicas para uma determinada aplicação.

A conformação da peça próxima ao formato final é desejável para reduzir gastos com processos de acabamento. A eficiência da produção de materiais cerâmicos é relativamente baixa, quando comparada à eficiência na produção de metais e polímeros, e se torna ainda menor quando há necessidade de acabamento das peças.

Uma peça cerâmica conformada retém certa porosidade, bem como uma resistência mecânica insuficiente para a maioria das aplicações práticas. Além disso, ela normalmente mantém parte do sistema ligante adicionado para auxiliar no processo de conformação. A peça recém conformada (peça a verde) deve possuir uma resistência mecânica suficiente para permanecer íntegra durante as operações de transporte, secagem e sinterização.

A seguir serão apresentados alguns métodos de conformação de materiais cerâmicos mais usuais e já bem estabelecidos na indústria:

- *Colagem de barbotina (slip casting)*

A colagem de barbotina é um processo muito antigo e largamente empregado na produção de peças cerâmicas devido à sua relativa simplicidade e baixo custo de investimento. Esse processo consiste em uma suspensão coloidal de particulados cerâmicos (barbotina) posta em um molde poroso que remove o solvente formando a peça conformada (peça a verde). A barbotina é composta de pó cerâmico (aproximadamente 70% em volume), solventes (em geral, água) e aditivos (dispersante, plastificantes, etc.). O molde poroso, normalmente de gesso, possui grande pressão capilar em função do tamanho dos poros (inferior a 0,1 μm) e, por isso, absorve os solventes (12).

O processo tem início no preenchimento do molde poroso pela barbotina. A partir disso, ocorre a aproximação e deposição das partículas do pó na superfície do molde. Quando essa deposição progride, forma-se uma parede com a espessura desejada e o excedente de barbotina pode ser drenado. A peça permanece no molde até que o restante do solvente seja removido e a peça “descole” das paredes sendo, então, retirada do molde. Tem-se, assim, a peça a verde. Esse método é usualmente utilizado no processamento de cerâmicas tradicionais para aplicações que não sofram solicitações mecânicas muito elevadas. A reprodutibilidade com relação às dimensões da peça não é muito elevada.

- *Moldagem por injeção*

A moldagem por injeção de peças cerâmicas originou-se a partir de uma adaptação do processo homônimo de conformação de polímeros. Consiste, inicialmente, na pré-mistura do pó inorgânico com o sistema polimérico (ligantes) e pela injeção em molde dessa mistura, usando o polímero para fornecer o fluxo na conformação e a resistência mecânica para

manuseio. Depois de resfriamento para solidificação total, a peça é ejetada do molde e encaminhada para a remoção dos ligantes orgânicos (25).

A moldagem por injeção de pós é usada em produções industriais de peças cerâmicas pequenas e de formato complexo e com alta precisão dimensional. Esse processo permite produções em larga escala e excelente reprodutibilidade. Praticidade e eficiência são características comuns desse processo quando seus parâmetros estão bem estabelecidos. O custo do processo por peça torna-se elevado porque a etapa de extração de ligantes é ineficiente uma vez que requer taxas de aquecimento muito pequenas (26).

- *Prensagem*

A prensagem é o processo de conformação mais amplamente utilizado em função da produtividade e da habilidade de produzir peças com amplas possibilidades de tamanho e forma próximas a tolerâncias dimensionais, com baixíssima retração de secagem. Produtos produzidos por prensagem incluem uma grande variedade de cerâmicas magnéticas e dielétricas, produtos de alumina técnica (portadores de chip e velas de ignição), cerâmicas de engenharia (ferramentas de corte e sensores refratários, entre outros) (25).

Em essência, uma massa pulverizada, contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de outro elemento aglutinante, é compactada no formato desejada, mediante pressão em matriz rígida. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaço vazio é eliminada pelo uso de partículas maiores e mais finas misturadas em proporções apropriadas. A princípio, não existe qualquer deformação plástica das partículas durante o processo de compactação, como pode ocorrer com os pós de metais. A prensagem deve eliminar poros grandes e produzir um corpo com densidade uniforme e resistência mecânica adequada para as etapas de ejeção e manuseio. Existem três procedimentos básicos de prensagem de pós: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem a quente (12).

2.3.1. Métodos de fabricação de cerâmica reticulada

A produção de cerâmicas reticuladas utiliza, comumente, os conceitos do processamento de pós (*powder processing*) tratados anteriormente. Como não se trata de um campo recente de estudos, um amplo conhecimento teórico-prático já está estabelecido; com isso, pode-se perceber que diversos métodos de conformação já são aplicados na produção industrial de materiais cerâmicos e metálicos por processamento de pós.

Uma grande parte das etapas destes processos é coincidente ou similar aos métodos já descritos como, por exemplo, as etapas de preparação dos pós e aditivos, a secagem (eliminação do solvente), a remoção dos ligantes (extração de ligantes) e a sinterização.

Essencialmente, os processos diferem radicalmente na etapa de conformação, na qual as mistura de pós, ligantes e aditivos, tem seu formato definido, geralmente por um molde, e pode seguir o caminho natural deste tipo de processamento.

Os processos de fabricação de cerâmicas reticuladas derivam dos processos usuais de processamento cerâmico, com algumas diferenças na escolha do sistema ligante (espuma polimérica) ou mesmo a utilização de reagentes específicos (surfactante), para obter a propriedade de interesse (variação dos parâmetros do processo). Mesmo assim, a idéia principal reside em: a partir de uma suspensão de pó cerâmico obter-se uma espuma cerâmica sólida com porosidade controlável.

Os parâmetros do processo determinam as propriedades finais da estrutura da espuma e, conseqüentemente, o domínio da aplicação. A caracterização dos parâmetros do processo, a microestrutura e a arquitetura interna da espuma é essencial para quem produz e para quem utiliza esses materiais (4).

Em geral, estes processos proporcionam corpos com baixa resistência mecânica a verde (imediatamente antes da sinterização), microestruturas com grande quantidade de trincas, ou ainda poros com extremidades agudas que atuam como concentradores de tensão mecânica. Estas características limitam a resistência mecânica do produto, impondo sérias restrições ao seu uso em aplicações estruturais. Portanto, a fabricação de cerâmicas reticuladas com propriedades mecânicas superiores apresenta um grande potencial ainda a ser explorado (19).

A grande variedade de aplicações das cerâmicas reticuladas tem origem nas características de material cerâmico e de sólido celular destes materiais. Contudo, para atingir essas variações nas propriedades, foram desenvolvidos muitos métodos de fabricação. Por isso, é possível atualmente atingir propriedades bem específicas, dependendo da aplicação.

Diversos processos têm como objetivo a produção de peças cerâmicas com geometria complexa, além de uma peça a verde com maior resistência mecânica, para que possa ser facilmente manipulada, ou mesmo submetida a processos de retificação ou acabamento (18).

Dentre os principais processos, destacam-se: alteração das condições de sinterização com o objetivo de alcançar uma densificação parcial; incorporação de materiais orgânicos ao pó cerâmico, para que se volatilizem durante a queima, dando origem aos poros (*hollow beads method*); impregnação de uma espuma polimérica com uma suspensão cerâmica; processos de polimerização *in situ* (*gelcasting*) (22).

Alguns destes processos serão apresentados mais detalhadamente a seguir. O processo de *gelcasting*, como tema deste trabalho, será apresentado com maiores detalhes no capítulo 2.4.

- *Replicação de espuma polimérica*

O método de replicação de espumas poliméricas, comumente conhecido como “método da réplica”, foi patenteado em 1963. É, possivelmente, o método mais popular na produção de espumas cerâmicas com células abertas (2).

O processo envolve o revestimento de uma espuma polimérica com células abertas por uma suspensão cerâmica, seguida por uma etapa de extração de ligantes da peça e, finalmente, por uma etapa de sinterização a qual produz uma espuma cerâmica como réplica da espuma polimérica inicial. Este método produz espumas cerâmicas com uma ampla maioria de células abertas e com tamanho de células da ordem do tamanho de célula da espuma polimérica.

Esse método possui uma característica que deixa um buraco ou um resíduo carbonáceo no centro de cada *strut* como resultado da extração de ligantes do esqueleto (*skeleton*) polimérico. Esse defeito é crítico e afeta negativamente as propriedades mecânicas, restringindo possíveis aplicações deste material.

As propriedades da espuma cerâmica produzidas por este método podem ser ajustadas pela variação da viscosidade da suspensão e das características da espuma polimérica, como densidade e características da porosidade (tamanho, forma e distribuição de poros).

- *Método das esferas ocas (hollow beads method)*

A utilização de material orgânico com a função específica de originar a porosidade da peça cerâmica é uma rota alternativa chamada de “método das esferas ocas” (*hollow beads method*). O material orgânico adicionado está, em geral, na forma de partículas esféricas. Entretanto, outros formatos de partículas podem ser aplicados.

Este método consiste em adicionar materiais orgânicos ou poliméricos com uma suspensão cerâmica tradicionalmente utilizada nos métodos de colagem de barbotina. Em seguida, o processamento segue o caminho normal de processamento de pós, ou seja, conformação, extração de ligantes e sinterização (4).

Sendo assim, o material orgânico inicial dá origem à porosidade. Por isso, a concentração de material orgânico tem relação direta com a porosidade total, enquanto o formato das partículas orgânicas origina o formato das células da cerâmica reticulada. A partir disso, percebemos que este método permite a produção de peças com células fechadas, caso não haja material orgânico suficiente para que cada partícula deste material tenha contato com outra partícula (18).

2.4. Gelcasting

Gelcasting, ou conformação por gelificação, é um processo de conformação de materiais cerâmicos, desenvolvido para contornar algumas limitações das rotas de processamento apresentadas anteriormente, além de permitir novas formas de atingir determinadas propriedades. Ele permite também a produção de espumas cerâmicas, porque permite um controle da microestrutura através da variação de seus parâmetros (27).

Este processo combina o processo de colagem tradicional com a química de polímeros. Uma suspensão de material cerâmico particulado (barbotina) é misturada com uma solução de monômeros orgânicos, que é, então, posta em um molde, onde ocorrem reações de polimerização *in situ* que tornam a peça sólida e no formato da cavidade do molde.

O processo segue com a retirada da peça do molde, que é levada para a etapa de extração de ligantes para remoção do sistema polimérico. Por fim, há a sinterização da peça. Com isso, podem-se obter peças cerâmicas totalmente sinterizadas e com alta densidade. Entretanto, esse processo permite que, com pequenas alterações, a peça final mantenha algumas

características microestruturais do sistema polimérico como, por exemplo, a estrutura de poros (28).

O processo de *gelcasting* foi primeiramente desenvolvido no Oak Ridge National Laboratory, no início dos anos 90. Inicialmente, foi empregado um sistema que utilizava dissolução de monômeros acrilato multifuncionais em solventes orgânicos. Estes monômeros, quando polimerizados por iniciadores de radical livre, formam um gel altamente reticulado de polímero-solvente. Contudo, problemas ambientais e custos adicionais devido à remoção do solvente, limitam a utilização deste sistema e, de certa forma, direcionaram o desenvolvimento de sistemas alternativos que contornem essas limitações (27).

2.4.1. Processamento básico

A Figura 5 apresenta, de forma esquemática, um sistema genérico usualmente utilizado na conformação de peças cerâmicas pelo processo de *gelcasting*.

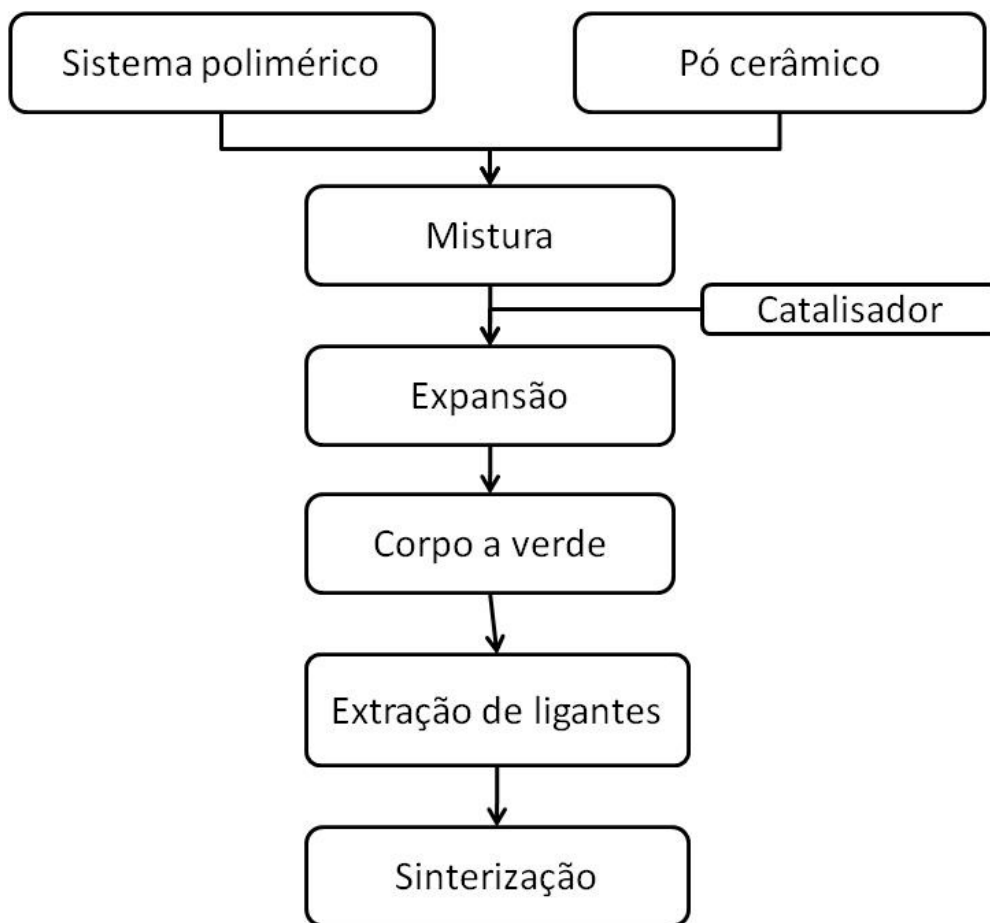


Figura 5 – Etapas do processo de *gelcasting* mais usualmente utilizadas (27).

Neste processo, uma polimerização *in situ* de um (ou mais) monômero(s) orgânico(s) por agente reticulador é utilizada para solidificar, no formato final da peça, uma suspensão de pó cerâmico concentrada. Assim que o pó cerâmico, os monômeros, o agente reticulador, os iniciadores e o acelerador são postos em um molde, a polimerização tem início.

Após uma etapa de secagem, a peça pode ser aquecida até temperaturas mais elevadas para a remoção da parte orgânica. Quando a peça é levada a temperaturas ainda maiores, tem início o processo de sinterização, que produz a sua densificação (5).

Uma característica interessante e muitas vezes buscada é que a peça a verde resultante possui uma excepcional resistência mecânica, que permite não só o seu manuseio como uma possível etapa de retificação.

O grande potencial de utilização tecnológica desse processo é consequência das seguintes características: moldagem controlável, rápido ciclo de formação, mínimos defeitos de moldagem, peças a verde com alta resistência mecânica e rigidez, baixa retração na secagem e na sinterização, capacidade de processar peças em formato complexo e produção de partes cerâmicas próximas do formato final (29). Além disso, ele pode ser utilizado tanto para desenvolvimento de protótipos e fabricação de pequenas séries, quanto para produções automatizadas.

Este processo apresenta outras características interessantes como, por exemplo: não necessita de moldes caros e pode utilizar pequenas concentrações de ligantes. Além disso, alguns sistemas podem utilizar água como solvente da suspensão. Com isso, a etapa de remoção do ligante, que normalmente é crítica no processo, perde importância frente à etapa de secagem (28).

Diversos sistemas de monômeros poliméricos vêm sendo estudados e utilizados na fabricação de peças cerâmicas. Alguns dos principais sistemas são ácido acrílico, poliuretano, metacrilamida, hidroximetilmetacrilato, entre outros.

2.4.2. Gelcasting para produção de cerâmicas reticuladas

O *gelcasting* foi desenvolvido para produção de cerâmicas densas. Contudo, surgiu a necessidade de desenvolver este processo para a fabricação de espumas cerâmicas. Para isso, desenvolveu-se uma série de técnicas tentando atingir este objetivo, ou seja, produzir peças com as características das espumas produzidas pela técnica da réplica (alta porosidade interconectada), mas com tamanho de poros menor (27).

A técnica de espumação (*foaming*) da suspensão cerâmica se apresenta como alternativa para a produção de peças cerâmicas reticuladas. Essa técnica utiliza uma suspensão cerâmica aquosa, na qual é adicionado um agente de espumação (surfactante). A introdução de bolhas é realizada por agitação mecânica e, então, há a estabilização estrutural pelo prosseguimento da reação de polimerização (reticulação). A formação da espuma é influenciada pela viscosidade da suspensão. A polimerização *in situ* leva a uma rápida solidificação, resultando em um corpo

a verde mecanicamente resistente, mesmo possuindo alta porosidade. Como resultado, obtém-se uma espuma cerâmica com uma rede de poros esféricos altamente interconectados com densidades tão baixas quanto 6% da densidade teórica (3).

Uma nova idéia para a produção de cerâmicas reticuladas pelo processo de *gelcasting* foi a unificação das etapas de expansão e reticulação, utilizando um sistema de poliuretano expandido. O poliuretano expandido é um tipo de material que encontra ampla utilização e, por isso, é um sistema bastante estudado e conhecido. Uma das possibilidades dos poliuretanos expandidos é a produção de espuma rígida com porosidade fechada, usualmente utilizada como isolador térmico. A partir desse sistema, com a incorporação dos pós cerâmicos nos precursores poliméricos, pode-se produzir uma cerâmica reticulada com porosidade fina (poros micrométricos) (18).

2.5.Poliuretanos

O Poliuretano (PU) pode ser utilizado em diferentes aplicações técnicas, uma vez que pode ser constituído de diferentes microestruturas, pela variação do tipo de processo utilizado e de seus parâmetros. As principais conformações estruturais do poliuretano são espumas flexíveis e rígidas, elastômeros, adesivos, filmes e dispositivos moldados.

Poliuretanos são aplicados tanto para usos industriais quanto domésticos. Móveis, colchões e assentos de automóveis são feitos predominantemente de espumas flexíveis e semi-rígidas. Na fabricação de calçados, utilizam-se elastômeros, enquanto em construções ou para isolamento utilizam-se espumas rígidas. Outras aplicações incluem revestimento, adesivos, couro artificial, fibras têxteis e aplicações eletrônicas, entre outros (30).

- *Histórico*

Os poliuretanos (PU's) foram desenvolvidos por Otto Bayer, em 1937. O desenvolvimento comercial dos PU's começou na Alemanha no final da década de 30, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Durante a Segunda Guerra Mundial o desenvolvimento dos PU's foi descontinuado, porém desde 1946 o seu mercado tem apresentado um crescimento enorme. A década de 1950 registrou o desenvolvimento comercial de espumas flexíveis de PU's. Durante os anos 60, o uso de clorofluorcarbonetos (CFC's) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego deste material em isolamento térmico. Na década de 1970 as espumas semiflexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente usadas na indústria automotiva. Nos anos 80, o crescimento de importância comercial dos PU's foi associado à moldagem por injeção e reação (RIM). Na década de 90 e neste início de milênio, presenciamos a preocupação com o meio ambiente, com as pesquisas voltadas para a substituição dos CFC's considerados danosos à camada de ozônio, para o desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (VOC's), e para a reciclagem dos PU's (31).

2.5.1. Características

Poliuretanos (PU) são polímeros que contém ligações uretânicas. Tais ligações são produzidas pela reação exotérmica de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli. Outros reagentes como agentes de cura ou extensores de cadeia, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas e etc., também podem ser utilizados na reação (30). A natureza química, bem como a funcionalidade dos reagentes, deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas. Esta flexibilidade possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os PU's ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho (31).

O polioli é um polímero de baixo peso molecular com grupamentos hidroxila (OH⁻) ao final da cadeia. Os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica. O diisocianato usualmente é um isômero de tolueno diisocianato (TDI) ou metileno-difenil-diisocianato (MDI) podendo ser aromáticos ou alifáticos (30).

Na Figura 6, a seguir, são apresentadas as reações que ocorrem com o isocianato durante a polimerização do PU. A primeira, chamada de reação de gelificação, ocorre entre o polioli polifuncional com o isocianato formando a ligação uretânica. A reação do isocianato com o catalisador é representada como reação "2". A terceira reação demonstra o isocianato reagindo com a água, dando origem a grupos uréia e gás carbônico que expandem a espuma. As reações 3 e 4 representam a reação do isocianato com os átomos de hidrogênio ativos dos grupos uretano e uréia. Tais reações ocorrem durante a pós cura da espuma, são reações muito lentas e formam as ligações cruzadas alofanato e biureto, contribuindo para o aumento da dureza.

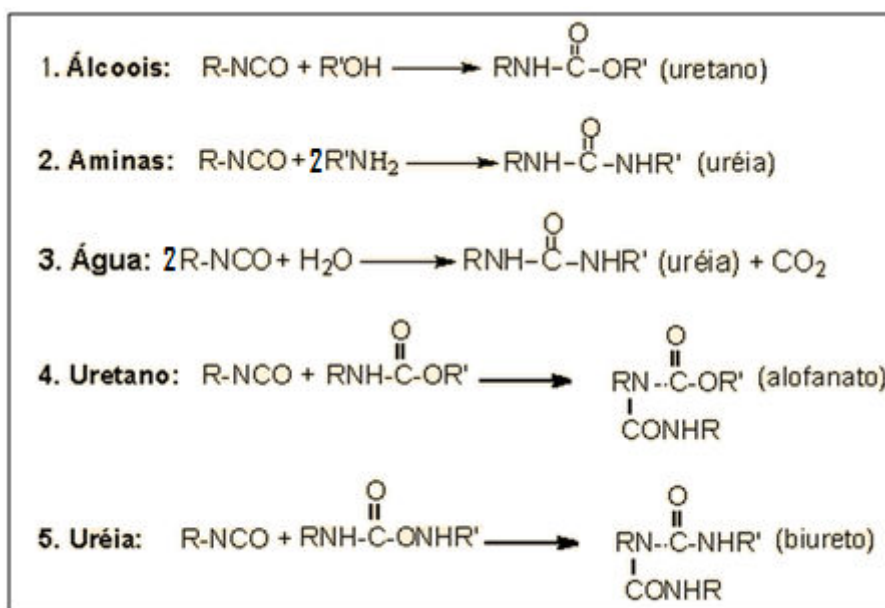


Figura 6 - Principais reações do isocianato durante a formação do PU (31).

Os agentes de expansão mais utilizados são a água, que reage com os isocianatos liberando gás carbônico e os agentes de expansão auxiliares (AEA's), que são compostos com baixo ponto de ebulição, volatilizados pelo calor desprendido durante a reação de formação dos PU's. Os pentanos possuem menor condutividade térmica, são baratos e, por isso, representam uma alternativa bastante atraente para a substituição dos CFC's, os quais estão banidos na maioria dos países.

Os surfactantes são essenciais na manufatura de muitos PU's, pois promovem a mistura de reagentes pouco miscíveis. São particularmente usados na produção de polímeros celulares, nos quais atuam no controle do tamanho das células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação. Além disso, auxiliam o crescimento da espuma através da redução das tensões nas paredes finas desses materiais. Atualmente, a maioria das espumas flexíveis e rígidas é fabricada com a utilização de organosilanos ou surfactantes a base de silicone.

As cargas (partículas ou fibras) são utilizadas na maior parte dos PU's para reduzir custos e melhorar propriedades. Os carbonatos e as fibras de vidro são os de maior uso. Além destas, cargas orgânicas, alumina, sílica, negro de fumo, entre outros, também são utilizados. Todavia, o uso de cargas inorgânicas apresenta diversas desvantagens: dificuldade de misturar e manter a dispersão; perda de propriedades físicas; dificuldades de processamento, entre outras (31).

A estrutura molecular dos PU's pode variar desde polímeros rígidos reticulados até elastômeros de cadeias lineares, ou ainda de polímeros flexíveis. As espumas flexíveis e os elastômeros têm estruturas segmentadas constituídas de longas cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano e poliuréia. Os segmentos rígidos formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios.

2.5.2. Espumas rígidas de poliuretanos (PUR's)

As espumas rígidas de PU possuem estrutura rígida altamente reticulada, responsável pelas propriedades mecânicas. Apresentam estrutura com células fechadas, que contribui também para a rigidez da espuma.

A pequena condutividade térmica (associada ao gás retido nas células fechadas), a alta resistência mecânica, a alta estabilidade química em baixas e altas temperaturas e a habilidade de formar estruturas do tipo sanduíche (*sandwich*) com diferentes materiais nas faces são as principais vantagens deste material para utilização em isolamento térmico.

O mecanismo de formação das PUR's (expansão) envolve diferentes reações químicas, que ocorrem desde a nucleação até o crescimento das bolhas. Ao final, podem se apresentar tanto na forma de estruturas porosas com densidades (massas específicas) tão baixas quanto 10 Kg/m^3 , até sólidos compactos com 1100 Kg/m^3 . Entretanto, o maior consumo é em espumas de altas densidades (28 a 50 Kg/m^3) usadas em isolamento térmico.

A adição de materiais visando aumentar as características de isolamento térmico ou diminuir a flamabilidade é estudada. Esses estudos encontraram que as cargas adicionadas se concentram principalmente nos *struts* (30).

- *Mecanismo de expansão da espuma*

O mecanismo de ação dos surfactantes de silicone (Figura 7) inclui: dispersão dos reagentes; nucleação; crescimento e coalescência das bolhas; estabilização das bolhas.

A nucleação é o primeiro evento que ocorre no processo de expansão da espuma (*foaming*) imediatamente após a mistura inicial (a) dos componentes num agitador mecânico. Minúsculas bolhas de ar introduzidas durante a mistura dos reagentes ou injetado na cabeça misturadora são responsáveis pela nucleação.

A nucleação (b) é seguida pelo crescimento das bolhas (c), tanto pela difusão do gás carbônico formado nas reações de polimerização, quanto pela difusão dos agentes de expansão auxiliares volatilizados pelo calor desprendido pelas reações exotérmicas. Quando as células começam a crescer, devido à difusão de gases, elas têm um formato esférico. Contudo, conforme o crescimento continua, essas células se encostam e passam a apresentar um formato poliédrico. Neste estágio (d), a estabilização por surfactantes é indispensável, uma vez que a formação da estrutura polimérica ainda não está completa (31).

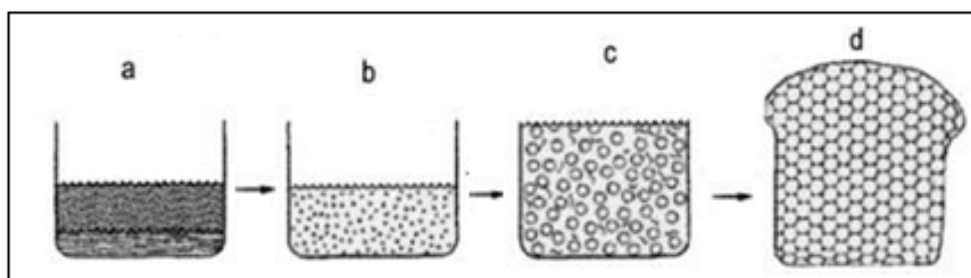


Figura 7 - (a) mistura inicial; (b) nucleação; (c) crescimento das bolhas; (d) estabilização das bolhas (31).

O perfil da expansão das espumas pode ser monitorado pela medida do seu tamanho, temperatura e viscosidade durante seu crescimento, conforme representado na Figura 8. Nessa figura, a linha vertical representa o ponto de gel, o qual pode ser tomado como o tempo em que os primeiros tirantes poliméricos formados são expelidos da espuma. Neste momento, o crescimento da espuma está quase completo, enquanto a temperatura atingiu somente 50 a 70% do seu máximo.

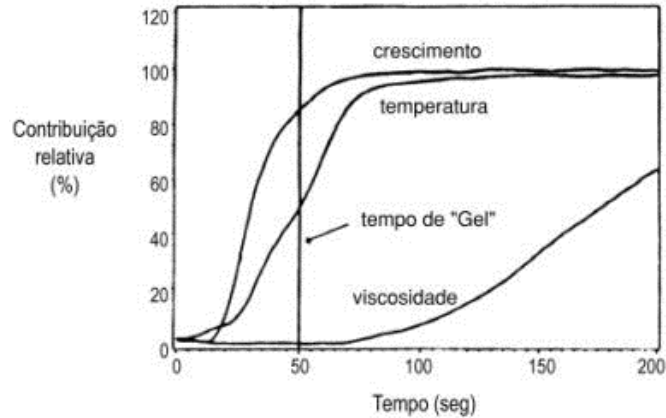


Figura 8 – Perfil de expansão de uma espuma rígida (31).

Um endurecimento significativo ocorre ainda, como mostrado pela curva da viscosidade, a qual só para de aumentar cerca de seis minutos depois. O crescimento da viscosidade devido à polimerização é acompanhado por um aumento simultâneo da temperatura. O resultado é um baixo perfil de viscosidade, que permite à espuma escoar. Após o molde ter sido preenchido, o polímero necessita de um tempo de cura antes da desmoldagem. Estudos por espectroscopia mecânica dinâmica (DMS) mostram que, com o decorrer da reação, existe um suave deslocamento da $\tan \delta$, típico de um gradual aumento da densidade de ligações cruzadas na espuma (31).

- *Ação dos surfactantes*

As principais funções dos surfactantes são: baixar a tensão superficial, promover a miscibilidade dos ingredientes, estabilizar as bolhas durante a expansão, e facilitar a incorporação do ar durante a mistura. Além disso, permitem reduzir o tamanho, aumentar o número e prevenir a coalescência das bolhas. Os surfactantes de silicone atuam em várias etapas do processo de fabricação de espumas de PU:

Dispersão dos reagentes – A primeira etapa do processo consiste na mistura dos diferentes reagentes que muitas vezes são incompatíveis. A primeira função do surfactante é auxiliar na dispersão destes ingredientes

Nucleação – Bolhas de ar são introduzidas durante o processo de mistura dos reagentes. A quantidade de ar, o número e o tamanho dos núcleos presentes são determinados pela energia de mistura (agitação mecânica) e pela atividade superficial do surfactante. Através do abaixamento da tensão superficial, o surfactante de silicone aumenta a quantidade de ar presente na mistura e previne a difusão do gás das bolhas pequenas para as grandes.

Crescimento e coalescência – O crescimento das bolhas ocorre pela difusão, para as bolhas, dos gases formados na reação entre a água e o isocianato (gás carbônico) e na vaporização do agente de expansão auxiliar pelo calor desprendido pela reação. Além disso, esses gases expandem dentro das bolhas, também devido ao calor desprendido pelas reações exotérmicas de formação de PU e poliuréia. A difusão do gás das bolhas pequenas para as grandes ocorre, quando a baixa tensão superficial favorece a redução da pressão entre bolhas

de diferentes tamanhos, resultando numa maior uniformidade de tamanho das células. A coalescência das bolhas ocorre, quando a camada líquida que separa duas bolhas é rompida.

Estabilização - Durante o crescimento da espuma, devido à expansão, as membranas entre as bolhas tornam-se mais finas (Figura 9). Com isso, a drenagem do filme e a ação da capilaridade podem levar a ruptura da parede da célula (a). Quando isso ocorre, pode haver o colapso da espuma. Então ocorre a migração de mais surfactante para a porção mais fina do filme restaurando a concentração do material com atividade superficial (b). Este processo acelera a transferência de massa, permitindo o escoamento do líquido polimérico através da superfície delgada. Como resultado, a espessura do filme polimérico é restabelecida.

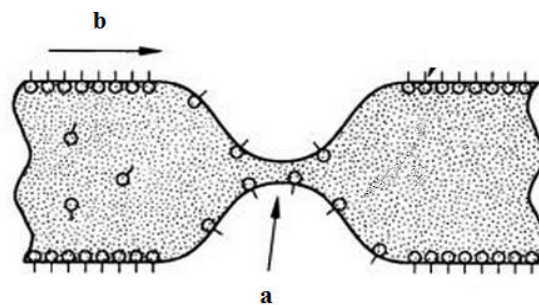


Figura 9 - (a) membrana fina; (b) migração de surfactante (31).

- *Propriedades das PUR's*

As espumas rígidas de PU são materiais termorrígidos, de baixa densidade, com células fechadas apresentando uma estrutura macromolecular altamente reticulada. Em função disso, essas espumas rígidas não podem ser fundidas, tem alto ponto de amolecimento e boa resistência a produtos químicos.

O material pode ser usado em faixas de temperatura de -200 °C a +150 °C. Apesar do seu caráter termorrígido, as espumas rígidas de PU são mais dúcteis do que quebradiças (frágeis). As propriedades dependem da densidade da espuma. A tensão de ruptura e o módulo aumentam com o aumento da densidade, enquanto o alongamento na ruptura decresce (31).

PROPRIEDADE	Unidade	Valor
Condutividade Térmica	W/mK	0,018-0,023
Densidade	Kg/m ³	> 30
Teor de células fechadas	% vol.	>90
Fator de resistência à difusão do vapor d'água	-	30/100
Resistência à compressão (10%)	N/mm ²	³ 0,10
Coefficiente de expansão térmica linear	mm/m	4,9-7,3
Temperatura máxima de uso prolongado*	°C	110-130
Temperatura máxima por períodos curtos	°C	250
Inflamabilidade	-	B2

Tabela 3 - Propriedades típicas de espumas rígidas de poliuretano (31).

A estrutura celular, formada por um conjunto de *struts* (esqueleto) e janelas (membranas que fecham as células), fornece a resistência da espuma. As propriedades deste conjunto dependem do tamanho das células e, especialmente, do seu formato. As células esféricas exibem as mesmas propriedades em todas as direções e determinam uma espuma isotrópica. Contudo, as células podem ser alongadas (elípticas) na direção do crescimento, o que faz com a espuma tenha propriedades diferentes, nos dois sentidos principais, sendo considerada anisotrópica.

Dependendo do surfactante e do agente de expansão usado, as células podem ser abertas, fechadas, ou, em alguns casos, mistas. Células pequenas têm um diâmetro menor que 0,25 mm e as grandes um diâmetro maior que 0,5 mm. As células fechadas, dependendo do agente de expansão empregado, têm coeficiente de condutividade térmica extremamente baixa, possuindo, todavia baixa absorção de som. Os processos de convecção e fluxo de gases são impedidos pelas paredes das células (31).

A queima é um processo macroscópico com vários estágios e alguns mecanismos desconhecidos. O calor decompõe o material orgânico na superfície através de um processo endotérmico. São formados produtos dessa queima, que reagem exotermicamente com o oxigênio formando espécies altamente reativas. Estes radicais livres são responsáveis pela degradação acelerada da superfície polimérica. O balanço energético positivo alimenta o processo endotérmico na superfície e a combustão prossegue. É aceito que os radicais livres H· e HO·, formados pela decomposição do material orgânico, sejam os responsáveis pelo início e prosseguimento do processo de queima.

2.5.3. Uso de óleos naturais para produção de PUR's

Os componentes essenciais dos PUR's são polióis e diisocianatos. Atualmente, existe um grande interesse na substituição dos polióis petroquímicos sintéticos por polióis vegetais, para obtenção de PUR's "ambientalmente amigáveis" e redução do custo de produção. A princípio,

foram estudados poliuretanos obtidos a partir de óleos de soja, óleo de canola, e óleo de mamona, além de milho, girassol, amendoim e oliva (11).

Poliuretanos preparados a partir de óleos vegetais possuem propriedades excelentes devido à natureza hidrofóbica dos triglicerídeos. Por outro lado, estes materiais têm uma estabilidade térmica relativamente baixa, devido à presença de ligações uretânicas. O início da dissociação da ligação uretânica está entre 150°C e 220°C, dependendo dos tipos de substituintes no isocianato e no polioliol (10).

A estabilidade térmica dos poliuretanos baseados em óleo vegetais vai depender da funcionalidade do polioliol, i.e., do número de grupos uretânicos por unidade de volume, assim como das diferenças estruturais. Reações posteriores podem ser utilizadas para modificar o polioliol, usualmente visando o aumento do número de grupos hidroxila, como por exemplo, reações de transesterificação (32; 33).

- *Polióis derivados de óleo de mamona*

O óleo de mamona é um triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico (Figura 19). Esse óleo é obtido da semente da planta "Ricinus Communis", que é encontrada em regimes tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil. O óleo de mamona é um líquido viscoso obtido pela prensagem das sementes ou extração com solvente (31).

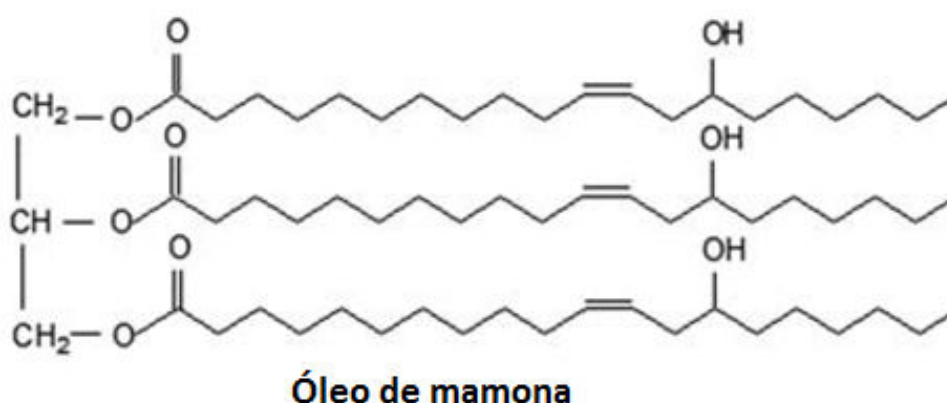


Figura 10 - Estrutura química do óleo de mamona (9).

Cerca de 90% do ácido graxo na molécula é o ácido ricinoléico (ác. 12-hidroxioléico) sendo os 10% restantes constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente ácidos oléicos e linoléicos. Com isso, a funcionalidade do óleo de mamona é aproximadamente 2,7. O valor de hidroxilas é 163 mg de OH/g de produto, com grande pureza, recomendado para o emprego em PU's (11).

2.6. Gelcasting utilizando poliuretano (PU)

Diferentemente da técnica de replicação de espuma polimérica, citada anteriormente (capítulo 2.3.1) e que utiliza espumas flexíveis de PU, o processo de *gelcasting* utiliza espumas rígidas de poliuretano. Com isso, esse processo une a etapa de gelificação e expansão.

As espumas rígidas de poliuretano são aparentemente o tipo de estrutura mais adequado para aplicação no processo de *gelcasting*, devido, principalmente, à maior resistência mecânica do corpo a verde, possibilitando inclusive a retificação das peças. Além disso, geralmente possui uma distribuição do tamanho das células fino, na ordem de <1 mm (17).

A Figura 11 apresenta um fluxograma do processo de *gelcasting*, que utiliza um sistema de PUR's para conformar as peças de cerâmica reticulada.



Figura 11 - Processo de *gelcasting* utilizando um sistema de PUR (2).

As principais diferenças com relação ao processo apresentado anteriormente (Figura 5, capítulo 2.4.1) estão na adição dos reagentes. Inicialmente, mistura-se o polioliol, o surfactante, o catalisador, os agentes de expansão (principal e auxiliar) e o material cerâmico formando a "pré-mistura 1". Contudo, usualmente, a quantidade de material particulado pode ser muito elevada, obrigando a que parte desse material seja disperso no isocianato ("pré-mistura 2").

Em seguida, realiza-se a mistura de ambas pré-misturas e ocorre o início da expansão, ou seja, da polimerização e crescimento da espuma. Por isso, logo após a última homogeneização, deve-se colocar o material no molde.

Depois de conformada, a peça a verde formada pela PUR com a carga cerâmica incorporada, segue as etapas usuais do *gelcasting*. Ou seja, segue para as etapas de extração de ligantes e sinterização. Contudo, a peça a verde produzida neste processamento apresenta alta resistência mecânica, sendo possível inclusive a retificação dessas peças (17).

Para o sistema de *gelcasting* utilizando poliuretano como estrutura básica para o material cerâmico, tem-se que, geralmente, a espuma polímero-cerâmica possui uma estrutura similar à espuma sem carga. Em ambos os casos, há uma perceptível anisotropia no formato da célula, associada com a direção de crescimento. A maioria das células está fechada na região conhecida como “janela” por uma fina membrana.

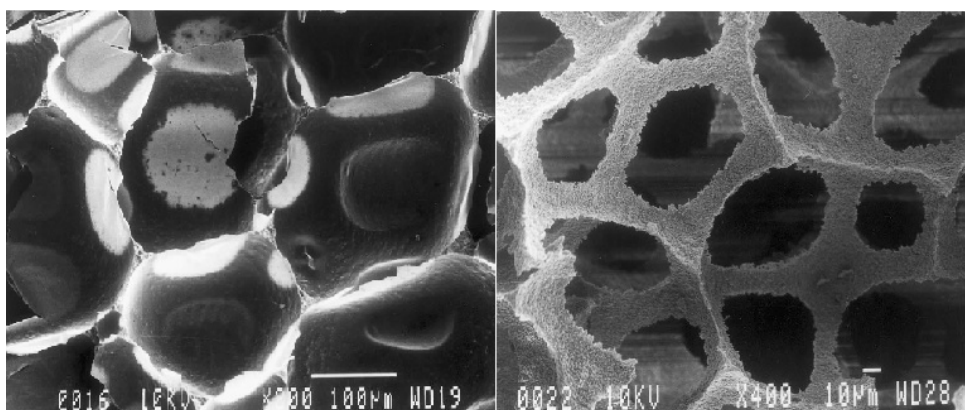


Figura 12 - Espuma cerâmica antes da queima (esquerda) e depois da queima (direita) (2).

A maior diferença entre a espuma com e sem carga está no tamanho das células, que diminui quando se compara a espuma sem carga com ela carregada. Isto pode ser atribuído, em parte, ao aumento de sítios de nucleação heterogêneo oferecido pelo pó e, também, à maior viscosidade do líquido, que tende a resistir à expansão. O material cerâmico particulado (pó) tende a ser segregado nos *struts* do polímero. Isto pode estar associado ao fluxo de alongamento biaxial do filme fino de líquido polimérico de espessura similar ao tamanho de partícula do pó cerâmico. Com isso, é possível produzir estruturas de células abertas, uma vez que a membrana que fecha a janela é perdida durante a queima.

A forma da célula é poliédrica e a média dos diâmetros das células é da ordem de centenas de micrometros, com uma distribuição de tamanho de células bem estreita. Todas as células possuem janela aberta e a média do diâmetro das janelas é da ordem de dezenas de micrometros. Sistemas poliuretânicos convencionais e comercialmente disponíveis também podem ser utilizados para produzir espumas cerâmicas com porosidade fina (tamanho da célula menor do que 1 mm). Como alternativa, sistemas aquosos de poliuretanos têm sido usados para preparar espumas cerâmicas pela incorporação de pó cerâmico à suspensão antes da expansão (2).

2.6.1. *Gelcasting* utilizando PU a partir de óleos naturais

As espumas rígidas de poliuretano podem ser produzidas utilizando óleos naturais (em especial o óleo de mamona) (11; 10). Além disso, a utilização de espumas rígidas de poliuretano na fabricação de cerâmicas reticuladas (em particular peças de alumina) é conhecida (2).

O presente trabalho tem por objetivo a união desses conceitos, uma vez que utiliza óleo de mamona para produzir espumas rígidas de poliuretano utilizadas para obter peças de alumina com microestrutura reticulada.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados na fabricação da cerâmica reticulada são descritos neste capítulo, assim como os métodos empregados no processamento desses materiais. Também são apresentados os procedimentos de análise utilizados na caracterização das amostras: análise termogravimétrica (TGA), testes de queima, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e densitometria de Arquimedes.

3.1. Materiais

O pó de alumina utilizado foi fornecido pela Almatís sob especificação de CT3000-SG e consiste de um pó de elevada pureza com granulometria submicrométrica com D90 em torno de 2,0 μm e D50 em torno de 0,5 μm .

A espuma rígida de poliuretano (PUR), escolhida como sistema polimérico no processo de *gelcasting* proposto neste trabalho, foi originalmente desenvolvida no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (11).

Material	Função
Óleo de mamona (OM)	Poliol
Glicerina P.A.	Adição de OH^-
Silicone	Estabilizador
Alumina	Carga inorgânica
Água	Agente de Expansão
Pentano P.A.	Agente de Expansão Auxiliar
DMCHA	Catalisador
MDI polimérico	Isocianato

Figura 13 - Materiais utilizados na produção das PUR's e suas respectivas funções.

Essas espumas são produzidas utilizando óleo de mamona (OM) como poliol e MDI polimérico como isocianato. Na sua produção são utilizadas também Glicerina P.A. para aumentar a concentração de hidroxilas (OH^-) e a água deionizada (agente de expansão) para reagir com o isocianato e gerar a liberação de CO_2 . O Pentano P.A. é o agente de expansão auxiliar e o catalisador é uma amina terciária (DMCHA). O silicone (TEGOSTAB) é o surfactante

(tensoativos) e, sendo assim, tem a função de estabilizar as bolhas durante o crescimento da espuma. As reações envolvidas na formação das PUR's foram apresentadas na Figura 6.

Além dos reagentes utilizados diretamente na produção das espumas poliméricas e das cerâmicas reticuladas, foram utilizados fornos de sinterização, suprimentos de laboratório e serviços de oficina mecânica, além dos equipamentos de análise já referidos.

3.2.Métodos

Inicialmente foi realizada a mistura inicial do OM, da glicerina, da alumina e do silicone até obter-se uma massa homogênea. Seguiu-se a adição do catalisador (DMCHA), da água deionizada e do pentano, bem como a realização de uma nova homogeneização. Depois disso, foi adicionado o MDI e realizada uma homogeneização por um minuto e quinze segundos, o que encerra a etapa de adição de reagentes.

Nas amostras com alta concentração de alumina a mistura inicial obteve uma viscosidade muito elevada, de forma que não foi possível realizar a homogeneização. Por isso, metade da alumina foi misturada na mistura inicial e a outra metade no MDI.

Para realização das homogeneizações, foi utilizado um misturador mecânico. Esse tempo de mistura final deve ser observado rigorosamente, porque a partir de um minuto e meio a espuma deve começar a expandir e, além disso, a reação é exotérmica e há aumento de temperatura.



Figura 14 - Molde metálico e PUR após a conformação.

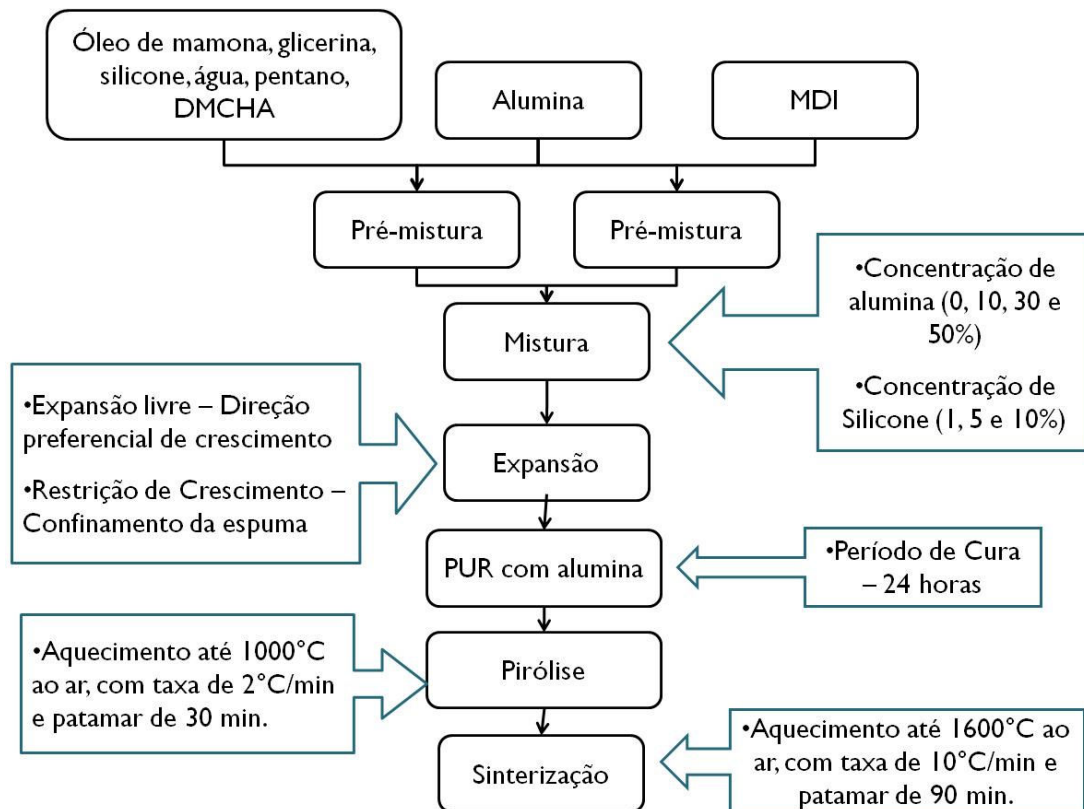


Figura 15 - Etapas e parâmetros do processamento de produção das cerâmicas reticuladas de interesse.

A mistura final foi transferida para o molde (altura=7 cm e diâmetro=13 cm), e seguiu-se a etapa de expansão da espuma. Neste momento, à metade das amostras foi permitida expansão livre, ou seja, o molde permitiu o crescimento ilimitado da espuma em uma direção, enquanto nas outras direções a espuma foi contida pelas paredes do molde. A outra metade das amostras foi submetida a uma expansão com restrição através da utilização da tampa do molde, ou seja, a espuma pode expandir apenas até um volume limite fixo (750 cm³), comum a todas as espumas preparadas nessas condições.

A espuma foi deixada no interior do molde em repouso por 24 horas, para garantir a polimerização e reticulação no PU. Em seguida, as amostras foram desmoldadas e preparadas para as etapas de extração de ligantes e sinterização. Foi utilizada uma solução de estearato de zinco, detergente líquido comercial e água como desmoldante, além de folhas de papel (pardo) como revestimento interno do molde, o qual fica aderido à superfície da espuma, mas não à superfície do molde. Este papel é facilmente removido da espuma após a cura desta.

Foram estudadas misturas de partida preparadas com concentrações de 1, 5 e 10% em massa de silicone e concentrações de alumina de 0, 10, 30, 50% em massa. Os corpos de provas foram cortados utilizando lâmina metálica (estilete) em dimensões de 3x4x1 cm, as quais são apropriadas para a continuidade do processo porque, mesmo após a retração durante a queima, os corpos de prova são suficientemente grandes para a realização das caracterizações propostas.

A etapa subsequente foi a extração de ligantes, a qual consiste em elevar a temperatura da peça à verde até 1000°C, em forno resistivo e ao ar, em uma taxa de aquecimento de 2°C/min com um patamar de 30 min. Esses valores são definidos para garantir a eliminação total dos compostos orgânicos sem que haja a danificação da estrutura das peças. Foram escolhidos em função dos resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TGA) e pelo “know how” do grupo de trabalho com relação ao processamento cerâmico (26).

A sinterização foi realizada imediatamente ao fim da extração de ligantes e teve um patamar de 90 minutos à temperatura de 1600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Por fim, seguiram-se as etapas de caracterização.

A nomenclatura das amostras foi padronizada para facilitar a leitura dos resultados e segue as seguintes regras:

1. Os três primeiros algarismos são compostos pela letra A seguida do valor da concentração de alumina utilizada na fabricação daquela amostra. Por exemplo, uma amostra com 10% de alumina em massa é nomeada como “A10”.
2. Os três algarismos subsequentes são compostos pela letra S seguida do valor da concentração de silicone utilizado na fabricação daquela amostra. Por exemplo, uma amostra com 5% de silicone em massa é nomeada como “S05”.
3. Caso a amostra tenha sido produzida com expansão livre, a nomenclatura está recebe ainda as letras “EL” ao final do nome, ou seja, para o exemplo utilizado a amostra chama-se “A10S05EL”.
4. Caso a amostra tenha sido produzida com restrição do crescimento da espuma polimérica, há a adição das “letras RC” ao final do nome, visando diferenciar tais amostras daquelas produzidas com expansão livre. Sendo assim, o exemplo anterior produzido com restrição de crescimento é chamado “A10S05RC”.
5. Incluímos a utilização de uma nomenclatura específica para designar um conjunto de amostras com uma concentração específica de apenas um dos reagentes. Ou seja, todas as amostras com 30% de alumina em massa são denominadas “A30” independentemente da concentração de silicone.

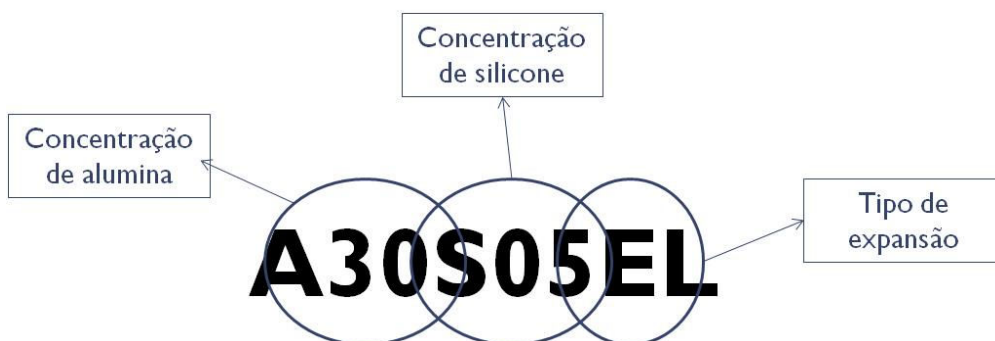


Figura 16 - Exemplo da nomenclatura das amostras produzidas.

3.3.Caracterizações

As características dos materiais produzidos pelo processo proposto foram avaliadas através das técnicas de análise descritas a seguir:

3.3.1. Massa específica das PUR's

A aferição do peso e das dimensões da espuma foi realizada logo após a desmoldagem utilizando-se paquímetro e balança analítica. Algumas espumas produzidas com expansão livre apresentaram um formato final muito irregular e, por isso, puderam ser medidas somente após o corte das amostras e antes delas serem encaminhadas para as etapas de queima.

3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica dos polímeros foi estudada usando a termogravimetria. É muito importante a determinação da estabilidade térmica dos materiais para se tomar conhecimento da faixa de temperaturas de utilização do material sem degradação ou perda de propriedades. Esta técnica pode ser utilizada na indústria para avaliação prévia de alterações em linhas de produção.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas de análise térmica mais usada para medir a decomposição e a estabilidade térmica de materiais poliméricos. A medida envolve o monitoramento da massa da amostra durante um aumento da temperatura a uma dada taxa de aquecimento (34).

A TGA foi escolhida porque permite reproduzir o ambiente ao qual as amostras são expostas durante a etapa de extração de ligantes no processamento cerâmico e, além disso, permite a aferição da massa dessas amostras de forma instantânea durante o aquecimento. Os dados obtidos por esta técnica facilitam o entendimento dos processos de degradação (perda de massa) e, a partir disso, ajudam na proposição de uma rampa de queima ótima e que possa ser utilizada no processamento (32).

Nesta análise, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a temperatura máxima foi de 1000°C, além disso, a atmosfera utilizada foi o ar. Essa taxa de aquecimento permite uma resolução adequada para a visualização das temperaturas nas quais ocorrem as principais perdas de massa das amostras estudadas. Dentro desta perspectiva, a temperatura máxima foi escolhida porque garante que todos os componentes orgânicos tenham sido removidos e, com isso, o resíduo seria correspondente a quantidade de material inorgânico adicionado a mistura, neste caso, alumina.

Apesar das análises terem sido realizadas até 1000°C, serão apresentados os resultados somente até 750°C, porque acima desta temperatura não há alteração no comportamento das amostras.

3.3.3. Testes de Queima

As etapas de queima (extração de ligantes e sinterização) são críticas na produção de cerâmicas reticuladas e, por isso, foram controladas através das alterações causadas nos corpos de prova. Os parâmetros utilizados para tanto foram: o resíduo total e a retração linear.

O resíduo total foi obtido pela diferença de massa dos corpos de prova após a conformação (peça a verde) e depois das etapas de extração de ligantes e sinterização. A retração linear foi calculada pela diferença entre as dimensões da amostra antes e depois das etapas de queima. Foram utilizadas duas dimensões (largura e comprimento) para verificar a existência de anisotropia nessas amostras. A altura não foi avaliada em função de dificuldades na aferição dessa medida uma vez que as amostras têm essa dimensão reduzida e algumas delas apresentaram problemas de manuseio como consequência da baixa resistência mecânica.

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura das peças antes da etapa de extração de ligantes (peça a verde) e da peça ao final do processo foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com isso, pode-se verificar a forma das células e a homogeneidade da estrutura de células. A distribuição de área de células das amostras estudadas foi obtida através da análise das imagens obtidas por MEV utilizando o programa "Image J" (*free software*) (35).

A seguir, é apresentado um exemplo de medida de área de célula utilizando o programa de análise de imagem (Figura 17). Por essa avaliação foi possível obter a distribuição das áreas de células, avaliado em termos de suas áreas, bem como a razão entre o diâmetro maior e o diâmetro menor da elipse de melhor ajuste à célula.

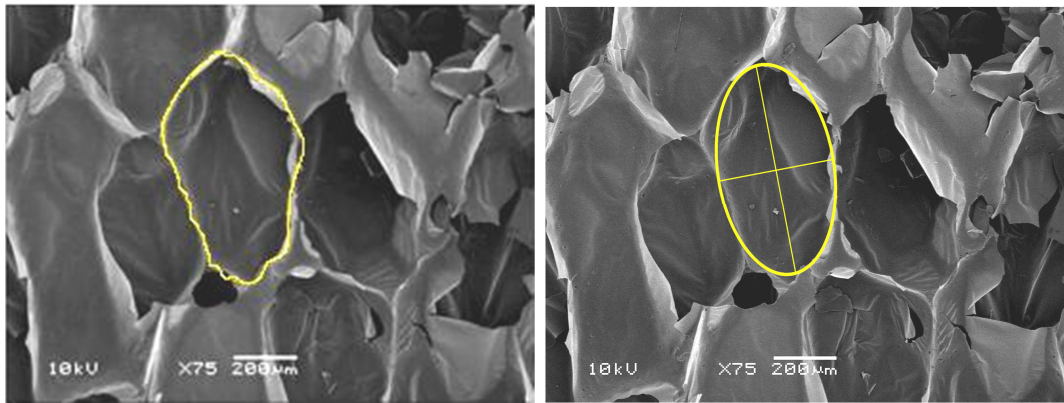


Figura 17 - Imagens avaliadas utilizando-se o programa "ImageJ". À esquerda um exemplo da marcação executada pelo operador e, à direita um exemplo da elipse equivalente calculada pelo programa.

O procedimento de análise da imagem teve início com a realização de uma série de medições da “barra de escala” localizada na base das micrografias. Dessa forma, foi possível estabelecer a relação entre a quantidade de *pixels* e os micrometros equivalentes. Essa etapa foi realizada em cada uma das imagens e, para cada amostra, foram utilizadas um mínimo de três imagens obtidas em diferentes regiões das espumas.

Em uma etapa posterior, foi realizada a marcação das células utilizando uma ferramenta apropriada do *software*. O programa fornece uma tabela com os valores de área e perímetro usando o “*pixel*” como unidade de medida. Por isso, foi necessária uma conversão feita durante o tratamento dos dados.

Este programa permitiu também que fossem obtidos os valores de diâmetro maior e menor da elipse equivalente a área e ao perímetro medido. Isso passa a ser importante, uma vez que foi verificada a existência de um alongamento das células na direção preferencial de crescimento da espuma, ou seja, a razão entre o diâmetro maior e o diâmetro menor poderia fornecer uma informação sobre o “grau de alongamento” das células em função da variação das condições de processamento.

3.3.5. Densitometria de Arquimedes

O cálculo de massa específica de corpos cerâmicos é um procedimento importante para a obtenção do grau de densificação (porosidade) das peças produzidas. Para chegar a este objetivo, um dos métodos mais utilizados é o de Arquimedes. Tal método foi utilizado para determinar a porosidade total e aberta, bem como a porcentagem da massa específica teórica das amostras de cerâmica reticulada produzidas neste trabalho. Para facilitar o entendimento dos dados obtidos por essa análise, faz-se necessário uma pequena revisão dos conceitos utilizados por esta técnica, bem como dos cálculos realizados na obtenção desses resultados.

A massa específica (ou densidade absoluta) de um material relaciona a massa deste material por unidade de volume. No Sistema Internacional de Unidades, é expressa em kg/m^3 ,

mas, usualmente, é empregado o g/cm^3 . O termo densidade refere-se à razão, adimensional, entre a massa específica de um material e a massa específica da água a 4°C . Como o valor da massa específica da água nas condições de referência é igual a $1,0 \text{ g/cm}^3$, os valores numéricos da massa específica e da densidade são idênticos.

A massa específica teórica ($\mu_{\text{teórica}}$) de um material inclui a massa específica cristalográfica e todos os defeitos que o sólido real apresenta, com exceção da porosidade. Normalmente é dada pelo fabricante (36).

Esse método (Arquimedes) consiste em medidas de massa da peça seca, úmida e submersa em água. A medida da peça seca (m_{seca}) foi feita após a permanência da mesma dentro de uma estufa por, no mínimo, 3 horas, com temperatura próxima a 100°C , para eliminar a umidade. A medida da peça úmida ($m_{\text{úmida}}$) foi feita após ser fervida por 5 horas e ser deixada em repouso submersa em água à temperatura ambiente por 24 horas. Este procedimento é necessário para eliminar a possibilidade de haver ar dentro dos poros. No momento da medida, o excesso de água presente na superfície da amostra foi removido. A medida submersa da massa da amostra (m_{submersa}) deve ser realizada após a medida úmida e com o cuidado de não haver bolhas nas paredes da amostra quando mergulhada na água (16).

A amostra pode ter poros fechados (sem conexão com a superfície) e abertos (com conexão com a superfície). A determinação de cada uma destas porosidades é importante na avaliação das características do material. A massa seca medida corresponde, unicamente, à massa da amostra sólida. O procedimento de fervura e repouso em água, inunda os poros abertos da amostras e, conseqüentemente, medimos sua massa juntamente com a massa da amostra. A medida submersa da amostra, onde o peso aparente é resultado da diferença do seu peso e seu empuxo, está relacionada com o volume de líquido deslocado pelo material e pelos poros fechados presentes na amostra (36).

A massa específica aparente (μ_{aparente}) (Equação 1) relaciona a massa seca com o volume total da peça, determinado pela diferença entre os valores de massa úmida e submersa.

$$\mu_{\text{aparente}} = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}} - m_{\text{submersa}}} \times \mu_{\text{(água } f(T))} \quad (1)$$

Dessa maneira, ao comparar-se a massa específica aparente com a massa específica teórica, consegue-se estabelecer o percentual restante como sendo de porosidade total (PT) (Equação 2). A porosidade total compreende a soma da porosidade aberta (PA) e fechada (PF), as quais representam o conjunto de poros abertos e fechados, respectivamente.

$$PT = 1 - \frac{\mu_{\text{aparente}}}{\mu_{\text{teórica}}} \times 100 \quad (2)$$

A massa específica real (μ_{real}) (Equação 3) faz referência à razão entre a massa seca e o volume da peça descontado do volume correspondente à porosidade aberta. Isso é obtido a partir da diferença entre os valores de massa seca e massa submersa.

$$\mu_{real} = \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{submersa}} \times \mu(\text{água } f(T)) \quad (3)$$

Comparando a massa específica aparente com a massa específica real, é possível determinar o percentual restante como sendo apenas de poros abertos presentes na amostra.

$$PA = 1 - \frac{\mu_{aparente}}{\mu_{real}} \times 100 \quad (4)$$

Em ambas as equações para cálculo das massas específicas (Equação 1 e 3) aparecem o valor da massa específica da água nas condições de medida. Ela varia com a temperatura e é tabelada, sendo necessária a avaliação da temperatura no ambiente onde são feitas as medidas e consulta à tabela de valores.

O cálculo da porosidade fechada, portanto, pode ser dado pela relação representada na (Equação 5), gerada a partir da definição de que a porosidade total é a soma das porosidades abertas e fechadas presentes na amostra (36).

$$PF = PT - PA \quad (5)$$

As medidas de massa específica foram feitas com um aparato construído no laboratório especificamente para tais medidas, usando pelo menos dez medidas para cada amostra.

4. RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos durante a execução deste trabalho, os quais foram organizados conforme as etapas do processamento. Além da apresentação dos dados, que é feita na forma de gráficos, para melhor visualização dos fenômenos de interesse, realizamos uma discussão básica dos resultados. No entanto, a discussão e a análise mais específica desses dados são apresentadas no próximo capítulo (capítulo 5).

4.1. Massa específica das PUR's

As massas específicas das PUR's foram avaliadas, porque essa é uma propriedade importante na caracterização dessas espumas. Elas têm influência em diversas outras propriedades como, por exemplo, resistência mecânica e isolamento térmico. Por isso, sua correlação com as propriedades estudadas neste trabalho torna-se importante.

Na Figura 18, são apresentados os valores de massa específica de todas as espumas de PU, ou seja, tanto aquelas produzidas com expansão livre, quanto às produzidas com restrição de crescimento. Além disso, elas foram reunidas conforme a concentração de alumina e de silicose.

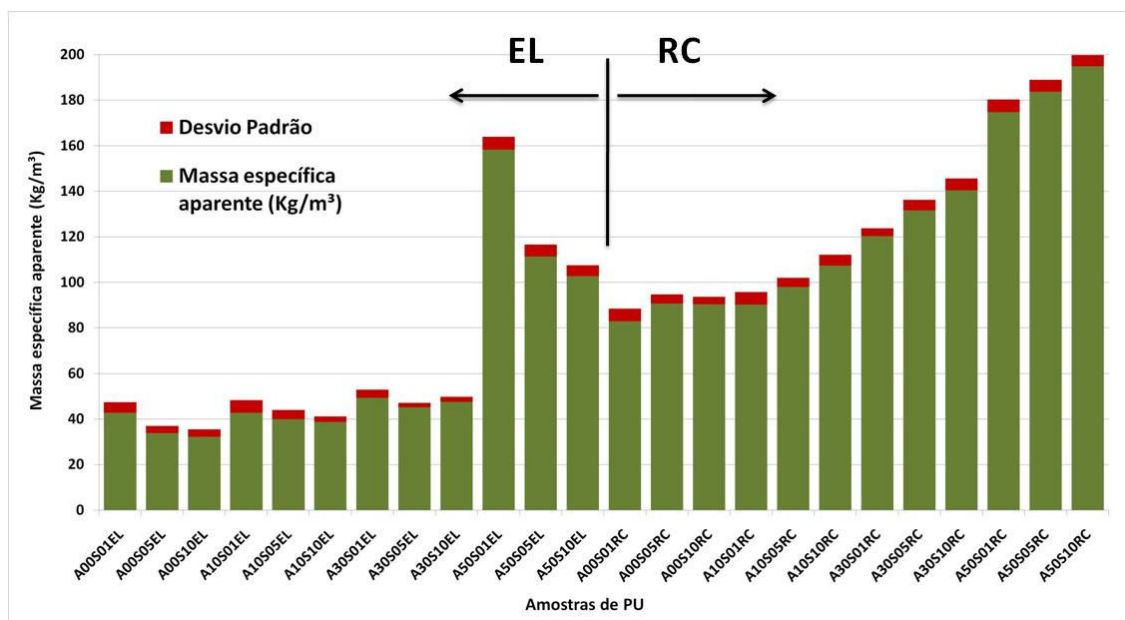


Figura 18 – Massa específica das espumas de PU produzidas. O eixo vertical representa os valores de massa específica em Kg/m³, enquanto no eixo horizontal são identificadas as amostras de PUR, agrupadas conforme a concentração de alumina e silicose. À esquerda estão as amostras produzidas com expansão livre (EL), enquanto à direita estão aquelas produzidas com restrição de crescimento (RC).

A partir do gráfico da Figura 18, percebemos que a massa específica das espumas produzidas com restrição de crescimento apresentou valores em geral maiores do que aquelas produzidas com expansão livre. Somente as amostras A50S01EL e A50S01RC apresentaram valores próximos de massa específica. Isso mostra que o volume definido para o molde fechado (750cm³) foi efetivo na restrição da expansão das espumas.

Além disso, as amostras produzidas com expansão livre apresentaram valores de massa específica muito próximos, com exceção das amostras produzidas com 50% de alumina (A50). Por outro lado, as amostras produzidas com restrição de crescimento tiveram um aumento sistemático nos valores de massa específica, em função do aumento da concentração de silicone e alumina.

As espumas produzidas com expansão livre geraram peças com formato complexo uma vez que o molde utilizado não era fechado. Sendo assim, a aferição do volume final das amostras tornou-se impreciso. Os principais fatores que geraram alteração no formato da espuma foram: a curvatura da “frente de crescimento” e o abalroamento das paredes da espuma. Em função disso, a massa específica dessas espumas foi medida depois que os corpos de prova foram cortados e antes que fossem encaminhados para a extração de ligantes.

4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Todas as amostras produzidas por expansão livre foram avaliadas por esta técnica, a qual permite saber quais são as temperaturas ou faixas de temperatura nas quais ocorrem as perdas de massa mais significativas para cada uma das amostras. Os resultados serão apresentados em gráficos que apresentam a curva de variação de massa (valores referentes ao eixo vertical à esquerda) e a derivada desta curva (valores referentes ao eixo vertical à direita).

Utilizando as curvas de perda de massa é possível obter o resíduo das amostras analisadas, enquanto através das derivadas destas curvas verificamos as temperaturas de maior perda, as quais indicam os pontos críticos do processo de extração de ligantes.

A apresentação desses resultados será feita, inicialmente, em duas grandes categorias (amostras sem alumina e amostras com alumina), por brevidade e para facilitar a visualização e compreensão do comportamento geral. No próximo capítulo, esses gráficos serão agrupados para evidenciar comportamentos sistemáticos.

Na Figura 19, são apresentadas as curvas das amostras que não possuíam alumina na sua composição, visando isolar o comportamento do sistema polimérico nestas condições. Neste gráfico, as curvas com linha contínua representam as amostras com 1% de silicone, enquanto as curvas tracejadas e pontilhadas representam as amostras com 5 e 10% de silicone, respectivamente.

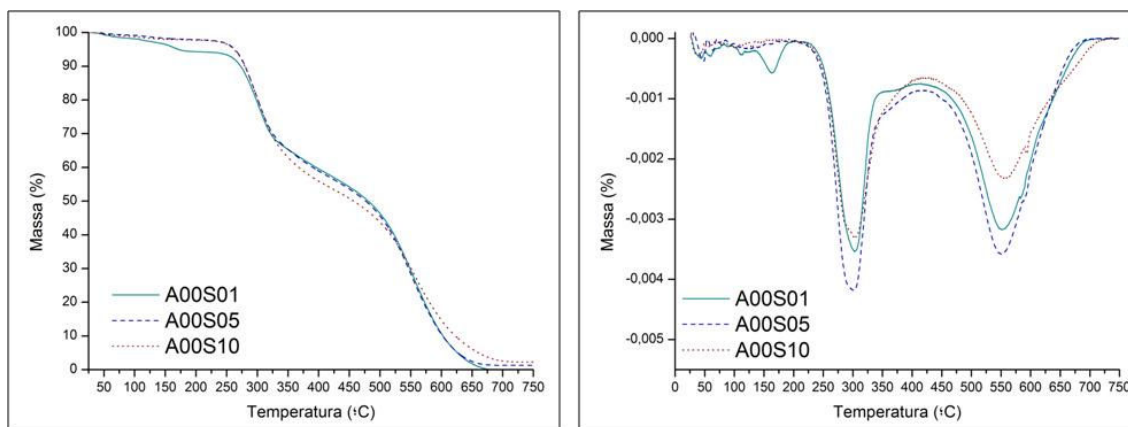


Figura 19 - Curvas de TGA das espumas sem alumina (à esquerda) e as derivadas dessas curvas (à direita).

As curvas revelam um comportamento similar para todas as amostras e evidenciaram, com isso, que o comportamento da espuma de PU quando aquecida até altas temperaturas não é significativamente afetado pelo aumento da concentração de silicone. As faixas de temperatura em que ocorrem as principais perdas de massa estão compreendidas em aproximadamente 300°C e 550°C. O principal efeito do aumento da concentração de silicone é a eliminação de um pequeno pico de perdas observado em torno de 150°C para a amostra com 1% de silicone.

A seguir, na tabela da Figura 20, são apresentados todos os gráficos correspondentes as análises por TGA das amostras preparadas com adição de alumina. Os gráficos estão todos na mesma escala e são organizados em função das concentrações de silicone e alumina utilizadas, para facilitar a visualização geral dos efeitos da variação desses parâmetros.

O comportamento, apresentado pelas amostras com alumina, foi semelhante àquele apresentado pelas amostras de polímero puro, uma vez que as perdas de massa significativas ocorrem em temperaturas próximas às amostras sem alumina, e existe o desaparecimento do pequeno pico de perda a 150°C, com o aumento da concentração de silicone. No entanto, existe um desdobramento de um dos picos principais de perda, que ocorre em temperaturas mais baixas (em torno de 300°C). Esse desdobramento tem uma dependência sistemática com o aumento da concentração de silicone e de alumina.

O resíduo apresentado pelas amostras foi próximo à concentração de alumina utilizada na produção da PUR, conforme esperado devido ao resultado da análise sem alumina.

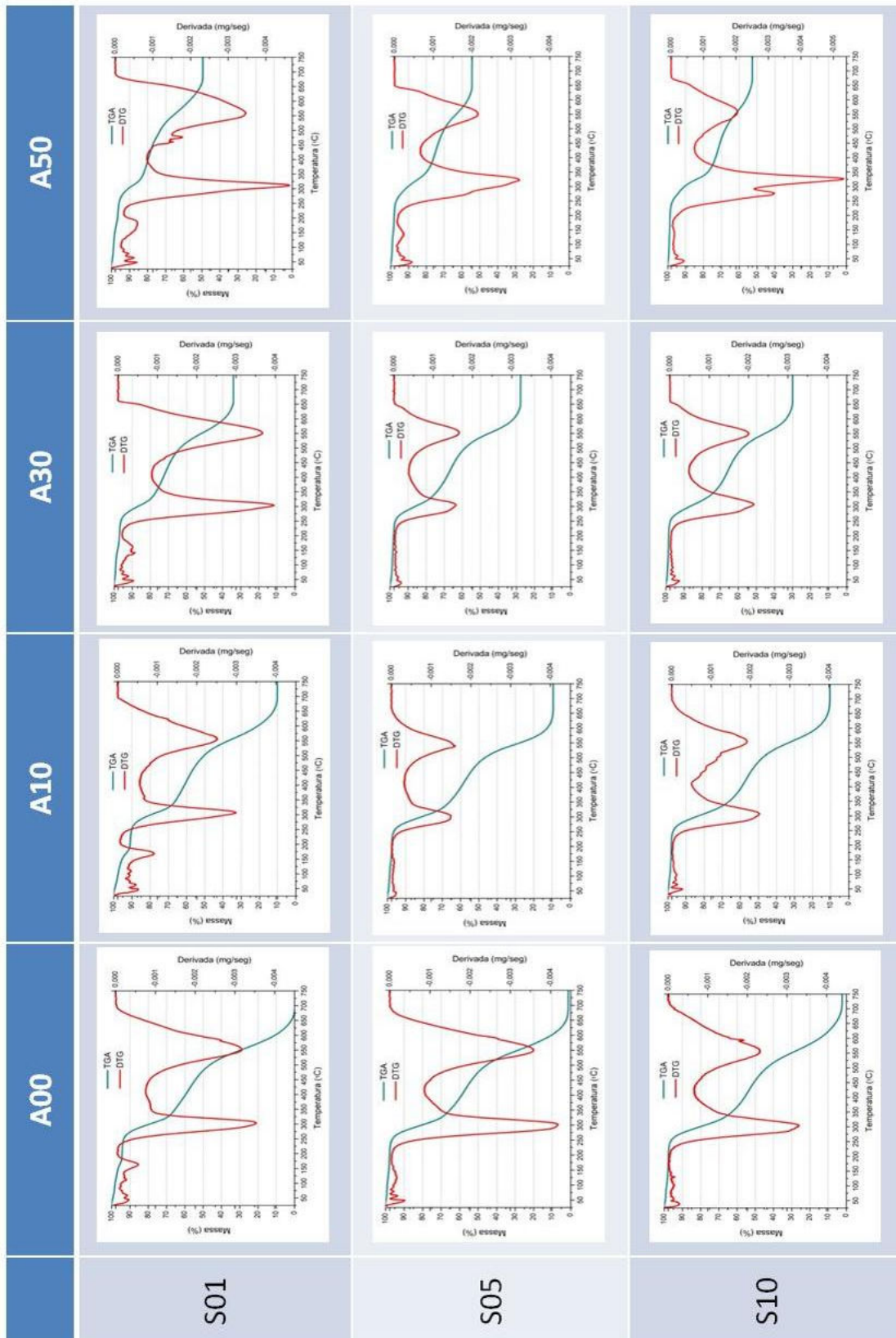


Figura 20 - Quadro com todos os gráficos de TGA obtidos pelas espumas de PU.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a visualização e avaliação da microestrutura das amostras de PUR carregadas com alumina (peça a verde) e das amostras de cerâmica reticulada (produto final).

Essa análise nos permitiu perceber detalhes da estrutura celular como: o grau de homogeneidade da estrutura porosa e o formato das células. Além disso, a distribuição de área de célula, área média e razão entre os diâmetros maior e menor da elipse equivalente foram avaliados.

Na Figura 21, são apresentadas as micrografias das amostras de poliuretano com diferentes concentrações de alumina e de silicone, produzidas com expansão livre. As micrografias foram dispostas no formato de uma tabela na qual as colunas apresentam a variação da concentração de silicone, enquanto as linhas apresentam a variação da concentração de alumina. Além disso, todas as micrografias estão na mesma escala.

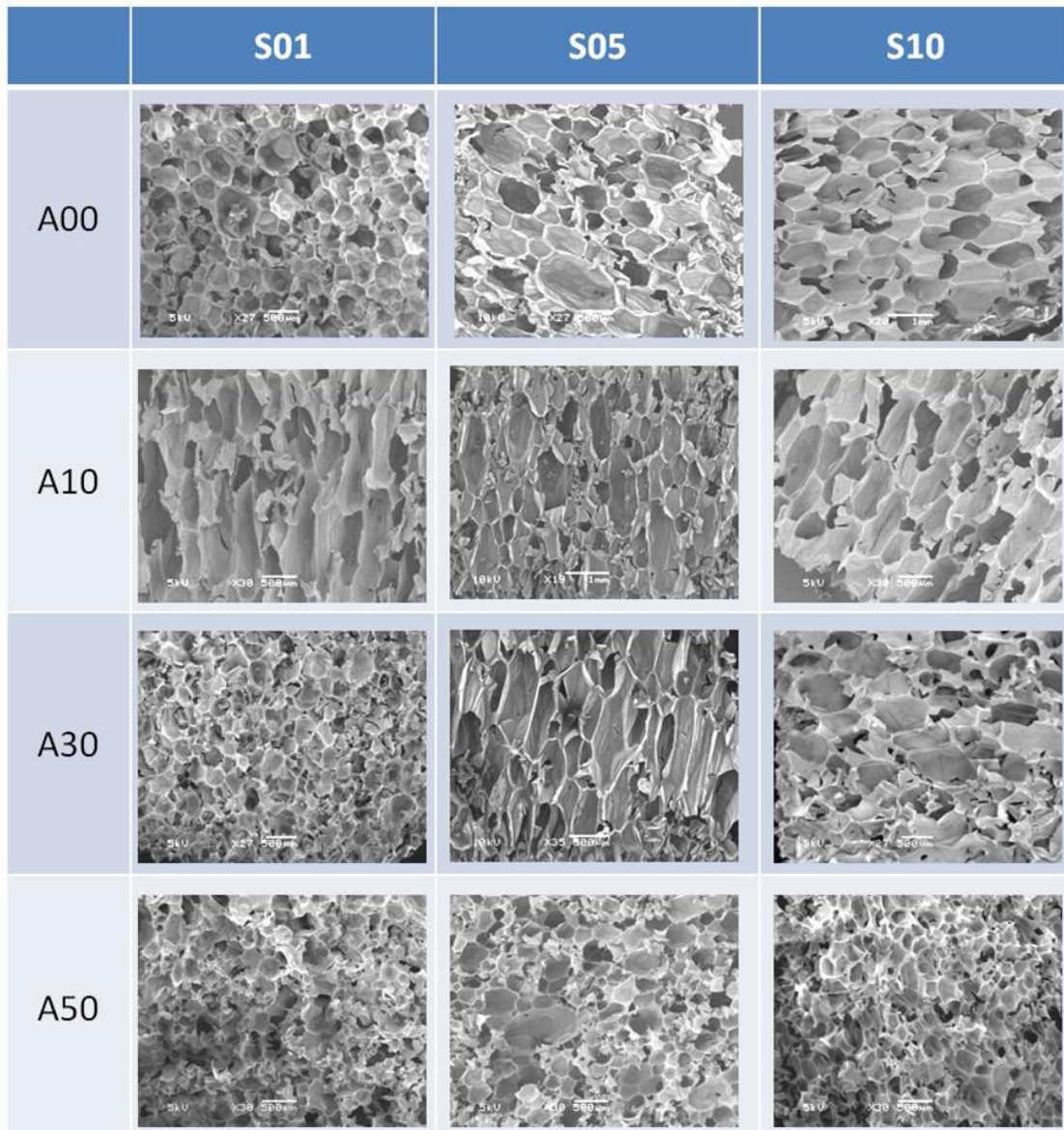


Figura 21 - Micrografias das amostras de PU com expansão livre. As colunas (verticais) correspondem às amostras com 1% (S01), 5% (S05) e 10% (S10) de silicone. As linhas (horizontais) correspondem às amostras sem alumina (A00) e com 10% (A10), 30% (A30) e 50% (A50) de alumina.

Verificamos que algumas amostras apresentaram células com formato alongado, enquanto em outras esse formato foi mais esférico. As áreas das células apresentados por estas amostras também diferem significativamente entre si.

A análise microscópica da estrutura interna final revela que esta é composta por células fechadas. As paredes das células são membranas finas, enquanto os *struts* são muito mais espessos e geralmente alongados na direção de crescimento da espuma, exibindo uma geometria anisotrópica, tais resultados também foram observados por Veronese et al (11).

Na Figura 22, são apresentadas as micrografias das amostras de poliuretano com diferentes concentrações de alumina e de silicone, produzidas com restrição de crescimento. Da mesma forma que as micrografias apresentadas anteriormente, essas foram dispostas no

formato de uma tabela na qual as colunas apresentam a variação da concentração de silicone, enquanto as linhas apresentam a variação da concentração de alumina.

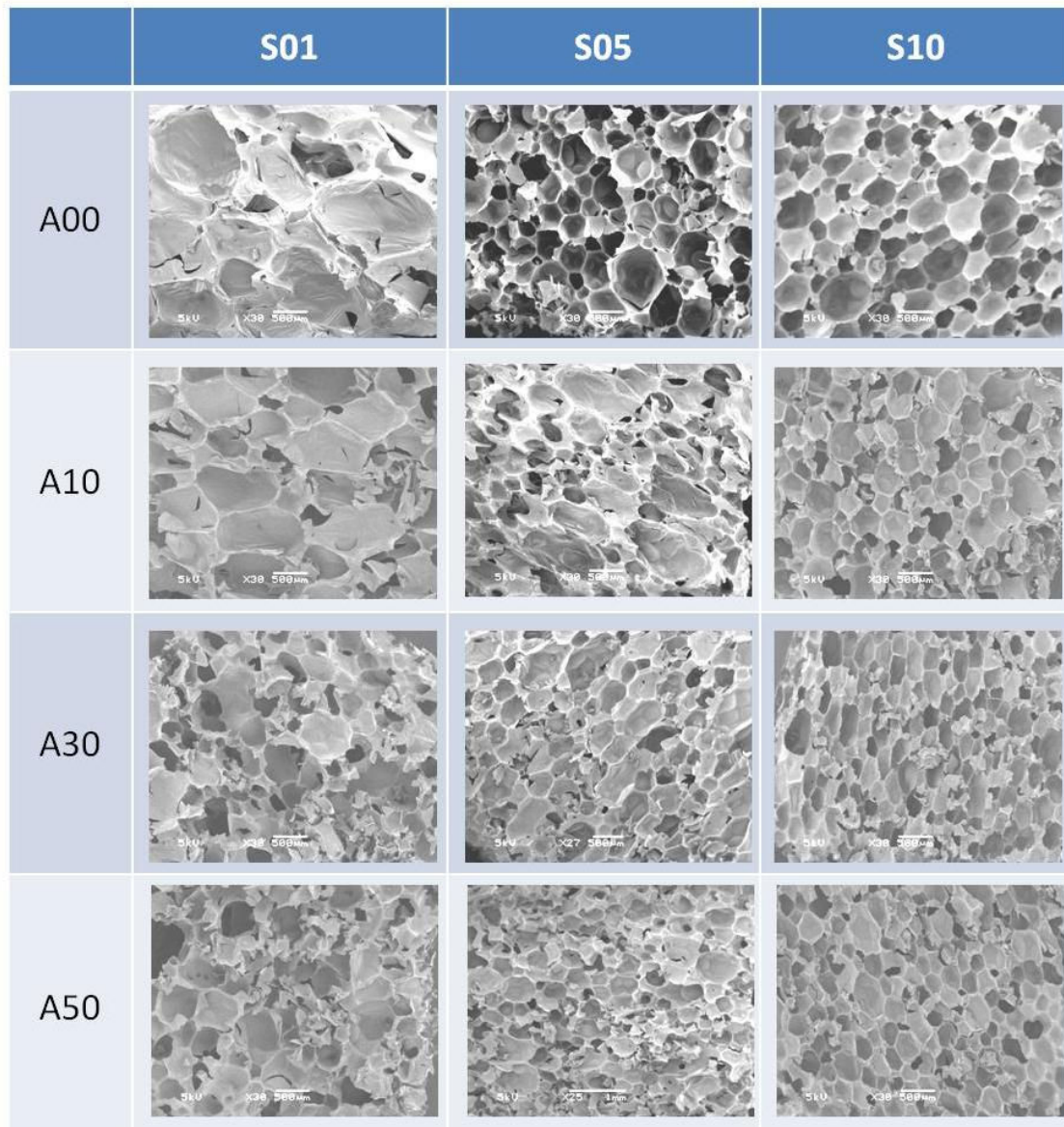


Figura 22 - Micrografias das amostras de PU com restrição de crescimento. As colunas (verticais) correspondem às amostras com 1% (S01), 5% (S05) e 10% (S10) de silicone. As linhas (horizontais) correspondem às amostras sem alumina (A00) e com 10% (A10), 30% (A30) e 50% (A50) de alumina.

Verificamos que as amostras apresentaram, em geral, células mais esféricas do que aquelas produzidas com expansão livre. Além disso, houve aparentemente uma redução da área média de célula em função do aumento da concentração de silicone e alumina

4.3.1. Distribuição cumulativa da área das células

A análise visual apresentada anteriormente forneceu importantes informações sobre a estrutura de células dos materiais analisados. Contudo, a análise referida, apenas apresenta resultados de caráter qualitativo. Por isso, com o intuito de quantificar certas percepções, foi feita uma análise de distribuição de área de células.

Em função da grande quantidade de dados obtidos a partir desse tipo de análise, foi necessária uma divisão e organização dos mesmos para facilitar o entendimento dos fenômenos envolvidos.

Dessa forma, os valores de área das células serão apresentados em termos de gráficos de distribuição cumulativa da área de célula, para as amostras com diferentes concentrações de alumina e silicose produzidas com expansão livre ou com restrição de crescimento. As distribuições de área de células fornecem informações importantes com relação à estrutura celular formada nas peças a verde neste trabalho. Nestes gráficos, a “verticalidade” de uma determinada curva demonstra que aquela estrutura tem uma tendência a formar células de uma determinada área. Quanto mais horizontal a curva, significa que essa tendência é menos importante ou mesmo não existe. A verticalidade da distribuição cumulativa está relacionada ao alargamento das curvas de distribuição em frequência: quanto mais abrupta for a distribuição cumulativa, mais estreita é a distribuição em frequência.

Na Figura 23, são apresentadas as curvas de distribuição cumulativa de área de célula para as amostras sem alumina na sua composição, produzidas com expansão livre e com restrição de crescimento. Neste gráfico o eixo vertical representa os valores percentuais da distribuição cumulativa de área de células. O eixo horizontal apresenta os valores de área de célula em μm^2 .

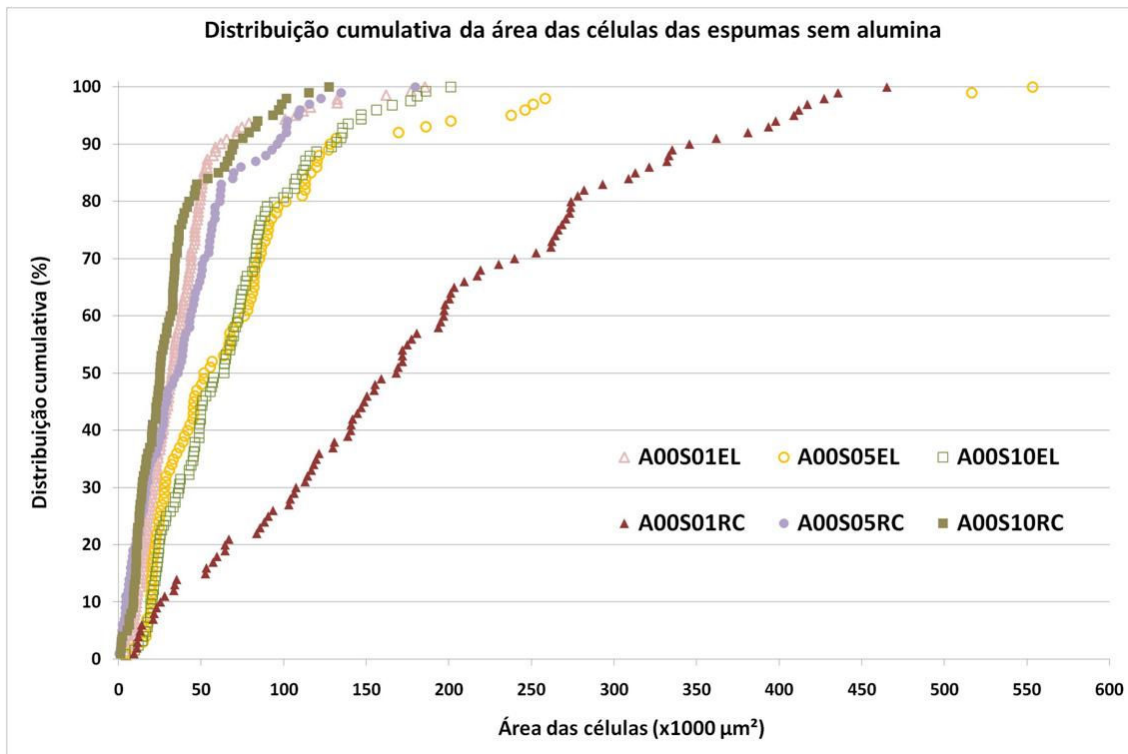


Figura 23 - Distribuição cumulativa da área de célula das PUR's sem adição de alumina.

Percebemos que a amostra A00S01RC apresenta um comportamento bem distinto das outras amostras, associado a uma distribuição extremamente larga, para a qual é mesmo difícil definir um valor médio de área de célula representativo. Por outro lado, as outras amostras produzidas com restrição de crescimento apresentaram curvas mais verticais (distribuições mais estreitas) e deslocadas para menores valores de área de célula, que as obtidas para amostras com mesma concentração de silicone, produzidas com expansão livre.

Na Figura 24, são apresentadas as curvas de distribuição cumulativa de área de célula para as amostras com 30% de alumina na sua composição produzidas com expansão livre e com restrição de crescimento. Dessa forma, buscamos avaliar o efeito da variação de silicone e da restrição de crescimento quando há alumina na composição.

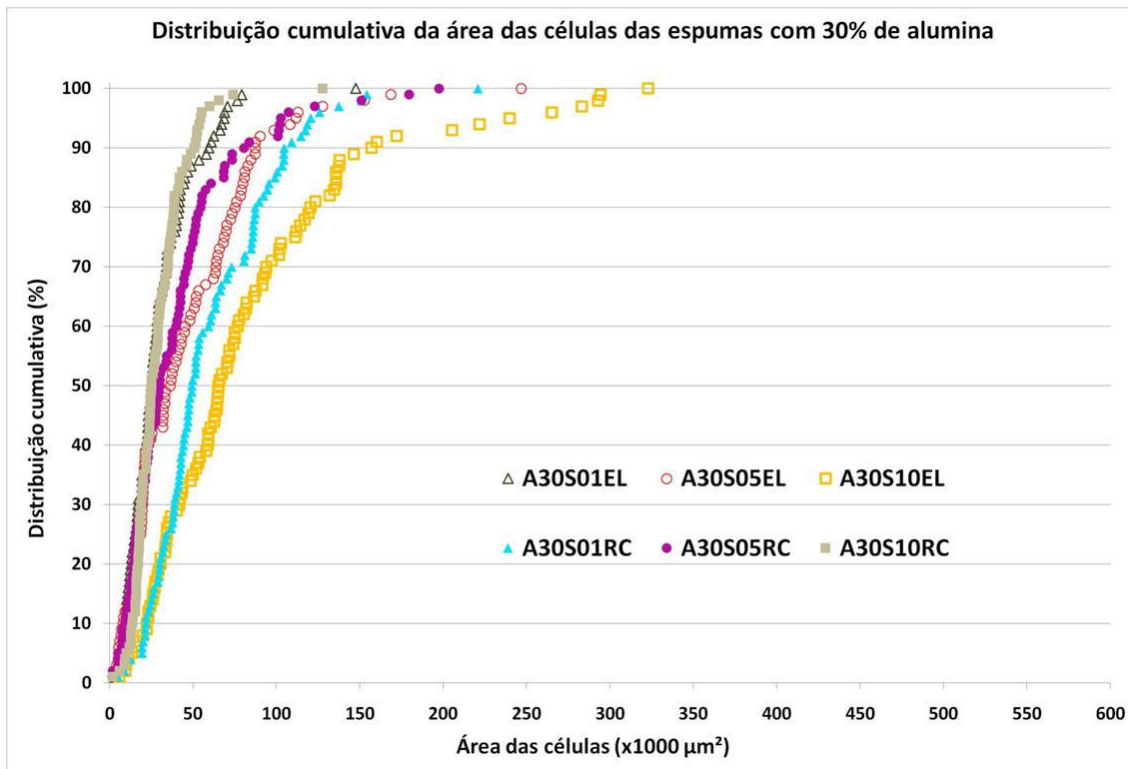


Figura 24 - Distribuição cumulativa da área de célula das amostras com 30% de alumina.

Percebemos que as amostras com expansão livre apresentaram curvas menos verticais com o aumento da concentração de silicone. Enquanto as amostras com restrição de crescimento apresentaram um comportamento inverso.

Na Figura 25, são apresentadas as curvas de distribuição cumulativa de área de células das amostras com 1% de silicone na sua composição produzidas com expansão livre e com restrição de crescimento. Dessa forma, buscamos avaliar o efeito da variação de alumina.

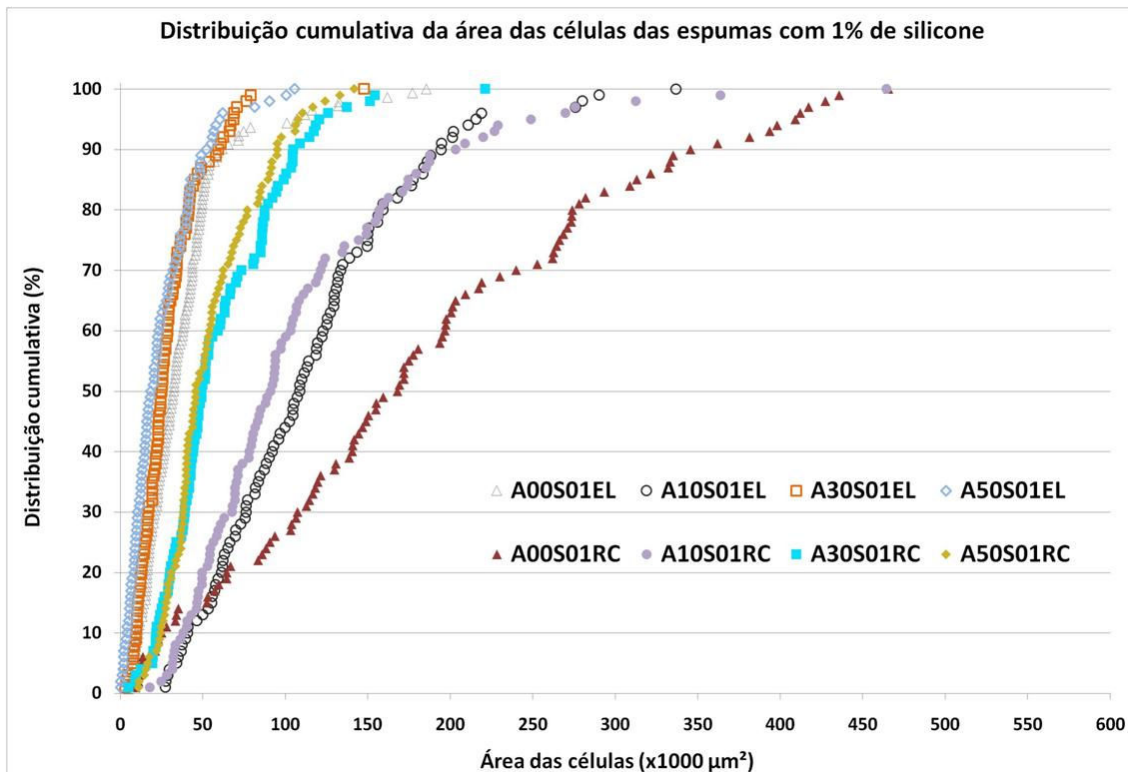


Figura 25 - Distribuição cumulativa da área de célula das amostras com 1% de silicone.

Percebemos que para amostras com restrição de crescimento o aumento da concentração de alumina leva as curvas a serem mais verticais. O mesmo também ocorre para as amostras com expansão livre, com exceção da amostra A10S01EL.

Na Figura 26, são apresentadas as curvas de distribuição cumulativa de área de células das amostras com 5% de silicone na sua composição produzidas com expansão livre e com restrição de crescimento.

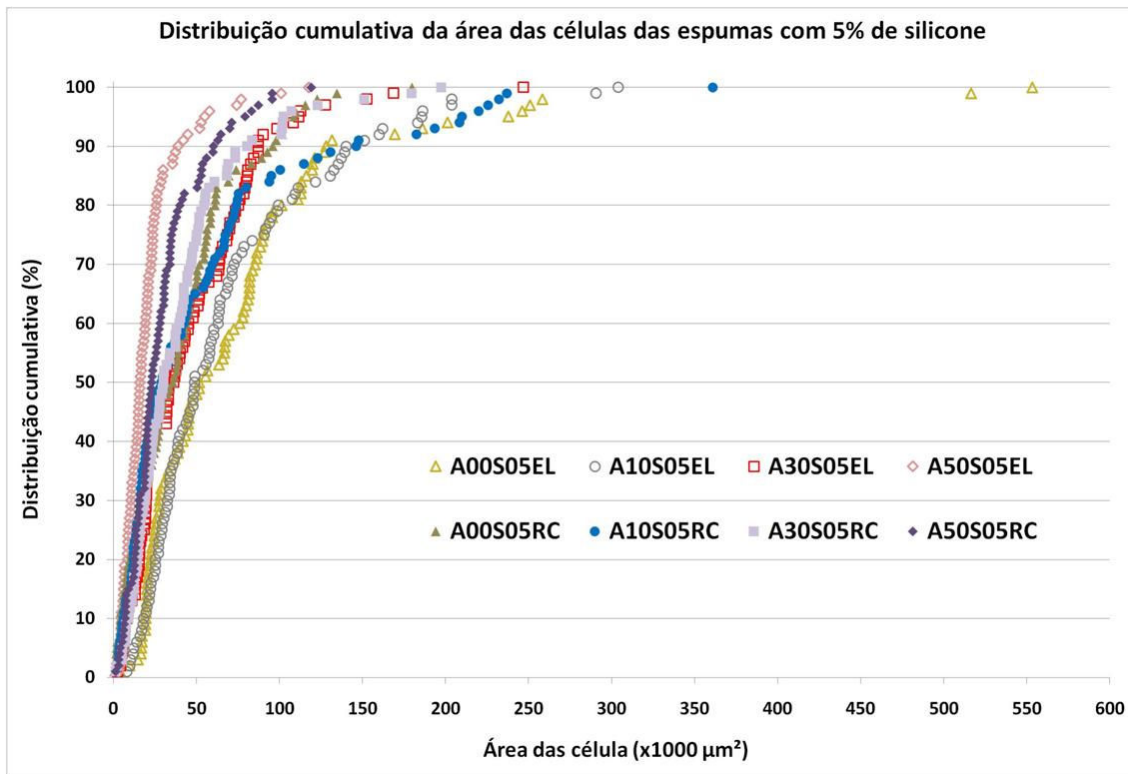


Figura 26 - Distribuição cumulativa da área de célula das amostras com 5% de silicone.

Percebemos que as amostras, de uma forma geral, apresentaram curvas mais verticais do que aquelas produzidas com 1% de silicone. Além disso, as amostras com 50% de alumina apresentaram as curvas mais verticais entre essas com 5% de silicone.

Na Figura 27, são apresentadas as curvas de distribuição cumulativa de área de células das amostras com 10% de silicone na sua composição produzidas com expansão livre e com restrição de crescimento.

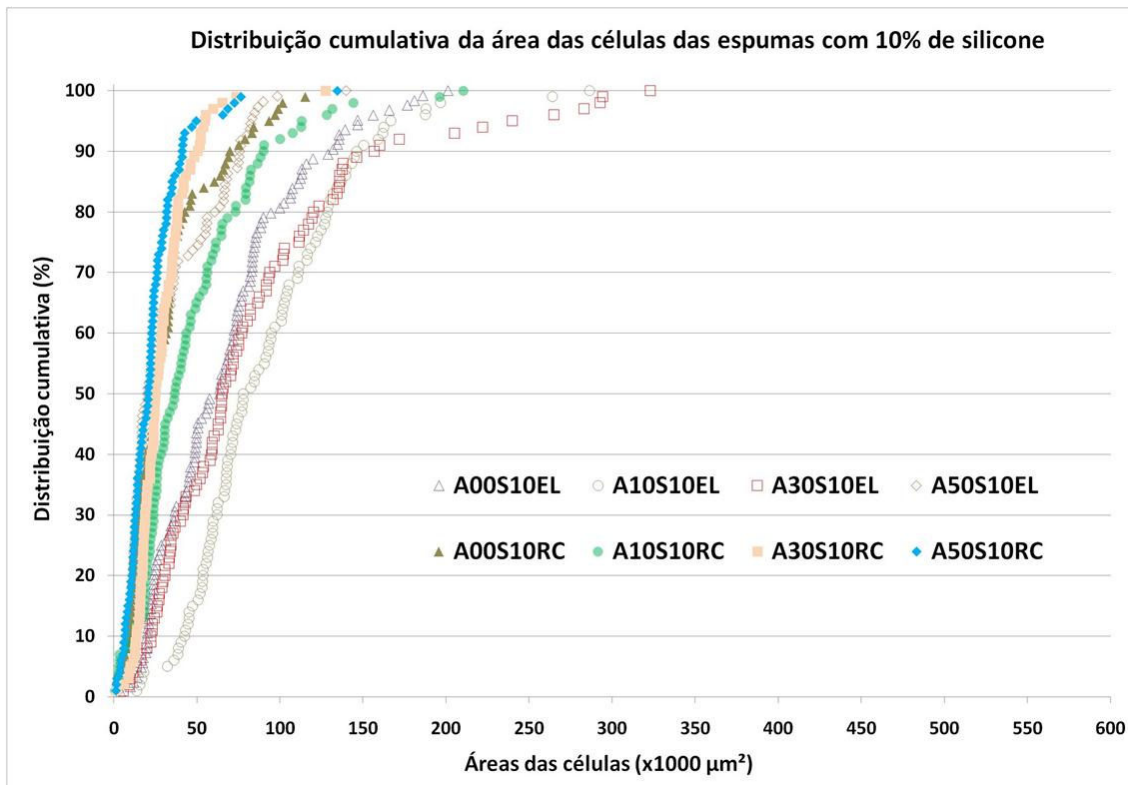


Figura 27 - Distribuição cumulativa da área de célula das amostras com 10% de silicone.

Percebemos que as amostras produzidas com restrição de crescimento apresentaram curvas mais verticais do que aquelas produzidas com expansão livre. Além disso, as amostras com maior concentração de alumina e produzidas com restrição de crescimento apresentaram as curvas mais verticais.

4.3.2. Área média das células

Os valores de área média das células apresentados a seguir complementam os dados de distribuição de área de célula, principalmente para curvas mais verticais.

Na Figura 28, são apresentados os resultados de área média de células, tanto para as espumas produzidas com expansão livre quanto para as produzidas com restrição de crescimento. Além disso, os resultados são ordenados conforme a concentração de alumina e de silicone.

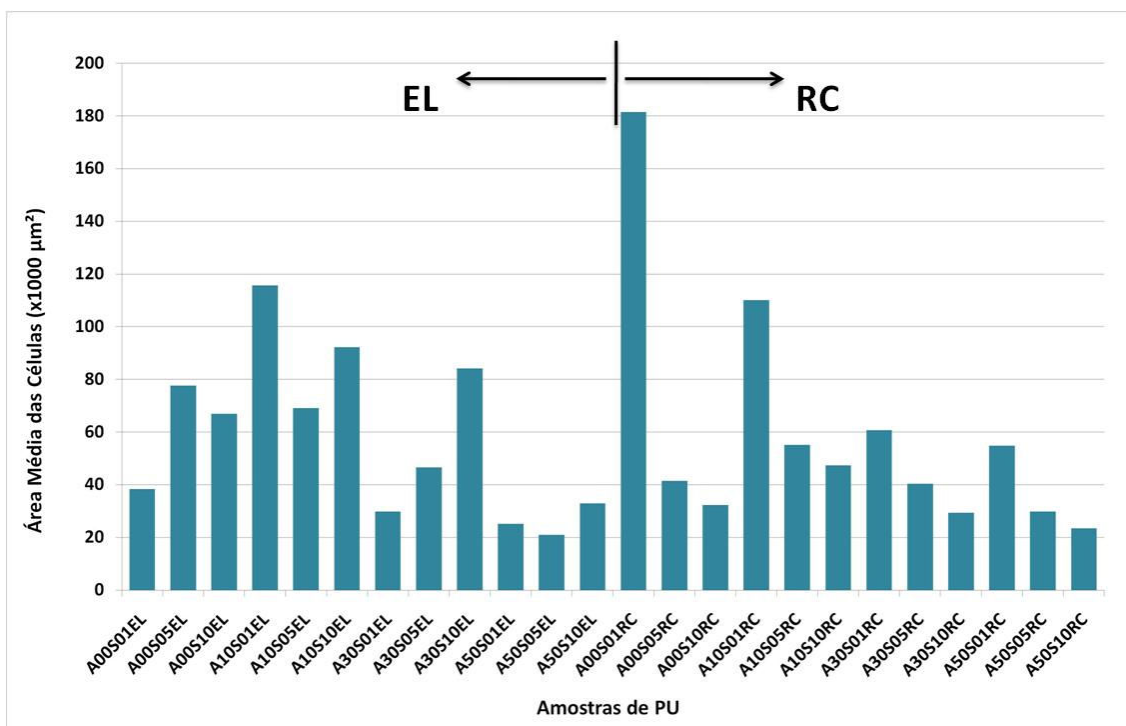


Figura 28 - Área média das células da PUR's. O eixo vertical representa os valores de área média das células (μm^2), enquanto no eixo horizontal são identificadas as amostras, conforme a concentração de alumina e silicone. Os resultados para amostras com expansão livre estão à esquerda no gráfico e os das amostras com restrição de crescimento estão à direita.

Percebemos que, para as amostras produzidas com restrição de crescimento, o aumento da concentração de silicone leva a uma diminuição da área média. Enquanto para as amostras produzidas com expansão livre não existe uma correlação simples, mas existe uma tendência de diminuição da área média para amostras com maior concentração de alumina.

4.3.3. “Grau de alongamento”

Conforme verificado anteriormente através análise das micrografias obtidas por MEV, as células das espumas poliméricas apresentaram, na sua maioria, um formato alongado. Com isso, buscamos avaliar o “grau de alongamento” dessas células e, para tanto, utilizamos a razão entre o diâmetro maior e o diâmetro menor da elipse equivalente à célula, conforme apresentado no capítulo 3.3.4.

Na Figura 29, são apresentados os resultados das razões entre o diâmetro maior e menor das células de todas as espumas de PU, ou seja, tanto aquelas produzidas com expansão livre quanto as produzidas com restrição de crescimento. Além disso, elas foram reunidas conforme a concentração de alumina e de silicone.

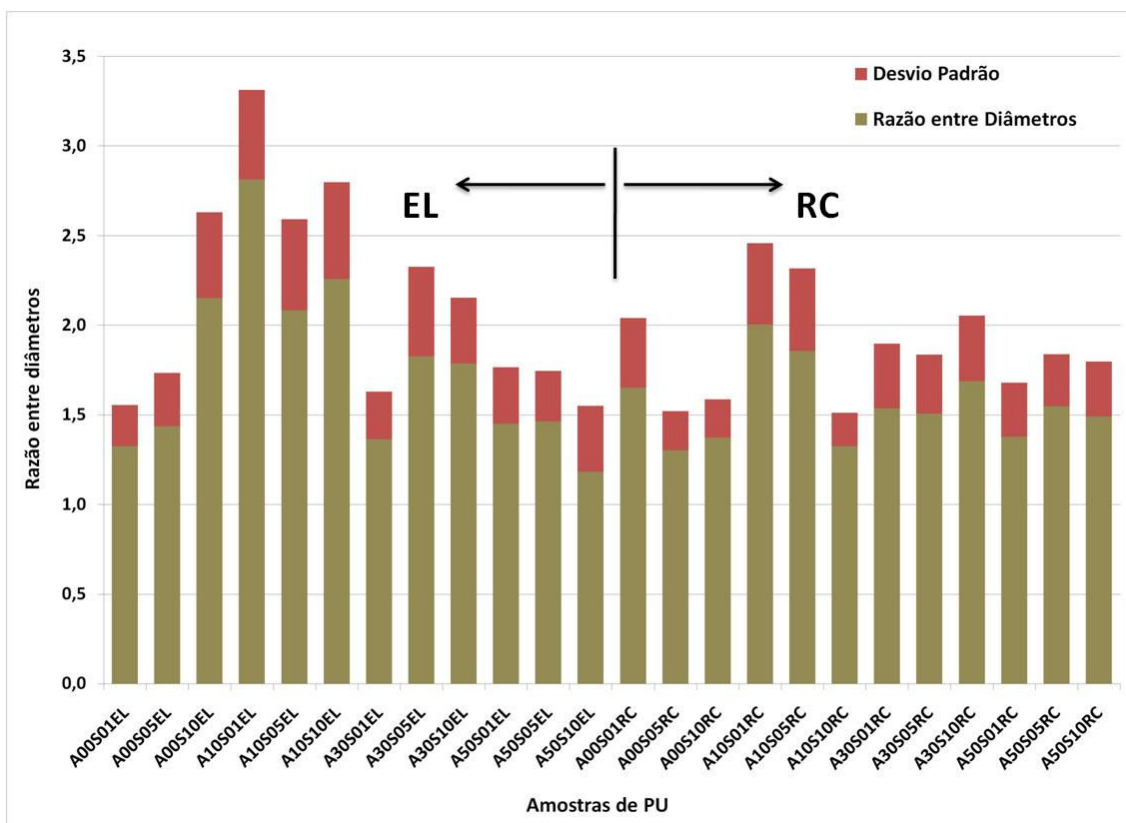


Figura 29 - Razão entre o diâmetro maior e o diâmetro menor das células das peças a verde. O eixo vertical representa os valores médios dessas razões (adimensional). No eixo horizontal estão identificadas as amostras de PUR, conforme a concentração de alumina e silicone. Os valores para as amostras com expansão livre estão à esquerda no gráfico e aqueles para as amostras com restrição de crescimento estão à direita.

Dessa forma, notamos que o formato alongado percebido visualmente é confirmado quantitativamente por essa análise. Todas as amostras avaliadas apresentaram razão maior que 1, enquanto o valor máximo encontrado foi de 2,7, para a amostra A10S01. Confirmando a impressão visual, as amostras produzidas com restrição de crescimento tendem a ter células menos alongadas.

4.4. Testes de Queima

Os testes de queima consistem em medir e pesar as peças a verde antes da extração de ligantes e depois da sinterização. Ou seja, são avaliadas as amostras de PU e posteriormente as cerâmicas reticuladas originadas pelo processamento dessas espumas. Esses resultados foram subdivididos em duas categorias: resíduo e retração linear.

Na Figura 30, apresentamos fotografias das amostras de PU carregadas com diferentes concentrações de alumina antes da queima (imagem à esquerda) e dessas amostras após o tratamento térmico (imagem à direita).



Figura 30 - Fotografias das amostras antes (à esquerda) e depois (à direita) da queima.

As amostras A50S01EL e A50S01RC não resistiram ao tratamento térmico e colapsaram, em função da elevada concentração de alumina e reduzida concentração de silicone e, por isso, não estão apresentadas nesses resultados.

4.4.1. Resíduo total

Na Figura 31, são apresentados os valores de resíduo sólido total de todas as espumas de PU, ou seja, tanto aquelas produzidas com expansão livre quanto as produzidas com restrição de crescimento. Além disso, elas são ordenadas conforme a concentração de alumina e de silicone.

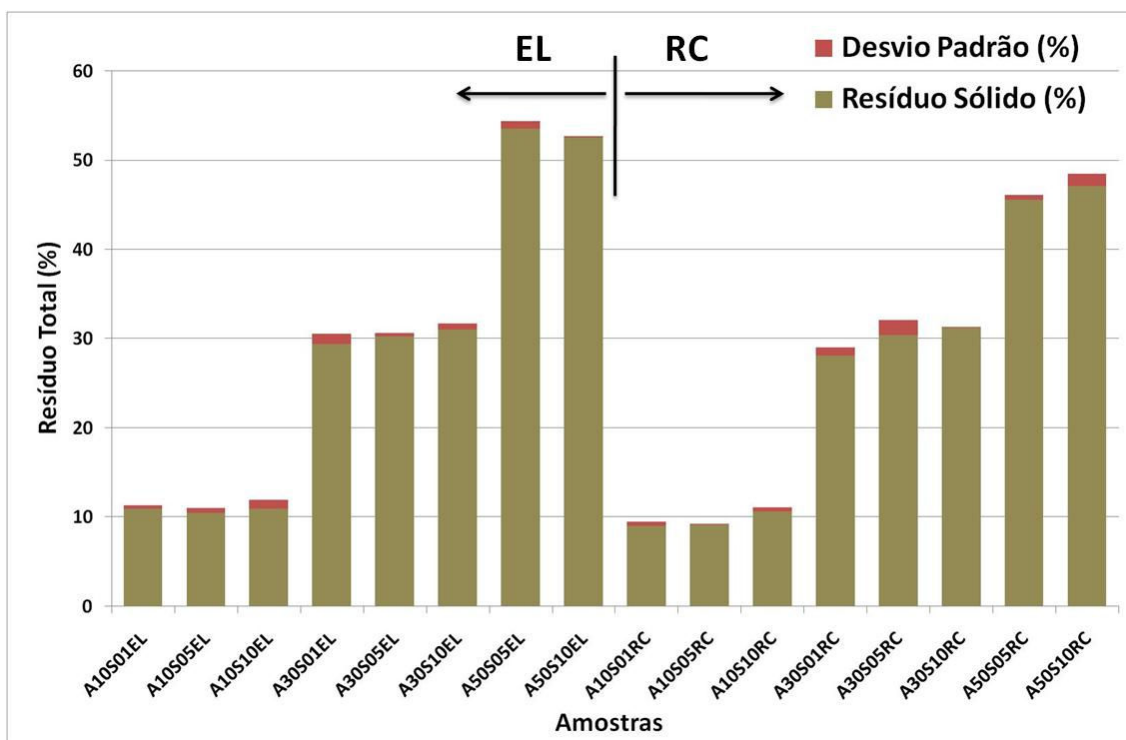


Figura 31 - Resíduo apresentado pelas amostras após o processamento. O eixo vertical representa os valores percentuais de resíduo total (com relação à massa inicial), enquanto no eixo horizontal são identificadas as amostras, conforme a concentração de alumina e silicone. As amostras com expansão livre estão à esquerda no gráfico e as amostras com restrição de crescimento estão agrupadas à direita.

As amostras apresentaram, conforme esperado, resultados de resíduo sólido total em valores próximos aos de concentração de alumina inicial. As amostras com as maiores diferenças entre a massa de alumina inicial e o resíduo sólido total foram aquelas com a maior concentração de alumina (A50).

4.4.2. Retração linear

A retração linear dessas amostras foi avaliada pela variação da largura e do comprimento antes e depois da sinterização. Isso foi realizado para verificar a existência de anisotropia desse parâmetro. Entretanto, não houve variação dos valores de retração linear em função da dimensão geométrica medida, ou seja, a retração linear apresentada foi a mesma em todas as direções ao longo de uma superfície da amostra. Portanto, os resultados obtidos a partir dessa avaliação foram apresentados independentemente da dimensão medida do corpo de prova.

Na Figura 32, são apresentados os valores de retração linear de todas as espumas de PU, ou seja, tanto aquelas produzidas com expansão livre quanto as produzidas com restrição de crescimento. Além disso, elas foram reunidas conforme a concentração de alumina e de silicone.

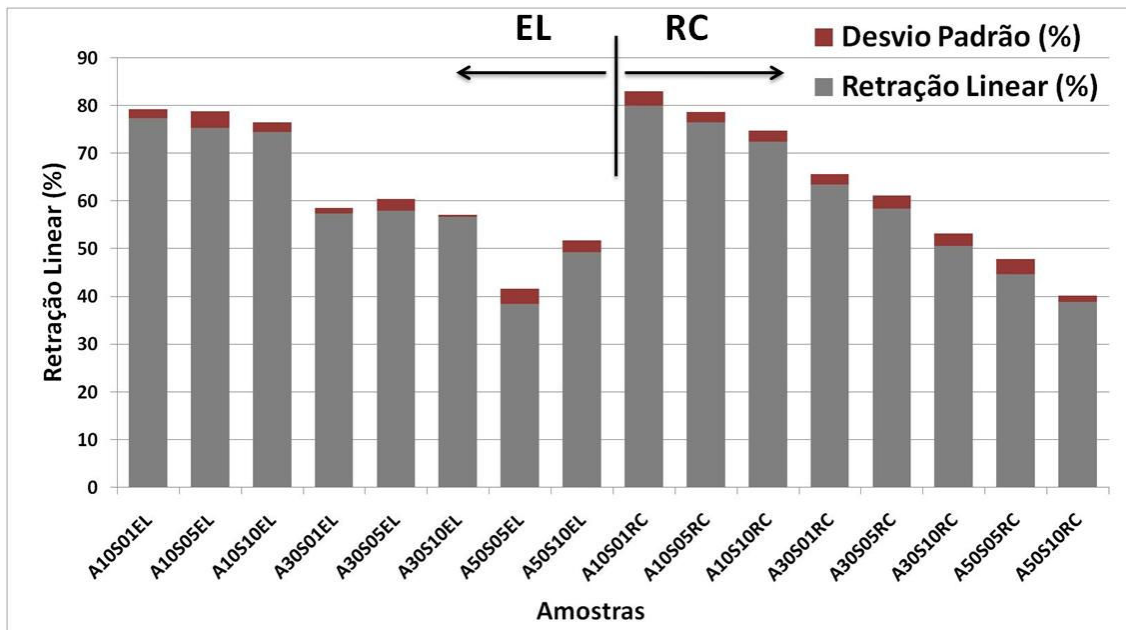


Figura 32 - Valores de retração linear das amostras após o processamento. O eixo vertical representa os valores percentuais de retração linear (com relação à dimensão inicial), enquanto no eixo horizontal são identificadas as amostras, conforme a concentração de alumina e silicão. Os resultados para as amostras com expansão livre estão à esquerda no gráfico e os resultados das amostras com restrição de crescimento estão à direita.

Percebemos que as peças com maior concentração de alumina obtiveram os menores valores de retração. Além disso, nas amostras produzidas com restrição de crescimento houve uma relação sistemática entre o aumento da concentração de alumina e a redução da retração.

4.5. Cerâmicas reticuladas

Nesta seção, são apresentadas as micrografias das cerâmicas reticulada ao final do processamento, ou seja, das peças prontas. Elas foram dispostas da mesma forma que foram apresentadas as micrografias das PUR's.

Com isso, na Figura 33 são apresentadas as micrografias das cerâmicas reticuladas obtidas a partir de espumas poliméricas produzidas por expansão livre.

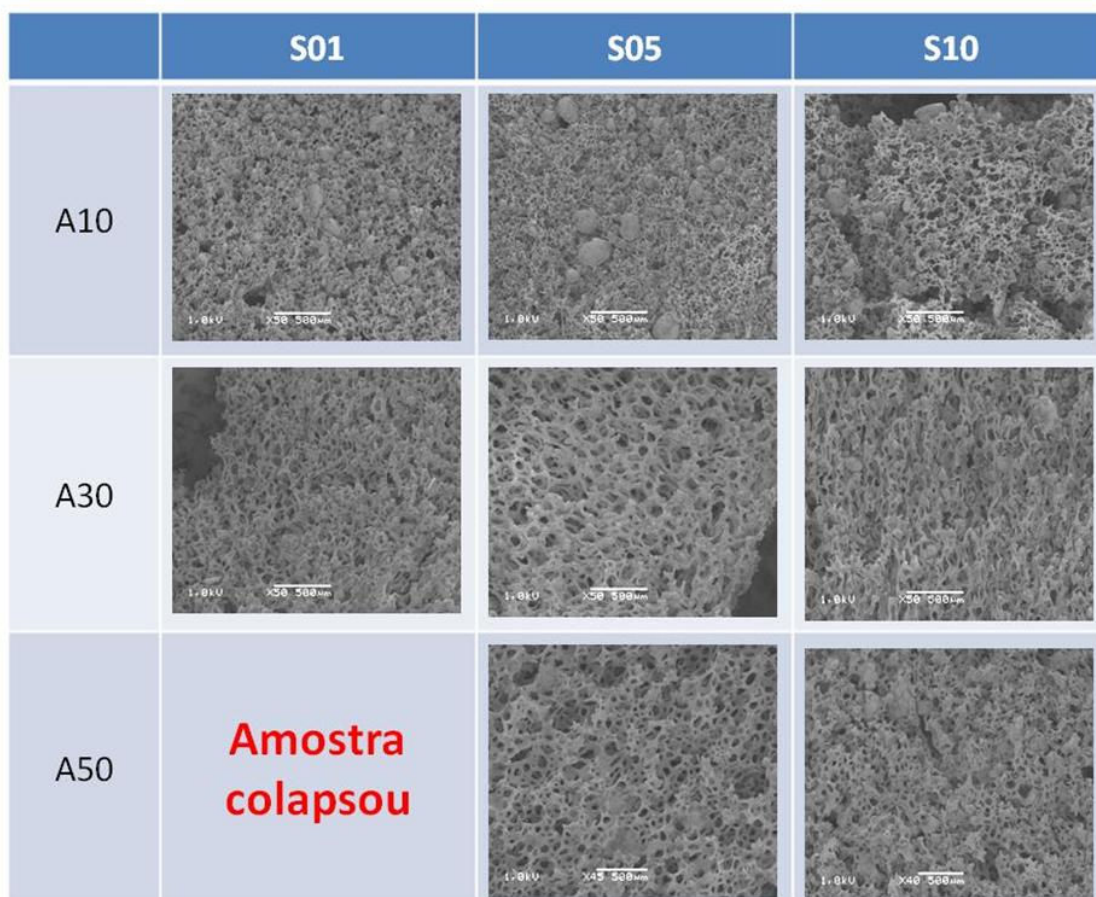


Figura 33 - Micrografias das cerâmicas reticuladas produzidas sem restrição de crescimento.

Percebemos que as amostras com maior concentração de alumina, desde que usada uma concentração adequada de silicone, produziram estruturas porosas mais bem definidas. Além disso, para as amostras com 50% de alumina houve aparentemente uma redução da área das células (estrutura mais fina).

Na Figura 34, são apresentadas as micrografias das cerâmicas reticuladas obtidas a partir de espumas poliméricas produzidas com restrição de expansão.

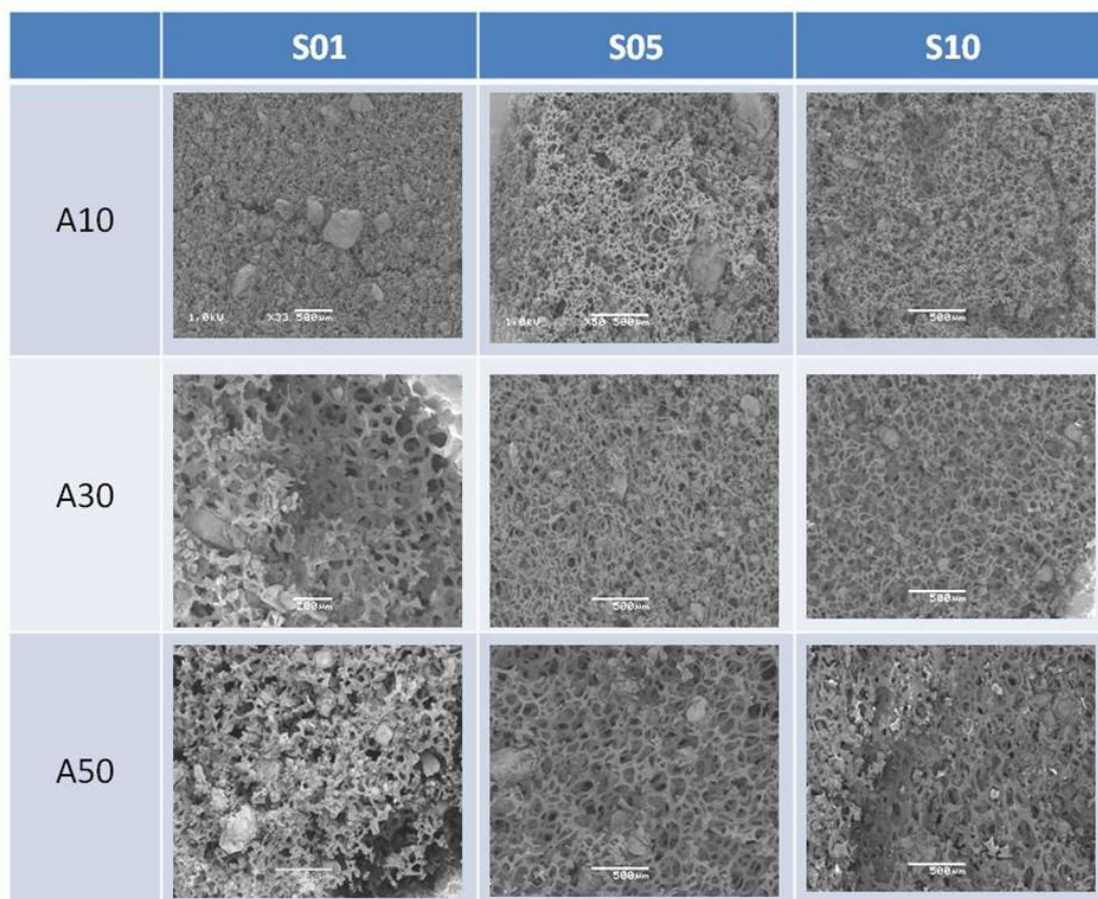


Figura 34 - Micrografias das cerâmicas reticuladas produzidas com restrição de crescimento.

Percebemos que as amostras com alta concentração de alumina somente formaram uma estrutura homogênea quando havia silicone suficiente. Além disso, quando houve um aumento ainda maior da concentração de silicone, houve a formação de uma estrutura mais fina.

4.6. Densitometria de Arquimedes

Nesta análise, o objetivo foi avaliar a porosidade final das cerâmicas reticuladas produzidas. Além disso, esta avaliação permite diferenciar a porosidade total e aberta. A porosidade aberta consiste em uma informação importante desse material porque indica, de certa forma, o grau de conectividade entre os poros das células, o que é um parâmetro fundamental para a maioria das aplicações desse material.

Na Figura 35, são apresentados os valores de porosidade aberta e total de todas as peças de cerâmica reticuladas, ou seja, tanto aquelas produzidas com expansão livre quanto as produzidas com restrição de crescimento. Além disso, elas foram reunidas conforme a concentração de alumina e de silicone.

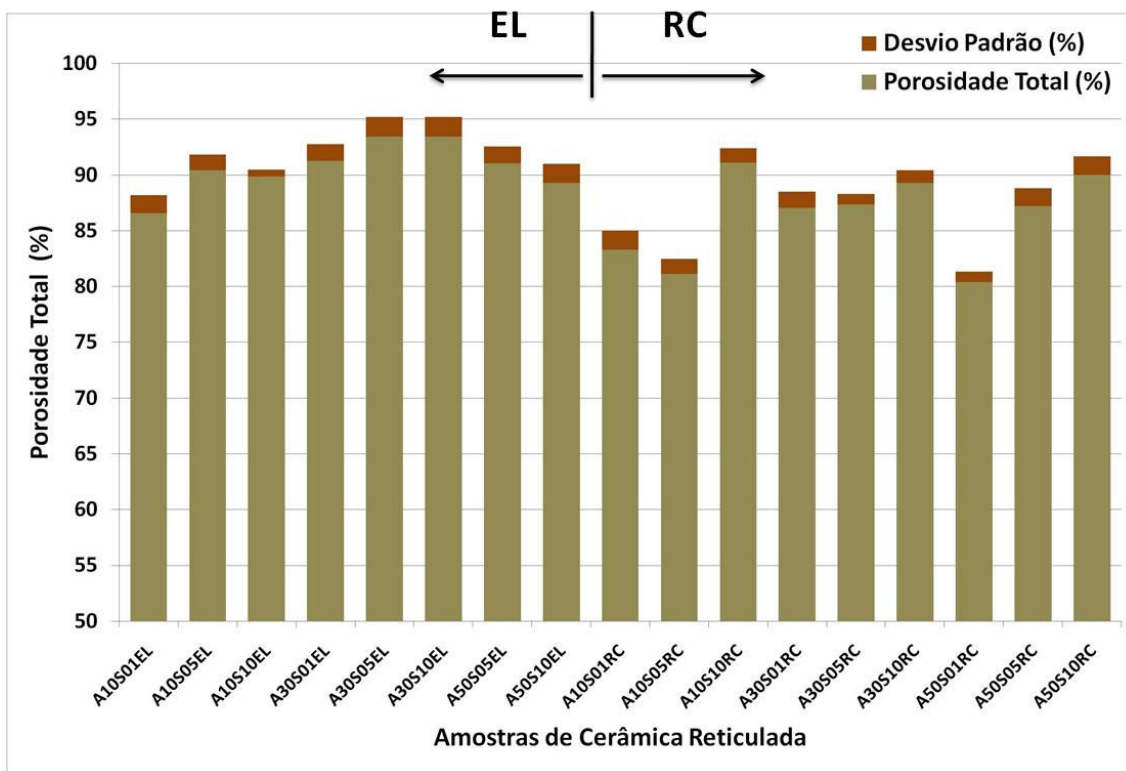


Figura 35 - Valores de porosidade total obtidos pelas amostras de cerâmica reticulada. O eixo vertical representa os valores percentuais de porosidade total, enquanto no eixo horizontal estão identificadas as amostras, conforme a concentração de alumina e silicone.

Com relação à porosidade total: Todas as amostras apresentaram elevada porosidade (entre 80 e 95%). As amostras com 30% de alumina apresentaram os maiores valores de porosidade.

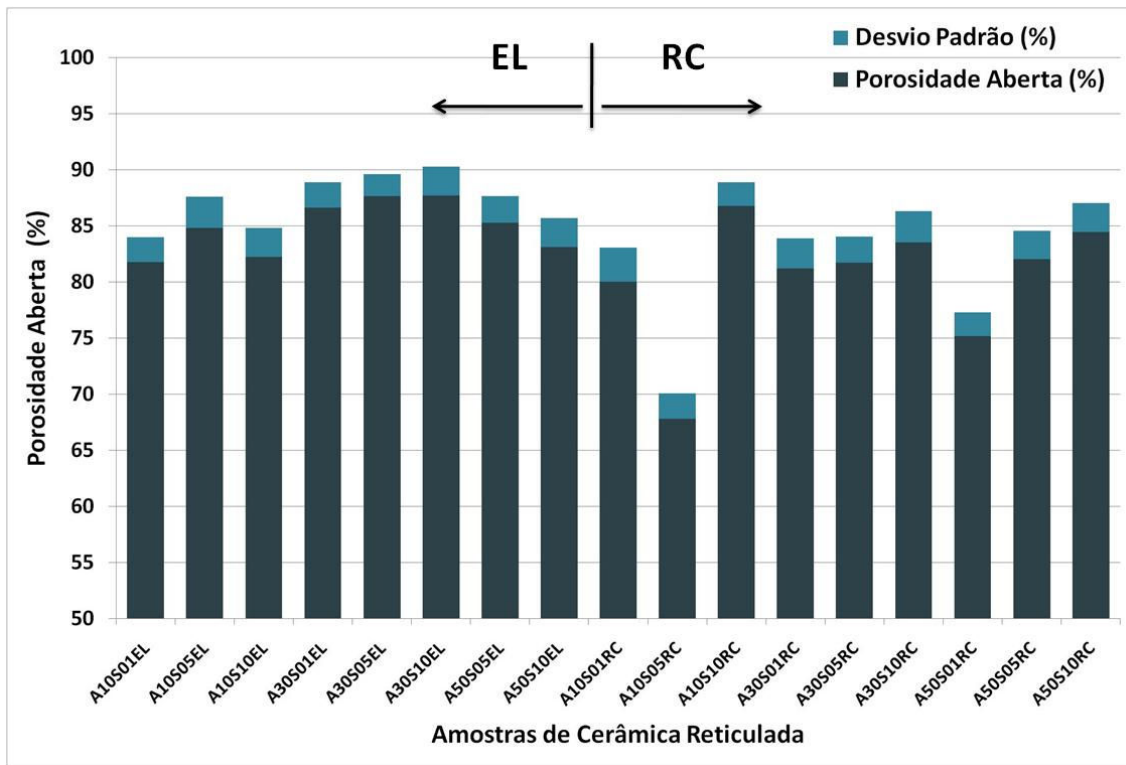


Figura 36 - Valores de porosidade aberta obtidos pelas amostras de cerâmica reticulada. O eixo vertical representa os valores percentuais de porosidade aberta com relação à porosidade total, enquanto no eixo horizontal estão identificadas as amostras, conforme a concentração de alumina e silicose.

Na Figura 37, são apresentados os valores de porosidade fechada de todas as peças de cerâmica reticuladas, ou seja, tanto aquelas produzidas com expansão livre quanto as produzidas com restrição de crescimento. Além disso, elas foram reunidas conforme a concentração de alumina e de silicose. A porosidade fechada é calculada a partir da diferença entre a porosidade total e a porosidade aberta.

No caso das cerâmicas produzidas neste trabalho, a porosidade fechada medida está associada a poros localizados no interior dos *struts* sinterizados, com uma escala muito menor que a área média das células, e que não contribuem para a conectividade entre as células. Em princípio, é uma porosidade não desejada, porque diminui a resistência mecânica da peça (como qualquer porosidade) sem melhorar sua permeabilidade.

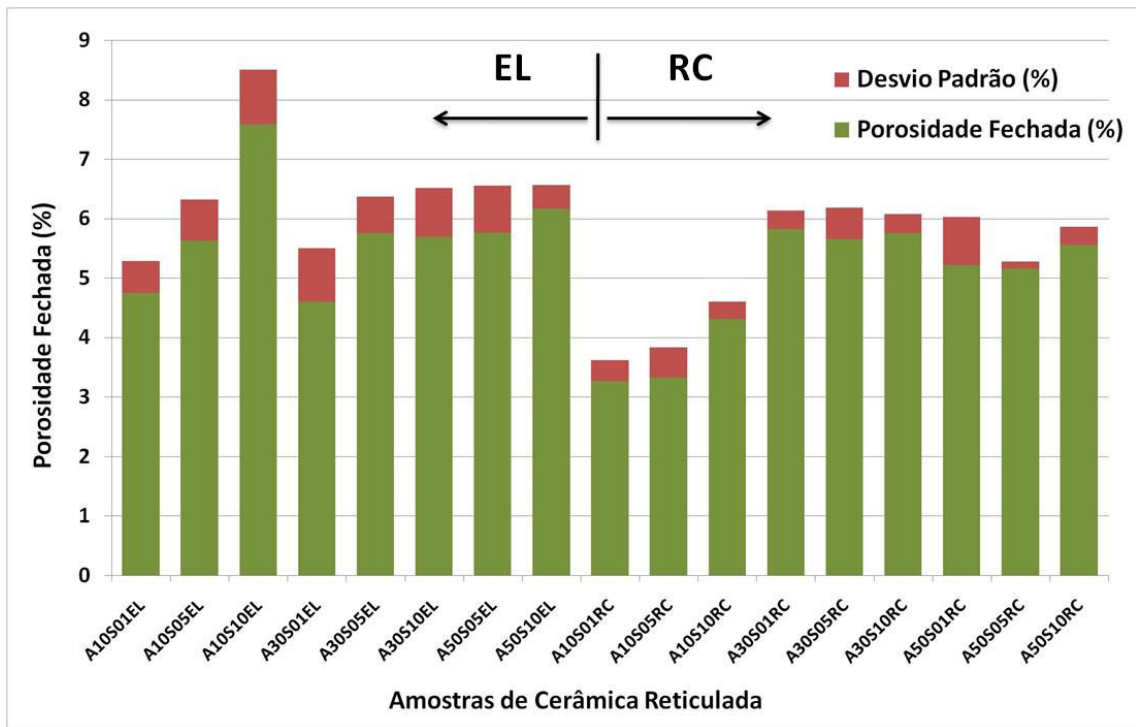


Figura 37 - Valores de porosidade fechada obtidos pelas amostras de cerâmica reticulada. O eixo vertical representa os valores percentuais de porosidade fechada com relação à porosidade total, enquanto no eixo horizontal estão identificadas as amostras, conforme a concentração de alumina e silicone.

As amostras apresentaram valores de porosidade fechada entre 4 e 6%. As exceções são as amostras A10S10EL que apresentou um valor mais elevado de porosidade fechada; e as amostras A10S01RC e A10S05RC que mostraram um valor mais reduzido de porosidade fechada.

5. DISCUSSÃO

Neste capítulo são retomadas algumas das observações gerais realizadas durante a apresentação dos resultados e são realizadas observações mais específicas. Além disso, buscamos discutir de uma forma integrada tais resultados para explicar adequadamente os efeitos das condições de processamento sobre as propriedades dos materiais produzidos.

5.1. Avaliação das PUR's sob expansão livre

As peças cerâmicas ao final do processo têm suas propriedades fortemente determinadas pelas características da peça a verde que, neste caso, correspondem às PUR's.

Sendo assim, realizamos uma série de análises para conhecer tais características e entender os fenômenos envolvidos, bem como as variações dessas características em função da adição de carga (alumina).

5.1.1. PUR de partida

Iniciaremos a discussão pela caracterização da espuma dita “de partida” (A00S01EL) e pelo efeito de adicionarmos alumina na mistura antes da expansão, ou seja, da polimerização e crescimento simultâneos da espuma.

A amostra A00S01EL corresponde à espuma desenvolvida em trabalhos anteriores no Instituto de Química da UFRGS (11) (capítulo 2.5.3), e escolhida como a composição que deu origem a todas as outras estudadas no presente trabalho. A análise por MEV dessa amostra indica uma estrutura de células bem formada. Suas células têm bordas definidas e apresentam um formato quase esférico com pequena orientação. Existe uma tendência à formação de uma área preferencial de célula, o que se reflete em uma microestrutura homogênea, que corresponde a uma distribuição cumulativa de área de células bastante abrupta. Isso corresponde a uma distribuição estreita de área das células com D90 igual a 70 (x1000) μm^2 , ou seja, não foram encontradas grandes variações de área em relação à área média. A área média ficou em 38,4 (x1000) μm^2 . Além disso, as células dessa amostra são bastante esféricas uma vez que a razão entre os diâmetros ficou em 1,3 (30% maior na direção preferencial de crescimento da espuma).

Esses resultados são consistentes com o trabalho original de Veronese et al. (11), no qual espumas de PU produzidas com óleo de mamona apresentaram poros pequenos com paredes finas e áreas médias de 132 ± 40 e 128 ± 37 (x1000) μm^2 em uma distribuição Gaussiana de área de células. Essas características são explicadas pelo óleo de mamona apresentar grupamentos OH sempre na mesma posição.

As medidas por TGA revelaram, inicialmente, dois picos principais de perda de material. O primeiro ocorre em aproximadamente 300°C e, conforme Veronese et al (11), está relacionado à ruptura da ligação uretânica. O segundo pico em aproximadamente 550°C seria governado pela decomposição das cadeias poliméricas. Ainda, toda a decomposição tem fim até 750°C e o resíduo não foi superior a 3%. Além disso, a amostra apresentou um pré-pico em 150°C que será discutido posteriormente com a análise da variação da concentração de silicone.

5.1.2. Efeito da adição de alumina em PUR's produzidas com 1% de silicone

Constatamos que a adição de 10% de alumina em massa causou um crescimento e alongamento das células da espuma. A razão entre os diâmetros foi de 2,8, ou seja, suas células são quase três vezes maiores em uma direção do que na outra. Além disso, sua área média de células passou para 115 μm^2 e sua curva de distribuição de área das células tornou-se mais larga (distribuição cumulativa mais horizontal).

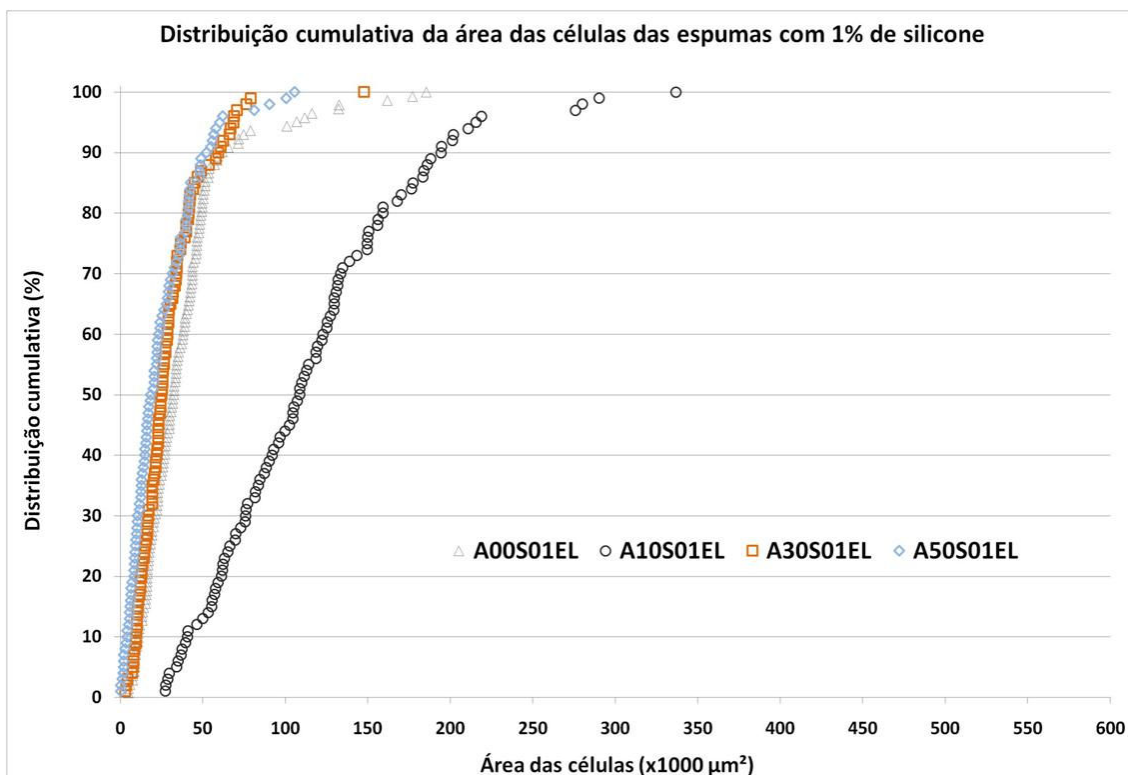


Figura 38 - Curvas de distribuição cumulativa das amostras de PUR com 1% de silicone e expansão livre.

Conforme referência Villar (31), o silicone tem a função de estabilizar as bolhas no PUR durante a expansão. Na presença de alumina, o silicone também atua como lubrificante das partículas cerâmicas. Sendo assim, neste caso houve uma diminuição da estabilização

fornecida pelo silicone que evita o coalescimento das células do PUR, devido à necessidade do silicone de atuar também como lubrificante. O alongamento é provavelmente resultado do aumento da viscosidade causado pela adição de material particulado. A massa específica foi mantida praticamente a mesma. Além disso, a adição da alumina fez com que a formação dessas células não fosse tão regular quanto na espuma sem carga, ou seja, as bordas das células estavam irregulares.

Inicialmente adicionamos 10% em massa de alumina na mistura a fim de verificar os efeitos causados por tal reagente. Esse é um valor usualmente utilizado quando se deseja adicionar carga a um polímero. Contudo, um dos objetivos deste trabalho foi encontrar a concentração máxima de material cerâmico que pode ser atingida usando esse sistema.

Quando adicionamos 30% de alumina em massa, percebemos que a área média de célula cai drasticamente, indo para um valor ainda menor do que aquele encontrado na espuma sem carga. Além disso, a curva de distribuição cumulativa de área das células é mais vertical que a observada para A00S01EL. A presença da alumina em alta concentração resultou em uma mistura polimérica de baixa fluência com difícil processabilidade, ou seja, a expansão da espuma não ocorreu satisfatoriamente, não sendo capaz de atingir o mesmo volume da amostra sem carga. Este efeito levou ao não crescimento das bolhas durante a expansão. Em função disso, a estrutura de células formadas também foi mais irregular com bordas menos nítidas.

Para a amostra com 50% de alumina, foi bastante difícil distinguir as células, devido ao efeito anterior ter sido ainda mais pronunciado. A expansão da espuma não foi completa, o que é confirmado pelo resultado de massa específica dessa amostra (158 Kg/m^3), muito acima de qualquer outra amostra produzida com expansão livre. A interpretação encontrada foi que os gases formados durante a expansão não ficaram aprisionados no interior da espuma, pela instabilidade das bolhas formadas, ou seja, usando uma expressão popularmente conhecida, a espuma “abatumou¹”.

Percebemos que, ao aumentar a quantidade de carga, houve significativa piora nas condições gerais (homogeneidade) da estrutura de células das espumas, tanto aquelas com 10% quanto naquelas com 30 e 50% de alumina para as amostras com somente 1% de silicone.

A partir dessas amostras (A10S01EL, A30S01EL e A50S01EL), percebemos que a simples adição de alumina à formulação da espuma de partida não resultaria em resultados satisfatórios, já que tal adição afetou negativamente a formação da estrutura celular.

Pela análise de TGA dessas amostras (Figura 20), percebemos que seu comportamento é semelhante às amostras sem carga, apresentando as mesmas temperaturas de perdas principais, porque o material polimérico degradado é o mesmo. Contudo, houve um leve deslocamento do primeiro pico principal de perdas para temperaturas maiores, conforme foi aumentada a concentração de alumina. Também, com o aumento da concentração de alumina apareceram vários pequenos aumentos de perda de material em diferentes faixas de temperatura, e um alargamento do segundo pico principal de perdas. Isso foi associado aos

¹ “abatumou” – expressão utilizada no interior do Rio Grande do Sul para designar um bolo quando a massa deste não cresce, fazendo que este não fique macio.

problemas de homogeneidade identificados por MEV. Todas as amostras apresentaram resíduo sólido total próximo à concentração de alumina.

Para melhor entendimento dos fenômenos envolvidos na adição de alumina, foi investigado onde o material cerâmico estaria sendo concentrado na espuma e, ainda, se estaria disperso homogeneamente através da estrutura de células. Encontramos que o material cerâmico não formou grandes aglomerados ou regiões de concentração a nível macroscópico. Ou seja, o material inorgânico ficou bem disperso na estrutura polimérica, sem ocupar o interior das células. Por outro lado, em nível microscópico encontramos que nas janelas da célula não foram observadas concentrações importantes de pó. Houve uma forte tendência de deposição do material cerâmico nos *struts*, conforme pode ser visto na Figura 39. Estes resultados estão de acordo com o encontrado na literatura (17).

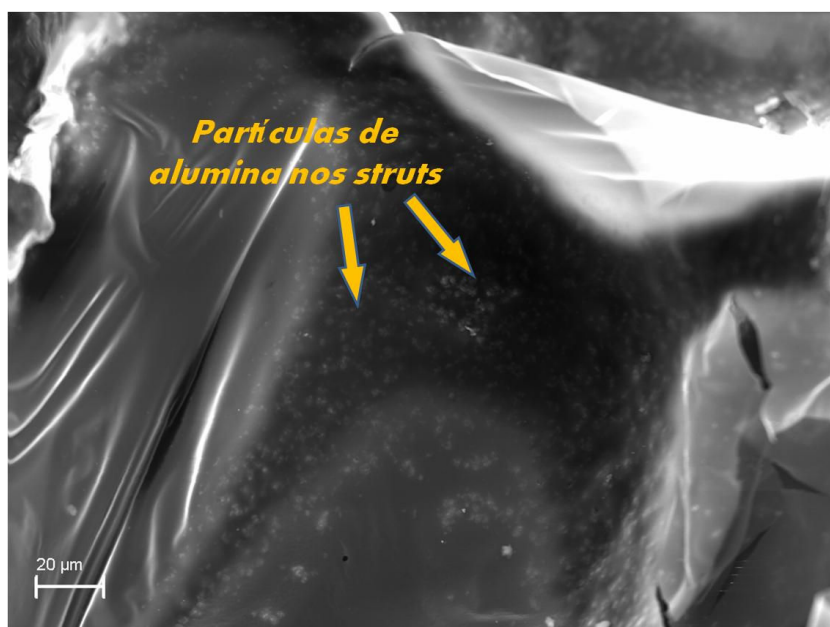


Figura 39 – Detalhe da deposição preferencial da alumina nos *struts* na amostra A30S01EL.

A partir dessas observações, confirmamos que, durante a expansão da espuma, houve a migração da alumina para os *struts*. O mecanismo usual do silicone como surfactante é depositar-se nas regiões mais delgadas das membranas durante esta etapa e permitir que o material polimérico flua através dessa membrana sem que ela rompa. Quando uma carga é adicionada, o silicone também é adsorvido sobre a superfície dessas partículas, o que tem um papel importante na diminuição do atrito entre elas e a massa polimérica (31). No entanto, faz-se necessário a presença de silicone em maiores concentrações para que o transporte de material polimérico possa ocorrer satisfatoriamente em altas concentrações de alumina.

5.1.3. Efeito do aumento da concentração de silicone na PUR de partida

O silicone já é utilizado na formulação das PUR's como surfactante. Por outro lado, este reagente pode atuar como redutor do atrito entre as partículas de alumina na medida em que se adsorve na superfície delas e, assim, melhora a fluidez da mistura polimérica durante a expansão mesmo na presença do pó cerâmico. Para investigar isoladamente o efeito do silicone sobre a estrutura de células da espuma, produzimos espumas com maior concentração de silicone sem adicionar a alumina.

Na expansão, a massa polimérica tem que fluir conforme vai sendo estirada pelo crescimento da espuma. Ou seja, o material polimérico deve mover-se através das janelas (membranas finas) e dos *struts*. Contudo, à medida que a expansão avança, as membranas ficam cada vez mais finas, porque a quantidade de material é a mesma para ocupar um volume muito maior. Neste momento, pode ocorrer o rompimento das membranas e a expansão da espuma ser prejudicada pela liberação dos gases de expansão. O silicone (estabilizador) tem a específica função de se depositar nos locais em que há menor massa, ou seja, onde a membrana é mais fina, e promover o fluxo de material por aquela região sem que haja o rompimento das bolhas.

Com a variação da concentração de silicone, houve um alongamento perceptível no formato das células quando a concentração de silicone foi aumentada de 1% para 5%. Além disso, quando essa concentração foi aumentada para 10%, não houve uma diferenciação ampla da estrutura e nem da área de célula. Outro fator percebido foi que a área média das células parece ter aumentado com relação à amostra com 1%, bem como a curva de distribuição de área das células tornou-se mais horizontal, ou seja, uma maior porcentagem de células grandes permaneceu íntegra durante a expansão da espuma.

A espuma com 1% de silicone parece não ter mantido as células grandes íntegras. Isso ocorre porque nesta amostra havia pouca concentração de silicone e, por isso, as células tinham uma menor área máxima de crescimento (limite de estabilidade da bolha, acima do qual ela rompe). Já as amostras com maior concentração de silicone formaram células maiores porque havia maior quantidade de silicone e a área máxima de célula era maior. Com isso, menos gases provenientes do interior das células foram perdidos (bolhas não estouraram) e a massa específica da espuma foi menor conforme a concentração de silicone aumentou (Figura 21 e Figura 23).

A maior razão entre os diâmetros apresentados por estas amostras também está, provavelmente, associada ao fato de que as células grandes sobreviveram. Na amostra de partida que tinha uma área máxima permitida menor, as células grandes e deformadas não sobreviveram e somente células menores e com menor alongamento estavam presentes, enquanto naquelas com maior concentração de silicone, mesmo as células maiores e mais alongadas puderam sobreviver. Isso permite que o efeito de uma direção preferencial de crescimento torne-se mais evidente.

Conforme os resultados da massa específica, a amostra com 1% de silicone apresentou maiores valores dessa propriedade, ou seja, expandiu menos porque os gases liberados nos rompimentos das bolhas foram perdidos para o ambiente e aumentou a massa específica. Isso não ocorreu de forma tão significativa nas amostras A00S05EL e A00S10EL, nas quais os gases se mantiveram aprisionados, e a massa específica diminuiu.

Pela análise termogravimétrica (TGA), as amostras com 5 e 10% de silicone revelaram um comportamento muito similar ao das amostras com 1% de silicone, ou seja, dois principais picos de perda de material em aproximadamente 300°C e 550°C. No entanto, apenas a amostra A00S01EL apresentou um pico de perda de massa significativo (de até 5%) em aproximadamente 150°C. As outras amostras não apresentaram esse pico, mostrando que há uma relação entre a existência do mesmo e a concentração de silicone.

A interpretação proposta é que a existência desse pequeno pico está associada à produção de uma estrutura irregular de células. A baixa concentração de silicone faz com que a espuma tenha menor estabilidade, o que não permite uma formação de uma estrutura homogênea de células. Isso significa que nessas amostras existe material polimérico em regiões que não correspondem nem a janelas nem a “*struts*” de uma estrutura tipo espuma. Sendo assim, essas espumas podem apresentar perda significativa de material em temperaturas diferentes de amostras que possuam uma estrutura de células mais regular e sem defeitos.

Além disso, verificamos que no 1º pico principal (aproximadamente 300°C) houve menor perda de material para a amostra com 1% de silicone, uma vez que a amostra com 5% atingiu um mesmo percentual de perda depois do 1º pico, apesar de não ter tido o pequeno pico a 150°C. Enquanto isso, a amostra com 10% de silicone, que também não apresentou o pico a 150°C, obteve uma percentual de perda de massa ainda maior depois 1º pico principal. Ou seja, aparentemente, quanto maior a quantidade de silicone, maior o percentual de perda nessa temperatura.

Por essa análise, verificamos também que o resíduo apresentado pelas amostras de PU sem alumina não foram superiores a 3%, sendo que o maior resíduo foi apresentado pela amostra com maior quantidade de silicone, indicando que o aumento deste reagente na mistura inicial pode levar a formação de compostos inorgânicos, durante o aquecimento ao ar, que permanecem na amostra em temperaturas de até 1000°C. Mesmo assim, é importante ressaltar que as amostras de espuma sem adição de alumina apresentaram perdas de massa de até 97%. Ou seja, esse resíduo não apresenta, a princípio, uma relevância significativa para as análises seguintes, uma vez que não possui massa apreciável e porque estaria muito bem distribuído por toda a amostra. Dessa forma, a peça cerâmica ao final do processo será constituída unicamente pelo material cerâmico (neste caso, pela alumina) de interesse.

Analizamos o resíduo deixado pelas amostras sem alumina através da técnica de microscopia eletrônica de varredura associada a um detector EDS para verificarmos sua composição. O resultado é apresentado na Figura 40.

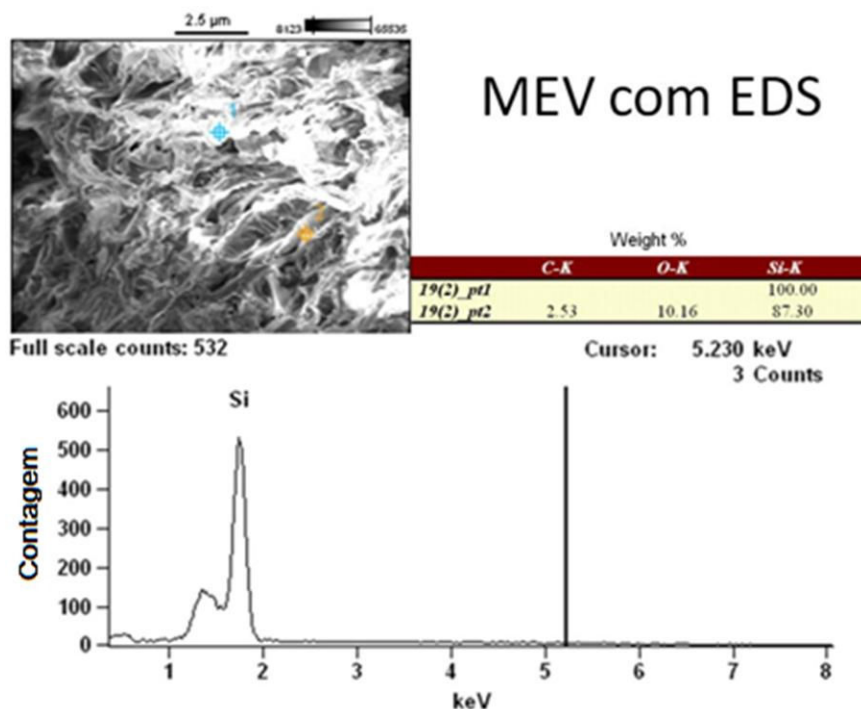


Figura 40 - Análise do resíduo da amostra de partida por MEV com EDS.

Esses dados revelam que o resíduo dessa amostra é formado por silício provavelmente na forma de sílica amorfa. Esse composto deve ter sido formado pela oxidação do silicone utilizado como surfactante na produção da espuma.

5.1.4. Efeito combinado da adição de alumina e silicone

A partir da análise apresentada nas seções anteriores, percebemos que a adição de alumina em concentrações elevadas não seria possível sem a utilização de um material que lubrificasse essas partículas. Portanto, é importante analisar o efeito combinado da adição de alumina e de silicone, considerando o papel duplo deste último: surfactante e lubrificante.

Considerando as amostras com 10% de alumina, observamos que todas apresentaram células alongadas, contudo, aquelas com 5 e 10% de silicone apresentaram também uma melhor formação da estrutura celular e uma maior área média de célula. Percebemos, então, que uma adição de 10% de alumina pode ser feita com a obtenção de uma espuma com estrutura de células relativamente bem formadas e regulares, desde que uma concentração mais elevada de silicone seja usada.

As amostras com 30% de alumina e 5 e 10% de silicone apresentaram área de células significativamente maiores do que aquela com 30% de alumina e 1% de silicone. Isso deve refletir o prejuízo no papel de surfactante do silicone, em função de estar atuando como lubrificante das partículas de alumina. Como consequência, a espuma não se formou

devidamente. Além disso, o formato alongado, bem como a estrutura geral das células, apresentado pelas amostras de 30% de alumina e 5 e 10% de silicone se manteve semelhante às respectivas amostras com 10% de alumina.

As amostras com 50% de alumina apresentaram uma redução da área das células, provavelmente gerado pela grande viscosidade de mistura com essa quantidade de alumina. A estrutura celular parece já não ter tido uma formação muito satisfatória, demonstrando que nenhuma das concentrações de silicone foi suficiente.

Logo, podemos observar que esses aditivos, alumina e silicone, estão tendo efeitos opostos com relação à área média da célula. Essa constatação torna-se importante, visando o controle do processo para produção de materiais com características específicas.

As amostras com expansão livre apresentaram valores em uma faixa estreita de massa específica (entre 30 e 45 Kg/m³) para todas as amostras, com exceção das amostras com concentração de alumina de 50%, as quais apresentaram valores de massa específica bem mais elevados (entre 100 e 140 Kg/m³). Como seria esperado, o aumento da concentração de alumina tende a aumentar a massa específica. Por outro lado, para amostras com uma dada concentração de alumina, houve a tendência de diminuição da massa específica com o aumento da concentração de silicone, porque isso permite que esse aditivo possa cumprir o seu papel duplo de surfactante e lubrificante. O aumento de massa específica, pela maior concentração de aditivos, consegue ser compensado pela expansão da espuma a não ser para as amostras com 50% de alumina.

Pelos resultados da análise de TGA, constatamos que o resíduo sólido total apresentou valores próximos à concentração inicial de alumina, indicando uma incorporação satisfatória do material cerâmico à estrutura polimérica. Ou seja, a dispersão da alumina nos precursores poliméricos é eficiente e não há evidências de segregação dessas partículas a nível macroscópico, durante o crescimento e consolidação da espuma.

Em todas as amostras com 1% de silicone, verificamos a existência do pequeno pico de perdas a 150°C, já comentado nas seções anteriores. No entanto, esse pico não se mantém exatamente na mesma temperatura, o que reforça a hipótese de que sua existência está relacionada a uma falta de homogeneidade da estrutura de células poliméricas.

Nas amostras com 5% de silicone, percebemos que o 1º pico principal de perda de massa, para a amostra com 50% de alumina, está deslocado para uma temperatura mais alta em relação à amostra sem alumina. Além disso, esta amostra apresenta o desdobramento deste pico. A amostra com 10% de silicone e 50% de alumina apresenta os mesmos efeitos com maior intensidade.

A existência desse desdobramento indica que diferentes compostos, ou o mesmo composto em ambientes microestruturais diferentes, estão sendo liberados em temperaturas muito próximas. Ou seja, a amostra A50S10EL torna explícito um comportamento que pode estar “escondido” nas outras amostras através da sobreposição de picos.

A composição dos poliuretanos de todas as amostras é mantida constante, ou seja, o material orgânico que será eliminado pelo aumento de temperatura deve ser igual em todas as

amostras. Sendo assim, a hipótese de que o material estaria sendo eliminado de diferentes regiões da microestrutura ganha destaque. A unidade básica de uma estrutura celular (célula) é composta de duas regiões principais: as janelas e os *struts*. A janela é uma membrana fina (essencialmente bidimensional) que separa um poro de outro e é compartilhada por duas células. O *strut* é o local onde a maior parte do material é encontrada, uma vez que se trata de uma estrutura volumétrica (*bulk*) diferentemente da janela. Assumindo-se que a estrutura celular da espuma foi devidamente formada, pode-se esperar que haja diferença na eliminação do material oriundo da janela e dos *struts*.

O silicone facilita o processamento (melhora o escoamento e estabiliza as células), permitindo uma melhor formação de cada um dos elementos da célula e, portanto, criando as condições para a formação de uma estrutura tipo espuma homogênea. Já a alumina é depositada preferencialmente nos *struts* e se trata de um composto inorgânico, que não é eliminado pelo aumento de temperatura durante a análise termogravimétrica realizada neste trabalho. Então, o aumento da concentração de alumina deve afetar muito mais significativamente a remoção térmica do material orgânico presente nos *struts*. Com isso, quando a estrutura de células está bem formada, ou seja, quando há silicone suficiente, o aumento da concentração de alumina desdobra o primeiro pico de perdas pelo deslocamento, para temperaturas mais elevadas, da contribuição para o mesmo devido à perda de material localizado nos *struts*. Isso permite a identificação do pico de perda do material das janelas em temperatura diferente (um pouco inferior).

Para confirmar essa hipótese, foi realizada a extração de ligantes de um corpo de prova da amostra A50S10EL até uma temperatura entre os dois picos, 292°C. As imagens por MEV dessa amostra antes e depois do tratamento térmico são apresentadas na Figura 41.

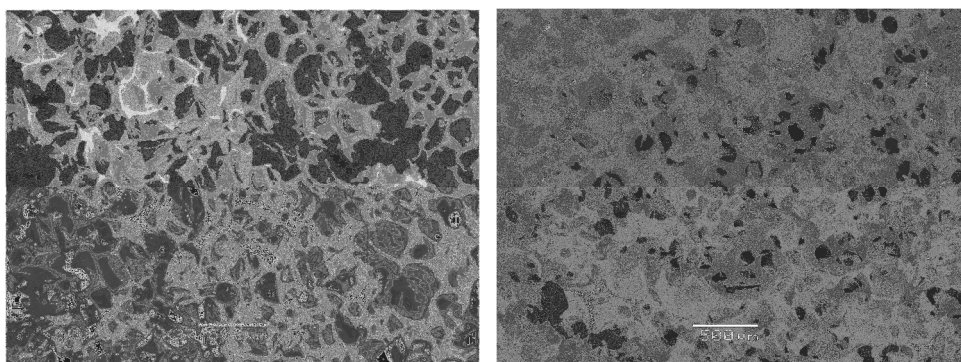


Figura 41 - Amostra A50S10EL antes (à esquerda) e depois (à direita) do tratamento térmico até 292°C.

A partir desses resultados, percebemos que o material removido durante esse tratamento térmico foi quase exclusivamente oriundo das janelas das células (membrana fina). Com isso, a hipótese de origem do desdobramento do pico a 300°C foi confirmada.

Todas as amostras estabilizaram suas perdas de massa em temperaturas abaixo de 750°C, ou seja, até esta temperatura todos os componentes orgânicos já foram removidos das amostras. Com isso, pode-se entender que o resíduo é exclusivamente formado pelo material

cerâmico de interesse, nesse caso a alumina, e por algum composto inorgânico formado na degradação da espuma. Uma investigação sobre o eventual efeito desta sílica, formada a partir do silicone, é sugerida como um trabalho futuro, já que a sílica em altas temperaturas pode reagir com a alumina formando outros compostos como a mulita.

5.2. Avaliação das PUR's produzidas com restrição de crescimento

Uma vez que a adição de alumina em grandes concentrações nas PUR's não permitiu a produção, por expansão livre, de uma estrutura homogênea de poros próxima àquela da espuma sem carga, foi investigada a utilização de restrição de crescimento durante a expansão da espuma. Esse é um procedimento conhecido e muito utilizado na produção de espumas rígidas de poliuretano.

5.2.1. PUR de partida produzida com restrição de crescimento

A amostra A00S01RC apresenta um comportamento diferente da amostra de partida sem restrição de crescimento. A distribuição cumulativa de área de células é praticamente linear, o que corresponderia a uma distribuição de probabilidade essencialmente constante de área de células em uma faixa até aproximadamente $400 (x1000) \mu\text{m}^2$. A limitação de volume, imposta pelo uso de um molde fechado, parece induzir o coalescimento de células menores, que não puderam se expandir livremente antes da polimerização e enrijecimento da espuma.

Se isso ocorre, células maiores, que não podem ser produzidas pelo crescimento de uma bolha individual na amostra com 1% de silicone, produzida com expansão livre, poderiam ser produzidas como consequência do confinamento em uma espuma produzida com restrição de expansão.

Sendo assim, no caso da amostra A00S01RC, quando a espuma preenche todo o interior do molde, a pressão sobre as células aumenta, fazendo com que algumas delas se unam para diminuir a pressão interna e a tensão superficial pelo aumento de volume e raio de curvatura. Isso explica a microestrutura apresentada por esta amostra.

Segundo Sepulveda e Binner (3), quando a polimerização é muito rápida (até 30 segundos depois do tempo da expansão) a estrutura da espuma é preservada com relação ao crescimento excessivo das bolhas (coalescimento). Uma distribuição de área de célula estreita é obtida, ainda que apresente células com área entre 30 e 300 ($x1000$) μm^2 . Quando o tempo de polimerização é aumentado, a área de célula média cresce e a distribuição de área de célula torna-se mais larga. Visando contornar o efeito apresentado pela amostra A00S01RC, uma possibilidade de estudo seria reduzir o tempo de polimerização.

Ainda segundo esses autores (3), a polimerização promovida quando o estágio de expansão já se encontra com bolhas coalescidas não é vantajosa, uma vez que se traduz em propriedades mecânicas pobres como consequência de falhas (trincas) originadas pelas células

rompidas. Neste trabalho, estudamos a possibilidade de aumentar a concentração de silicone e adicionar alumina na sua composição para contornar o efeito percebido nesta amostra.

5.2.2. Efeito da adição de alumina em PUR's produzidas com restrição de crescimento

O efeito da restrição de crescimento também foi observado para as amostras com 10, 30 e 50% de alumina. A amostra A10S01RC apresentou células com área média próxima àquela apresentada pela amostra A10S01EL, contudo, apresentou células mais bem definidas e mais esféricas (com relação às outras amostras de PUR) com razão igual a 2,0. Além disso, sua curva de distribuição de área das células foi levemente mais vertical do que a amostra com expansão livre. Com isso, percebemos que a restrição de crescimento permitiu a formação de uma estrutura mais homogênea do que a amostra sem esta condição, apesar de não apresentar uma estrutura homogênea como aquela da amostra de partida.

A adição de mais alumina fez que com as células apresentassem áreas ainda menores, mas com a mesma falta de homogeneidade da estrutura, ou seja, as bordas das células não estavam tão nítidas quanto aquelas com menor concentração de alumina. Por outro lado, essas amostras apresentaram células com área maior do que aquelas produzidas com expansão livre. Tal resultado indica que o efeito de coalescência causado pela restrição de crescimento ainda está presente, contudo, a adição de alumina reduziu a sua magnitude. Isso ocorre porque a alumina dificulta o crescimento da espuma, como discutido anteriormente.

5.2.3. Efeito da concentração de silicone em PUR's produzidas com restrição de crescimento

Quando houve o aumento da concentração de silicone, o efeito de coalescimento das bolhas diminuiu significativamente. Isso ocorre porque nessas amostras, há uma maior concentração de surfactante e, com isso, há uma maior tensão superficial nas células. Sendo assim, quando a frente de crescimento da espuma encontra a tampa do molde, o coalescimento das células é reduzido ou mesmo impedido em função da estabilização oferecida pelo silicone. Ou seja, as células das amostras A00S05RC e A00S10RC apresentaram células menores e mais esféricas do que aquela com 1% de silicone, bem como um valor bem definido de área de célula preferencial. Dessa forma, constatamos que a utilização de confinamento exige a utilização de uma concentração maior de surfactante, para que a estrutura celular seja formada homogeneamente.

Isso nos leva a crer que a restrição de crescimento imposta à espuma durante a expansão requer um reforço na atuação do silicone como surfactante, da mesma forma que a presença de alumina exige que o silicone atue como lubrificante.

Ao compararmos as amostras A00S05RC e A00S10RC com suas correspondentes produzidas com expansão livre, percebemos que, de maneira geral, a estrutura de células permaneceu similar, com pequenas alterações com relação ao alongamento das células. Dessa forma, percebemos que a utilização de restrição de crescimento torna as células mais esféricas, ainda que apresente diminuição da sua área média. Esse é um efeito típico de minimização de tensão na superfície de membranas, pelo aumento de raio de curvatura.

5.2.4. Efeito combinado da adição de alumina e silicone em PUR's com restrição de crescimento

A amostra A10S05RC apresentou características intermediárias com relação a A10S01RC e A00S05RC. Essa amostra apresenta um alongamento das células da mesma forma que a amostra com menos silicone, mas com uma menor área média de célula. Por outro lado, sua estrutura parece ter sido mais bem formada, da mesma forma que a amostra sem alumina, mas suas células são mais alongadas que as de A00S05RC.

Quando analisamos a amostra A10S10RC, percebemos que a estrutura é bem homogênea e as células são pequenas e bem mais esféricas. Quando comparada com aquela produzida com expansão livre, percebemos que houve melhora na homogeneidade da estrutura, a qual é formada por células menores, mais regulares e bem menos alongadas.

As amostras com 30% de alumina e 5% ou 10% de silicone apresentaram estruturas mais bem formadas e com células menores que as das amostras com 10% de alumina. O aumento da concentração de alumina faz com que a espuma tenha mais resistência ao crescimento, limitando a área de célula. A concentração de silicone parece suficiente para continuar cumprindo adequadamente o papel de lubrificante para essa concentração de alumina.

Quando aumentamos ainda mais a concentração de alumina para 50%, houve uma redução adicional da área médio das células, mas as amostras com 5% de silicone (A50S05RC) apresentaram estruturas menos homogêneas. Mesmo assim, quando comparadas às amostras produzidas com expansão livre, as amostras confinadas atingiram uma estrutura celular mais refinada e homogênea. Já as amostras produzidas com 10% de silicone (A50S10RC) apresentaram células bem formadas e uma estrutura com grande homogeneidade. Aparentemente, o aumento da concentração de alumina não teve efeito significativo nessas amostras da mesma forma que teve nas amostras com menor concentração de silicone. Além disso, essas amostras atingiram estruturas bem mais homogêneas do que aquelas produzidas com expansão livre.

Nota-se que em expansão livre, o aumento da concentração de silicone gera um aumento da área médio e o alargamento da distribuição da área de célula. Por outro lado, nas amostras com restrição de crescimento, o comportamento aparenta ser oposto. Quando há um aumento da concentração de silicone, há a redução da área média e o estreitamento da distribuição da área de célula. Além disso, apesar da restrição do crescimento da espuma inicialmente causar uma piora nas propriedades da espuma, quando há o aumento da

concentração de silicone, os resultados obtidos são melhores do que aqueles sem restrição ou, pelo menos, semelhantes (na mesma ordem de grandeza).

As amostras produzidas com restrição de crescimento da espuma apresentaram as menores razões entre os diâmetros em função da própria natureza da restrição, ou seja, ao serem confinadas, as células tendem a obter um formato mais esférico.

As amostras produzidas por expansão livre apresentaram de uma forma geral um alongamento maior das células, ou seja, uma razão maior entre os diâmetros maior e menor do que aquelas amostras produzidas com restrição de crescimento. Esta colocação fica evidente quando notamos que nenhuma amostra produzida com restrição de crescimento apresentou razões maiores do que 2,0, enquanto um terço das amostras produzidas com expansão livre apresentou células com grau de alongamento maior do que 2,0.

Amostras produzidas com restrição de crescimento apresentaram maiores valores de massa específica do que as produzidas por expansão livre. As amostras produzidas com restrição de crescimento tiveram variações importantes e sistemáticas nos valores de massa específica, em função do aumento da concentração de silicone e alumina. Isso é consequência do aumento da massa inicial da mistura que foi colocada no molde, além de uma melhor incorporação do material cerâmico à massa polimérica durante a expansão.

5.3. Queima

O resíduo sólido total deve ser o mais próximo possível da concentração inicial de alumina. Além disso, uma menor retração usualmente é buscada para evitar a introdução de defeitos e obter a peça final com medidas mais precisas.

As amostras sem alumina, como esperado, apresentaram resíduo sólido desprezível, por isso, não foi possível a realização de uma aferição mais precisa. Como referido anteriormente, esse resíduo é associado à formação de sílica. As amostras com 50% de alumina e 1% de silicone apresentaram resíduo sólido, contudo a estrutura dos corpos de prova colapsou (a amostra pulverizou) e medidas quantitativas do percentual de resíduo e retração, bem como a análise por MEV, não puderam ser realizadas. As amostras com 10% de alumina e aquelas com 30% de alumina e 1% de silicone não mantiveram sua estrutura íntegra. Contudo, apesar de colapsarem parcialmente, ainda foi possível realizar as medidas de resíduo e retração e a análise por MEV.

O comportamento apresentado pelas amostras que colapsaram, mas que mantiveram certas regiões íntegras indica que a estrutura reticulada está sendo formada de forma incompleta ao longo do volume da peça, ou seja, tal estrutura não é formada em longo alcance, mas sim em pequenas regiões.

As amostras estudadas obtiveram resíduo sólido próximo à quantidade de material cerâmico inicialmente adicionado (a diferença entre esses valores foi menor do que 5% para todas as amostras) e, ainda, apresentaram um desvio padrão pequeno. Com isso, podemos

concluir que a etapa de homogeneização da mistura foi satisfatória, com uma incorporação eficiente da alumina.

Houve uma maior diferença entre o resíduo e a concentração inicial de alumina das amostras com elevada concentração de alumina. A homogeneização dessas amostras foi difícil, uma vez que a mistura polimérica fica menos fluida, quanto maior é a concentração de alumina.

A contribuição direta da concentração de silicone para o resíduo sólido total foi pouco significativa. Sua maior influência foi em aumentar a homogeneidade das amostras com alta concentração de alumina. Isso permitiu a obtenção de valores de resíduos com um menor desvio padrão.

Os valores encontrados de retração linear do comprimento e da largura foram muito próximos ($1\% \pm 0,1$), com isso, entendemos que este material retrai igualmente em todas as direções, sendo assim, isotrópicos com relação a esta propriedade.

Nas amostras com expansão livre, quanto maior a concentração de alumina, menor a retração linear. As amostras com 10% de alumina retraíram aproximadamente 75% com relação à dimensão inicial, enquanto as amostras com 30% retraíram menos de 60%.

De uma forma geral, para essas amostras, a concentração de silicone não teve efeito significativo, com exceção das amostras com 50% de alumina, nas quais o aumento de silicone levou a uma maior retração. Esse fato pode ser explicado levando em consideração os resultados de massa específica discutidos anteriormente, nos quais, as amostras com 50% de alumina, para as quais a massa específica, além de ser significativamente maior que para as outras amostras, varia fortemente com a concentração de silicone.

Nas amostras com restrição de crescimento, percebemos que além do efeito central da concentração de alumina, também a concentração de silicone afetou a retração linear. Notamos que todas as amostras com 10% de alumina apresentaram valores de retração maiores que todas as amostras com 30% que, por sua vez, apresentaram valores de retração maiores que todas as amostras com 50%. A provável causa é o aumento da concentração de material nos *struts*, já que as partículas cerâmicas são obrigadas a permanecer próximas umas das outras.

Paralelamente, o aumento da concentração de silicone também levou a uma redução da retração linear. Esse comportamento é reflexo da melhor formação da estrutura celular com o aumento do silicone, o que permite que as partículas cerâmicas se depositem de forma mais compacta nos *struts* das células. Isso é corroborado pelo resultado de massa específica obtido anteriormente, que mostra um aumento da massa específica conforme foi aumentada a concentração de alumina e silicone.

A relação entre a massa específica das PUR's e a retração final das amostras permite um maior controle sobre o processo, na medida em que fornece uma informação importante para a definição do sistema utilizado para a produção de cerâmicas reticuladas. Permite inclusive a definição pela utilização ou não de restrição de crescimento, uma vez que esse parâmetro tem grande influência na massa específica da espuma.

5.4.Cerâmica Reticulada

Evidentemente, a discussão nessa seção será restrita às amostras preparadas com adição de alumina. De uma forma geral, as amostras analisadas apresentaram estruturas de poros interconectados, mas somente as amostras com elevada concentração de alumina e de silicone formaram corpos de prova de cerâmicas reticuladas íntegros e sem defeitos macroscópicos.

Amostras com 1% de silicone

Entre essas, a amostra A50S01 pulverizou durante a extração de ligantes, não produzindo nenhuma estrutura reticulada. As demais amostras com 1% de silicone não apresentaram corpos de prova íntegros depois da etapa de extração de ligantes, pois a insuficiência de silicone não permitiu a produção de uma espuma com uma estrutura de células homogênea, conforme verificado por MEV e pelos resultados de TGA. Contudo, apesar de o corpo-de-prova colapsar, foi possível recolher pequenas amostras de cerâmica reticulada, que puderam ser analisadas por MEV e por densitometria de Arquimedes. Fizemos isso apenas como um auxílio no entendimento dos mecanismos envolvidos na obtenção de corpos cerâmicos através do método estudado, porque, para fins tecnológicos, estas condições de processamento se mostraram inviáveis para produção de estruturas reticuladas. Podemos perceber pelas micrografias que, nas amostras com 1% de silicone, em nenhuma das concentrações de alumina investigadas foi identificada uma melhora na estrutura da cerâmica reticulada.

Amostras com 5% e 10% de silicone

As amostras com 10% de alumina formaram estruturas muito finas e com aglomerados, que não foram significativamente afetadas pela utilização ou não de restrição de crescimento. Por outro lado, o aumento da concentração de silicone provocou um leve aumento da área das células.

O aumento simultâneo da concentração de alumina e de silicone promoveu alterações nessa estrutura. Tanto as amostras com expansão livre ou com restrição de crescimento apresentaram estruturas celulares mais homogêneas depois das etapas de tratamento térmico. Percebemos que o aumento da concentração de alumina para 30% formou uma estrutura com células mais nítidas. A menor retração linear, associada a esse aumento da concentração da carga inorgânica, faz com que as espumas com 30% de alumina produzam cerâmicas reticuladas com células maiores do que aquelas produzidas a partir das PUR's com 10% de alumina.

As amostras produzidas com expansão livre formaram estruturas de células com uma orientação mais marcante que as amostras produzidas com restrição de crescimento. Isso está de acordo com os resultados obtidos para as peças a verde, os quais mostram que as células das espumas produzidas com expansão livre apresentaram uma maior orientação, enquanto as células das espumas produzidas com restrição de crescimento apresentaram formato mais esférico.

Os valores de porosidade total, que representam um parâmetro fundamental das cerâmicas reticuladas, mostram uma dependência distinta com a concentração de silicone e alumina, em função da cerâmica ser obtida a partir de PUR produzidas com expansão livre ou com restrição. Isso guarda uma relação direta com a estrutura de células da espuma.

No caso das cerâmicas de espumas produzidas por expansão livre, os maiores valores de porosidade total e aberta foram obtidos para a concentração de 30% de alumina e 5 e 10% de silicone. Isso é o resultado da produção de uma espuma com células grandes e bem formadas, com uma concentração alta de alumina em seus struts. Quando maiores concentrações (50%) de alumina são usadas, ocorre uma redução da área das células da espuma, particularmente se a concentração de silicone é baixa (isso está na origem do colapso da amostra A50S01). Para concentrações mais baixas (10%) de alumina, a baixa densidade do corpo à verde gera uma alta retração e favorece o colapso da estrutura de células, o que tende a diminuir a porosidade da peça cerâmica.

As cerâmicas produzidas a partir de espumas com restrição de expansão tendem a possuir menores valores de porosidade, como consequência da estrutura de células mais finas das espumas obtidas nessas condições. Como esse refinamento das células das espumas aumenta com a concentração de alumina, a porosidade da peça cerâmica tende a diminuir no mesmo sentido. Por outro lado, tanto para 10, 20 ou 30% de alumina, estruturas de células mais bem formadas foram obtidas para concentrações de 5% e 10% de silicone, o que faz com que para essas concentrações de silicone a porosidade da peça cerâmica tenda a ser maior, para uma dada concentração de alumina. Espumas com 1% de silicone, que possuam estruturas de célula menos homogêneas (A50S01RC), produziram cerâmicas com menor porosidade. Uma redução significativa de porosidade também aconteceu para A10S01RC, pois a espuma, apesar de ter uma estrutura de células mais regular, possui área média de células maior. Isso faz com que a densificação da alumina nos struts seja baixa, com isso, há o aumento da retração favorecendo o colapso da estrutura sinterizada.

O comportamento distinto, no que diz respeito ao percentual de porosidade fechada, das amostras A10S10EL (alta porosidade fechada) e A10S01RC (baixa porosidade fechada), também pode ser entendido a partir do mesmo tipo de argumento. Essas amostras, apesar de serem sinterizadas a partir de espumas com uma estrutura de células bastante similar: regular e com área média elevada. No entanto, apesar de possuírem a mesma concentração de alumina, mostraram microestruturas de poros distintas. Essa diferença deve resultar de um grau diferente de compactação da alumina nos struts do corpo a verde. Em função do papel lubrificante do silicone, é esperado que a espuma da amostra A10S01RC tenha uma compactação mais baixa. Como consequência, além da alta retração e colapso da estrutura, com diminuição da porosidade total, os struts não atingem um estágio suficiente de sinterização que permita a formação de poros isolados em seu interior. No caso da amostra A10S10EL, a maior concentração de lubrificante permitiria a obtenção de struts com alumina mais compactada, gerando uma cerâmica reticulada com células maiores e struts com porosidade fechada.

Esses resultados demonstram que o controle dos parâmetros do processo permite o controle da estrutura de células e das porosidades dessas peças cerâmicas.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, desenvolvemos uma metodologia de fabricação de cerâmicas reticuladas, usando insumos naturais renováveis, na qual é possível controlar as propriedades finais desse produto através do controle dos parâmetros do processo.

A concentração de silicone de 1% produziu espumas poliméricas pouco homogêneas, as quais colapsaram durante o tratamento térmico. Sendo assim, verificamos que o aumento da concentração de alumina na mistura inicial, essencial para a produção de cerâmicas reticuladas, dificulta o processamento e não permite a produção desse tipo de material. Isso ocorre porque há o surgimento de uma resistência a expansão da espuma em função do atrito entre as partículas. Sendo assim, a produção de cerâmicas reticuladas depende da utilização de uma maior concentração de silicone.

Uma alternativa que permite a incorporação de material cerâmico aos precursores poliméricos é o aumento da concentração de silicone. Esse componente aumenta a estabilidade do sistema através da estabilização das células, de forma que células grandes são mantidas íntegras, além de melhorar a fluidez da mistura durante a expansão. Com isso, ao utilizarmos concentrações mais elevadas desses componentes, houve a incorporação do material cerâmico e a estabilização das células simultaneamente.

O método de confinamento da PUR durante a expansão permitiu a formação de estrutura celular distinta daquelas produzidas por expansão livre, de forma que houve uma maior homogeneidade da estrutura celular das PUR, a qual deu origem a peças cerâmicas íntegras e sem fraturas.

Podemos concluir que a utilização de restrição de crescimento nas PUR's possibilitou um maior controle da microestrutura. Além disso, mesmo que o objetivo principal do trabalho seja a produção de cerâmicas reticuladas, essa avaliação realizada nas PUR's permitiu a definição de um processo para produção de espumas poliméricas com elevada concentração de material cerâmico particulado. Tal tecnologia poderia ser aplicada no desenvolvimento de espumas de isolamento térmico ou acústico com alta resistência a ignição e propagação de chamas (baixa flamabilidade). Uma vez que o processo de fabricação e os fenômenos envolvidos estejam entendidos, torna-se possível a substituição do material cerâmico por outro com características específicas anti-chama que permitam a utilização desse material nessa aplicação.

Os mecanismos de formação da espuma polimérica com carga inorgânica dependem essencialmente de um compromisso entre os efeitos causados pelo surfactante (silicone) e aqueles causados pela adição da carga (alumina). A formação da espuma polimérica é influenciada pela presença do silicone porque ele aumenta a tensão superficial dessas células durante a expansão, enquanto a alumina promove um menor crescimento da espuma.

As principais composições de sucesso foram aquelas produzidas com maiores concentrações de silicone (5 e 10%) e de alumina (30 e 50%). Essas amostras obtiveram maiores valores de porosidade e apresentaram uma estrutura de poros homogênea e com distribuição de área das células estreita. Dentre essas amostras, as produzidas com restrição

de crescimento obtiveram melhora desempenho quando comparadas àquelas produzidas sob expansão livre.

Considerando as principais aplicações que encontram as cerâmicas reticuladas, principalmente na filtração de metais fundidos e como suporte catalítico, percebemos que os materiais produzidos neste trabalho apresentaram um desempenho adequado, nas propriedades avaliadas. Sendo que a elevada porosidade é a principal propriedade uma vez que permite o fluxo de material pelo interior da estrutura da cerâmica, bem como fornece uma elevada área superficial para a possível deposição de um catalisador.

7. Referências Bibliográficas

1. **Ortega, F.S., Sepulveda, P. e Pandofelli, V.C.** Monomer systems for the gelcasting of foams. *European Ceramic Society*. 2002.
2. **Peng, H.X., Evans, J.R.G. e Busfield, J.J.C.** Microstructure of ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999.
3. **Sepulveda, P. e Binner, J.G.P.** Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerization of Organic Monomers. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999.
4. **Carlos, M. O., et al.** Otimização da suspensão para obtenção de cerâmicas porosas via "gelcasting". *Cerâmica*. 52, 2006.
5. **Walls, Claudia A., et al.** *Gelcasting Methods*. 6066279 United States, 23 de May de 2000.
6. **Volkmer, Tiago M.** Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes. Porto Alegre : s.n., 2006.
7. **Montanaro, L., et al.** Ceramic Foams by Powder Processing. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998.
8. **Costa, Ana Paula Oliveira.** Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis. Porto Alegre : s.n., 2007.
9. **Ogunniyi, D.S.** Castor oil: A vitel industrial raw material (Review Paper). *Bioresource Technology*. 2006.
10. **Rodrigues, J.M.E., et al.** DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Thermochimica Acta*. 2005.
11. **Veronese, Vinícius B., et al.** Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010.
12. **Callister, William D., Jr.** *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro, RJ : LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
13. **Vlack, L. H. van.** *Princípios de ciência dos materiais*. São Paulo : Editora Edgard Blücher LTDA, 1970.
14. **Oikawa, M.H., et al.** Cerâmicas avançadas no processo de retificação cilíndrica externa de mergulho utilizando a técnica da mínima quantidade de lubrificação (MQL) com rebolos diamantados. *Revista Matéria*. 2011.
15. **Kingery, W.D., Bowen, H.K. e Uhlmann, D.R.** *Introduction to ceramics*. 1976.
16. **de Souza, R. B.** Desenvolvimento de elementos cerâmicos para uso em dispositivos de inspeção de dutos (pigs). Porto Alegre : s.n., 2010.

17. **Sant'Anna, S. S., et al.** Morphological and thermal analyses of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate. *Eclética Química*. 33, 2008, Vol. 2.
18. **Luyten, J., et al.** Different methods to synthesize ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008.
19. **de Souza, E., Ortega, F.S. e Pandolfelli, V.C.** Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo gelcasting sem controle atmosférico. *Cerâmica*. 2009.
20. **S.Sōmiya, et al.** *Hanbook of Advanced Ceramics*. 2003.
21. **Kim, Hyunjung, et al.** Control of pore size in ceramic foams: Influence of surfactant concentration. *Materials Chemistry and Physics*. 2008.
22. **Nor, M.A.A.M., Akil, H.M. e Ahmad, Z.A.** The effect of Polymeric Template Density and Solid Loading on the Properties of Ceramic Foam. *Science of Sintering*. 2009.
23. **Lachman, Irwin M.** Porosity in extruded cellular ceramics. [A. do livro] John A. Mangels e Gary L. Messing. *Forming of ceramics*. Chicago, Illinois : s.n., 1983.
24. **Prabhakaran, K., et al.** Microporous alumina substrate with porosity >70% by gelcasting. *Ceramics International*. 2006.
25. **Reed, James S.** *Principles of ceramics processing*. Alfred, New York : John Wiley & Sons, Inc., 1995.
26. **Zorzi, J. E., Perotoni, C. A. e Jornada, J. A. H. da.** Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. *Cerâmica*. 2004.
27. **Omatete, Ogbemi O., Janney, Mark A. e Nunn, Stephen D.** Gelcasting: From Laboratory Development Toward Industrial Production. *Journal of the European Ceramic Society*. 1996.
28. **Gilissen, R., et al.** Gelcasting, near net shape technique. *Materials and Design*. 2000.
29. **Kokabi, Mehrdad, Babaluo, Ali Akbar e Barati, Abolfazl.** Gelation process in low-toxic gelcasting systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005.
30. **Sarier, Nihal e Onder, Emel.** Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. *Thermochimica Acta*. 2007.
31. **Villar, Walter Dias.** *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Rio de Janeiro : Villar Consultoria, 2002.
32. **Monteavaro, Luciane L., et al.** Thermal Stability of Soy-based Polyurethanes. *Polímeros: Ciência Tecnologia*. 2005.
33. **Husic, Suhreta, Javni, Ivan e Petrovic, Zoran S.** Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. *Composites Science and Technology*. 2005.

34. **Filip, Daniela, Macocinschi, Doina e Vlad, Stelian.** Thermogravimetric study for polyurethane materials for biomedical applications. *Composites: Part B*. 2011.
35. ImageJ. *Image Processing and Analysis in Java*. [Online] 25 de 02 de 2013. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
36. **Mazali, Italo Odone.** Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. [Online] Janeiro de 2013. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf.
37. **Tong, Jianfeng e Chen, Daming.** Preparation of alumina by aqueous gelcasting. *Ceramics International*. 2003.
38. **Ha, Chang-Gi, et al.** Effect of Particle Size on gelcasting process and green properties in alumina. *Materials Science and Engineering*. 2002.
39. **Padilla, S., et al.** Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gelcasting method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004.
40. **Sathiskumar, P.S. e Madras, Giridhar.** Synthesis, Characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters. *Polymer Degradation and Stability*. 2011.
41. **Peng, H.X., Fan, Z. e Evans, J.R.G.** Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam. *Ceramics International*. 1999.
42. **Wei, Ming, Zhi, Dan e Brandon, David G.** Microstructure and texture evolution in gel-cast alfa-alumina/alumina platelet ceramic composites. *Scripta Materialia*. 2005.
43. **Lombardi, Mariangela, et al.** Gelcasting of dense and porous ceramics by using a natural gelatine. *Porous Mater*. 2008.
44. **Kosmac, T., Novak, S. e Sajko, M.** Hydrolysis-Assisted Solidification (HAS): A New Setting Concept for Ceramic Net-Shaping. *Journal of the European Ceramic Society*. 1996.
45. **Das, Nandini e Maiti, H.S.** Ceramic membrane by tape casting and sol-gel coating for microfiltration and ultrafiltration application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009.
46. **Yang, Jinlong, Yu, Juanli e Huang, Yong.** Recent developments in gelcasting of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011.
47. **Bengisu, Murat e Yilmaz, Elvan.** Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels. *Ceramics International*. 2001.
48. **Ortega, F.S., et al.** Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002.
49. **Barma, P., Rhodes, M. B. e Salovey, R.** Mechanical properties of particula-filled polyurethane foams. *Journal of Applied Physics*. 49, 1978.