

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR ANTONIO CESAR  
GALHARDI E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 21/12/1998

  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Desenvolvimento e Caracterização de Espumas Rígidas com Poros Intercomunicantes de Polimetacrilato de Metila , e sua Aplicação na Indústria Cerâmica .**

Autor : Antonio Cesar Galhardi

Orientador : Antonio Celso Fonseca de Arruda

Curso : Engenharia Mecânica

Área de Concentração : Materiais e Processos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica , como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica .

Campinas , 1.998

S.P. - Brasil

G132d

37341/BC



67909279

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	G132d
V.	
TOMO	BC/37341
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input type="checkbox"/>
X	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/04/99
N.º OPD	

CM-00122441-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Galhardi , Antonio Cesar

G132d

Desenvolvimento e caracterização de espumas rígidas com poros intercomunicantes de polimetacrilato de metila, e sua aplicação na indústria cerâmica / Antonio Cesar Galhardi.-- Campinas,SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Antonio Celso Fonseca de Arruda.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Polimerização em emulsão. 3. Espuma. 4. Resinas acrílicas. I. Arruda, Antonio Celso Fonseca de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Desenvolvimento e Caracterização de Espumas  
Rígidas com Poros Intercomunicantes de Polimetacrilato  
de Metila , e sua Aplicação na Indústria Cerâmica .**

**Autor : Antonio Cesar Galhardi**

**Orientador : Antonio Celso Fonseca de Arruda**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

## Desenvolvimento e Caracterização de Espumas Rígidas com Poros Intercomunicantes de Polimetacrilato de Metila , e sua Aplicação na Indústria Cerâmica .

Autor : Antonio Cesar Galhardi

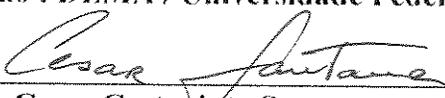
Orientador : Antonio Celso Fonseca de Arruda

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Celso Fonseca de Arruda , Presidente  
Instituição : FEM / Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia  
Instituição : FEM / Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Itamar Ferreira  
Instituição : FEM / Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Anselmo Ortega Boshi  
Instituição : DEMA / Universidade Federal de São Carlos

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana  
Instituição : FEQ / Universidade Estadual de Campinas

Campinas , 21 de Dezembro de 1.998

**Dedicatória :**

*À Wania , Ilana , Marina e Livia .*

## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas , às quais expresso meu profundo agradecimento :

À minha esposa pelo incentivo em todos os momentos de minha vida ;

Ao meu orientador pela dedicação , perseverança e otimismo que sempre me contagiaram ;

Aos demais professores e colegas do departamento , que me auxiliaram com críticas sugestões e discussões ;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho .

*Nothing is particularly hard  
if you divide it into small jobs . (Henry Ford)*

## Sumário

1 Introdução	01
1.1 Aspectos Práticos	05
2 Revisão de Literatura	07
2.1 Comparação entre o Sistema Convencional e o de Colagem sob Pressão	10
2.2 Descrição Esquemática do Processo de Colagem de Barbotina sob Pressão	11
2.3 Interrelação entre a Barbotina e o Processo de Colagem sob Pressão	13
2.4 A Cinética da Colagem de Barbotina	15
3 Aplicações	19
3.1 A Fabricação de Moldes de Resina Plástica Porosa	19
3.2 Materiais para a Fabricação de Moldes	24
3.3 Montagem da Estrutura Interna	27
3.4 Funcionamento dos Moldes	30
3.5 Instalação do Molde no Equipamento	31
4 Modelagem Teórica	39
4.1 Polímeros	39
4.2 Emulsões	56
4.3 Tomografia Computadorizada	60

4.4 Propriedades dos Meios Porosos	63
5 Materiais e Métodos	66
5.1 Obtenção da Resina Acrílica Sólida ( em pó )	66
5.2 Obtenção de Espumas Rígidas de Polimetilmetacrilato	70
5.3 Simulação do Processo de Colagem de Barbotina	78
6 Resultados e Discussão	83
6.1 Caracterização da Resina Obtida Experimentalmente	83
6.2 Obtenção de Espumas de PMMA	87
6.3 Simulação do Processo de Colagem de Barbotina	122
7 Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	134
Referências Bibliográficas	137

## **Resumo**

Galhardi , Antonio Cesar , *Desenvolvimento e Caracterização de Espumas Rígidas com Poros Intercomunicantes de Polimetacrilato de Metila , e sua Aplicação na Indústria Cerâmica* , Campinas , Universidade Estadual de Campinas , 1998 . 143 p . , Tese ( Doutorado ) .

Este estudo descreve um método inédito para a obtenção , a partir da polimerização do Metilmetacrilato , de espumas rígidas com poros intercomunicantes . Descreve , também , a sua viabilidade tecnológica na fabricação de moldes porosos para o processo de Colagem de Barbotina sob Pressão . A caracterização das espumas , quanto às propriedades dos meios porosos, foi realizada , com sucesso , definindo-se os parâmetros fundamentais para o controle da : permeabilidade , porosidade e tamanho de poros . As propriedades mecânicas das espumas foram investigadas em formulações contendo duas resinas existentes no mercado e uma obtida experimentalmente . A sensível superioridade do Módulo de Elasticidade das formulações , contendo a resina experimental , comprovou a eficiência da metodologia empregada , principalmente no que se refere à obtenção de altos pesos moleculares e sua influência nas propriedades mecânicas das espumas . A Tomografia Computadorizada foi aplicada , como metodologia de ensaio não destrutivo , na detecção de bolhas internas . A facilidade de interpretação dos resultados permitiu a imediata adequação do processo de obtenção de espumas. Para algumas espumas selecionadas , simulou-se o processo de Colagem de Barbotina sob Pressão , investigando-se a influência da temperatura da barbotina ; da pressão de trabalho e da permeabilidade das espumas . Os resultados foram suficientes para validar o processo de Colagem de Barbotina sob Pressão , que apresenta maior rapidez se comparado ao processo convencional .

### *Palavras Chave:*

- Cerâmica ( Tecnologia ) , Polimerização em emulsão , Espuma , Resinas Acrílicas .

## Abstract

Galhardi , Antonio Cesar , *Development and Characterisation of Polymethylmetacrylate Rigid Foams with Connected Pores , and Their Application to the Ceramic Industries* , Campinas, Universidade Estadual de Campinas , 1998 . 143 p. , Ph.D. dissertation

This study describes an unpublished method to produce rigid foams with connected pores by the emulsion polymerization of the Methylmetacrylate monomer ; and its technological feasibility in the manufacture of moulds by the Slip Casting under Pressure . The main properties of the foams were successfully evaluated for the control of the permeability , the porosity and the pore size . The mechanical properties were evaluated for the compositions of two resins available on market and an experimental resin . The superior values of the Elastic Modulus of the foam made with the experimental resin show the efficiency of the methodology applied , specially for the production of high molecular weight resins , and its influence on the foam's mechanical properties . Computerised Tomography was applied as a nondestructive test to identify internal bubbles ; easy and prompt interpretation of the results made it possible to change accordingly . For several selected foams a simulation of the process of Slip Casting under Pressure was run ; and the influence of the slip temperature , pressure and the foam permeability were analysed . The results , alone were sufficient to validate the process of Slip Casting under Pressure , characterised by a higher velocity than that of the traditional process .

### *Key Words:*

- Ceramic ( technology ) , Emulsion Polymerization , Foams , Acrilic Resins .

## Lista de Figuras

2.1 Fluxograma Esquemático do Processo	11
3.1 Desenho Esquemático de um Molde para produção de Peça “Oca” a) Seção Transversal ; b ) Corte AB	24
3.2 Esquema de Fechamento de uma Matriz com Placas de Polipropileno	25
3.3 Esquema de Furação dos Varões de Latão	25
3.4 Esquema Sugestivo das Varetas de Alumínio	26
3.5 Terminal de Fixação de Varetas de Alumínio	26
3.6 Esquema de Montagem dos Circuitos Hidráulicos para um Molde Duplo	27
3.7 Esquema de Montagem dos Varões de Latão	28
3.8 Esquema de Montagem das Varetas de Alumínio	29
3.9 Esquema de Montagem da Tubulação de Ar de Drenagem e Barbotina	29
3.10 Suporte Metálico para Molde de Dupla Cavidade	32
3.11 Modelagem de um Lavatório	33
3.12 Confeção de uma Matriz	33
3.13 Matriz de Lavatório em Resina Epóxi	34
3.14 Construção do Sistema Hidráulico Interno em um Molde	34
3.15 Conjunto Matriz-Placas de Fechamento-Sistema Hidráulico Interno	35

3.1 Mistura Vertida na Matriz	35
3.2 Retirada dos Tubos Não Remanescentes	36
3.3 Lavagem dos Poros de um Molde já Pronto	36
3.4 Testes e Ajustes em um Molde	37
3.5 Detalhe da Estrutura Metálica Envolvente de um Molde	37
3.6 Produção de Lavatórios por Colagem sob Pressão	38
4.1 Variação do Módulo de Young com a Temperatura para um Polímero Amorfo	52
4.2 Diversos Modelos Propostos para Elucidar o Comportamento Viscoelástico dos Polímeros : a ) Modelo de Maxwell ; b) Modelo de Voigt ; c) Sólido Linear	52
4.3 a) Curva Genérica Tensão / Deformação ; b) Comportamento Mecânico de Alguns Tipos de Materiais Poliméricos	54
5.1 Dispositivo para Medição da Resistividade Elétrica de Amostras de Espumas de PMMA	76
5.2 Áreas M1 , M2 e M3 , para Avaliação da Isotropia Mecânica ( Dureza Superficial )	77
5.3 Dispositivo para Simulação dos Testes de Colagem de Barbotina sob Pressão	79
6.1 Tomografia Computadorizada das Amostras Iniciais	88
6.2 Amostras de Tomografia Computadorizada : a ) Sem Controle da Temperatura Inicial da Emulsão ; b ) Com Controle da Temperatura Inicial da Emulsão , com Gelo Substituindo Parcialmente a Água	89
6.3 Curva dos Perfis de Temperatura da Reação de Polimerização para Emulsão com Água e Emulsão com Gelo	89

6.4 Porosidade por Intrusão/Extrusão de Mercúrio , em Função do Teor de Monômero , para Composições das Séries A , B e C	92
6.5 Tamanho Médio de Poros por Intrusão/Extrusão de Mercúrio , em Função do Teor de Monômero , para Composições das Séries A , B e C	93
6.6 Porosidade por Expansão de Gases , em Função do Teor de Monômero , para Amostras das Séries A , B e C	96
6.7 Densidade por Expansão de Gases , em Função do Teor de Monômero , para Amostras das Séries A , B e C	97
6.8 Permeabilidade por Fluxo Gasoso , em Função do Teor de Monômero , para Amostras de Espumas das Séries A , B e C	100
6.9 Permeabilidade por Fluxo Gasoso , em Função da Porosidade e do Tamanho de Poros Obtidos por Intrusão/Extrusão de Mercúrio para Amostras das Séries A , B e C	101
6.10 Tortuosidade em Função do Teor de Monômero para Amostras das Séries A , B e C	103
6.11 Tortuosidade em Função do Tamanho Médio de Poros	104
6.12 Dureza Superficial de Três Regiões Distintas das Amostras das Séries A , B e C , em Função do Teor de Monômero	109
6.13 Curva de Ensaio de Compressão Típica para as Amostras de Espuma de PMMA	111
6.14 Curva de Ensaio de Compressão para Amostra A12	112
6.15 Módulo de Elasticidade em Função do Teor de Monômero para Composições das Séries A , B e C	114
6.16 Deformação Elástica em Função do Teor de Monômero para Composições das Séries A , B e C	116
6.17 Micrografias Típicas de uma Composição de Espuma ( B9 ) , com Dois Aumentos ( 20x e 100x )	117

6.18 Micrografia das Composições A6 , B6 , C6 com Diferentes Aumentos ( 20x e 100x )	118
6.19 Micrografia das Composições A1 e A12 com Diferentes Aumentos ( 20x , 50x e 100x )	119
6.20 Micrografia das Composições B1 e B12 com Diferentes Aumentos ( 20x , 50x e 100x )	120
6.21 Micrografia das Composições C1 e C12 com Diferentes Aumentos ( 20x , 50x e 100x )	121
6.22 Porcentagem de Material Impregnado em Corpos de Prova de Espumas de PMMA , em Função do Tamanho Médio de Poros das Espumas	115
6.23 Efeito da Temperatura da Barbotina na Velocidade de Filtragem	127
6.24 Efeito da Pressão de Barbotina na Velocidade de Filtragem	123
6.25 Efeito da Composição da Espuma na Velocidade de Filtragem	131
6.26 Efeito da Composição da Espuma (porosidade e permeabilidade ) na umidade residual da torta	132

## Lista de Tabelas

5.1 Composição da Emulsão	67
5.2 Composição das Misturas de Resina Sólida e Emulsão	73
5.3 Composição das Espumas de PMMA em Função do Teor de Monômero	74
5.4 Viscosidade da Água em Função da Temperatura	81
6.1 Peso Molecular das Três Resinas em Estudo Obtidos por GPC	85
6.2 Distribuição Granulométrica das Partículas das Resinas	86
6.3 Reatividade da Resina Sólida com o Monômero Metilmetacrilato	86
6.4 Resultados de Porosidade , por Intrusão/Extrusão de Mercúrio , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média	90
6.5 Resultados de Tamanho Médio de Poros por Intrusão/Extrusão de Mercúrio , Resultados Individuais , Média , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média	91
6.6 Resultados de Porosidade por Expansão de Gases , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para Série A	94
6.7 Resultados de Porosidade por Expansão de Gases , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para Série B	94

6.8 Resultados de Porosidade por Expansão de Gases , Valores Individuais Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para Série C	95
6.9 Resultados de Permeabilidade por Fluxo Gasoso , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para Série A	98
6.10 Resultados de Permeabilidade por Fluxo Gasoso , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para Série B	99
6.11 Resultados de Permeabilidade por Fluxo Gasoso , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para Série C	99
6.12 Tortuosidade das Amostras de Espumas das Séries A , B e C	102
6.13 Produto $n \cdot T$ para as Composições das Séries A, B e C	105
6.14 Resultados de Dureza , Valores Individuais por Região , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média , para a Série A	106
6.15 Resultados de Dureza , Valores Individuais por Região , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média , para a Série B	107
6.16 Resultados de Dureza , Valores Individuais por Região , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média , para a Série C	108
6.17 Módulo de Elasticidade E (valor médio) , Desvio Padrão , e Desvio Percentual para Composições das Séries A , B e C	113
6.18 Deformação Elástica (valor médio) , Desvio Padrão , e Desvio Percentual para Composições das Séries A , B e C	115
6.19 Análise Química da Barbotina	122
6.20 Análise Mineralógica da Barbotina	123
6.21 Distribuição Granulométrica de Partículas da Barbotina	124
6.22 Características Reológicas da Barbotina	124

- 6.23 Valores de Espessura da Torta , Tempo de Formação de Espessura , Temperatura da Barbotina ; para a Composição B6 à Pressão Constante de 12 bar 126
- 6.24 Valores de Espessura da Torta , Tempo de Formação de Espessura , Pressão de Trabalho; para a Composição B6 à Temperatura constante de 40°C 128
- 6.25 Valores de Espessura da Torta , Tempo de Formação de Espessura , Composições das Espumas ; para Ensaio à Pressão e Temperatura Constante (12 bar, 40°C) 130

## Nomenclatura

### *Letras Gregas*

$\eta$  viscosidade do filtrado ( mPas , cp )

$\nu$  razão de Poisson

$\sigma_{ij}$  tensor de tensões

$\Omega_a$  resistividade da amostra ( ohm.m)

$\Omega_w$  resistividade da solução salina ( ohm.m)

$\phi$  diâmetro ( cm)

### *Letras Latinas*

$k$  permeabilidade (  $\text{cm}^2$  )

$\langle v \rangle$  velocidade superficial de escoamento ( cm/s )

$A$  área da seção de filtração (  $\text{cm}^2$  )

$v$  volume do líquido filtrado (  $\text{cm}^3$  )

$P$  Pressão ( Pa )

$x$  espessura da parede ( cm )

$t$  tempo ( s )

- n porosidade ( % )
- c concentração de sólidos na barbotina ( % )
- $S_P$  área superficial por volume de poro ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $T_G$  Temperatura de Transição Vítrea ( °C )
- $T_M$  Temperatura de Fusão ( °C )
- $T_C$  Temperatura de Cristalização ( °C )
- d diâmetro de partícula (  $\mu\text{m}$  )
- L comprimento ( cm )
- E Módulo de Elasticidade (  $\text{kgf/cm}^2$  )
- G Módulo de Cisalhamento
- F Fator de Formação
- T Tortuosidade
- CT Coeficiente Tomográfico ( Hounsfield )

### *Abreviações*

- PMMA Polimetilmetacrilato
- CLP Controlador Lógico Programável
- PVC Policloreto de Vinila
- PM Peso Molecular
- DPM Distribuição de Peso Molecular
- ppm parte por milhão
- rpm rotações por minuto
- NMR Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

GPC Cromatografia de Permeação à Gel

FTIR Espectometria no Infravermelho , com Transformada de Fourier

USS Tyler United States Standard Tyler , padronização de fios e aberturas de peneiras

UHMWPE Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

DESV. Desvio Padrão

DESV (%) Desvio Percentual em Relação à Média

## Capítulo 1

### Introdução

Assim como em outras categorias mercadológicas em diversos setores industriais , a cerâmica em geral tem apresentado nos últimos anos uma extraordinária modificação , devido ao desenvolvimento de tecnologia básica , associada à exigência de maiores níveis de bem estar , e conseqüentemente do aumento da demanda .

A afirmação da louça sanitária como um bem durável , ligado à habitação ; a sua difusão a nível mundial ; o seu valor estético ; e o conteúdo tecnológico de sua fabricação transforma-a em um produto adulto .

FELLETTI e CONSTANTINI [ 1 ] , examinando a produção mundial , por eles estimada em 150 milhões de peças/ano , apresentam a seguinte distribuição geográfica :

- 43 % na Europa e América do Norte , regiões de forte urbanização e detentoras de tecnologia ;

- 28 % no Extremo Oriente , caracterizado pela notável produção e favorecido até os dias atuais pela disponibilidade econômica ;

- 23 % na América Latina , com países com alto crescimento demográfico , apesar de uma renda per cápita relativamente baixa ;

- 6 % em outras regiões .

Referem-se ainda , que o índice de crescimento da indústria de louça sanitária , ano após ano , vem se confirmando acima dos índices de crescimento demográfico , o que justifica caracterizá-la como um elemento funcional do viver moderno , em edifícios privados ou públicos , indubitavelmente instrumento de medida do nível de higiene , limpeza , saúde e conforto ; perfeitamente integrado e participativo , ao complexo resultado estético das atuais habitações .

Uma retrospectiva histórica mostra , que a procura por uma maior comodidade no local de habitação do homem , tem sido perseguida desde quando abandonou as cavernas , e construiu sua primeira moradia . Após a segurança física e a proteção ; o bem estar passou a ser uma preocupação efetiva de geração em geração , conforme seus costumes , moda e cultura . Defendendo-se das diversas condições climáticas , à moradia juntou-se água e energia elétrica ; a residência , tornou-se então uma “máquina de morar”.

FELLETTI e CONSTANTINI [ 1 ] , relatam que testemunhas arqueológicas desde 2.000 a.C confirmam , no Egito , Índia e Mesopotâmia , a construção de tubos e sifões em “terracotta”, esmaltados ou não , de lavatórios e vasos sanitários . Posteriormente na Antiga Grécia , Turquia e Império Romano , a presença de vocábulos , ainda hoje em uso como : latrina , bacia turca e vespasiano ; denunciam claramente a época dos primeiros objetos sanitários .

Durante muitos séculos , gerações de artesões e mestres ceramistas ocuparam-se de segredos e conhecimentos para o aprimoramento de suas manufaturas , propiciando maior funcionalidade e reprodutibilidade .

LABROZZI [ 2 ] indica a Inglaterra no final do século XVII como berço de uma infinidade de peças sanitárias , de notável originalidade , cuja produção era estimulada pelo fato de que o culto à realeza em seus momentos de asseio íntimo era fator de prestígio à nobreza .

No entanto , comenta que desde a queda do Império Romano , a população da Europa em geral não se aplicava à higiene pessoal , e devido a inúmeras epidemias , a partir do século XVIII , a população saudável começou lavar-se com maior frequência ; surgiu então o primeiro bide .

LABROZZI [ 2 ] aponta ainda , na Inglaterra no final do século XIX , o início da produção de sanitários pelo processo de colagem de barbotina ; uma mistura de materiais sólidos como : argila , quartzo e feldspato , dispersos em água , e conformados em moldes de gesso . As diversas partes assim obtidas , após adquirirem determinada consistência eram unidas com material similar , e posteriormente secas por períodos de até 30 dias , em condições ambientes de temperatura e umidade . Posteriormente as peças recebiam operações de acabamento e queima em fornos à lenha . Após a primeira queima os sanitários eram esmaltados e queimados por uma segunda vez . Iniciava-se a produção em escala da louça sanitária .

Os produtos iniciais apresentavam alta absorção de água , e portanto em uso , além da “transpiração” , surgiam trincas no esmalte ( gretamento ) , causando defeitos indesejáveis e péssimas condições de higiene . Em adição , uma considerável quantidade de trabalho era necessária para a produção desses artigos , e conseqüentemente seu alto custo inibia razoavelmente o consumo . Era necessário encontrar outras maneiras para produzir a menores custos .

Com o advento da primeira grande guerra mundial , o processo de colagem de barbotina difundiu-se por todo o mundo , e tornou-se obviamente o primeiro passo para a redução de custos . Reduziu-se consideravelmente o tempo necessário para cada operário conformar uma peça , produzindo-se mais do que uma peça ao mesmo tempo . Os moldes de gesso eram fechados manualmente , preenchidos com barbotina , drenados e abertos . Todavia apenas uma peça era obtida por vez , e o manuseio das peças e moldes era extenuante para os operários . O controle de produção era “aproximado” , e a barbotina nem sempre reunia os suficientes requisitos de trabalho , mesmo com o avanço da química de superfícies , e da compreensão dos

fenômenos de reações entre as partículas sólidas os eletrólitos e as paredes dos moldes de gesso.

Segundo LABROZZI [ 2 ] um grande avanço na tecnologia de fabricação de sanitários , foi a introdução do “Sistema Shanks” ; extremamente vantajoso em termos de produção per cápita , e redução da fadiga dos operários . Nesse processo o enchimento e drenagem eram simultâneos para os diferentes moldes , as operações de fechamento e abertura para a desmoldagem das peças , eram obtidas pela movimentação das partes dos moldes sobre os bancos por meio de rodízios , diminuindo-se consideravelmente o esforço físico dos operários .

Os anos 60 são referidos por FELLETTI e CONSTANTINI [ 1 ] como época em que surgiram os fornos túneis . Os sanitários passaram a ser queimados uma única vez , em temperaturas da ordem de 1.300 °C , apesar da produção ser ainda essencialmente manual , inclusive os processos de esmaltação . Uma vez que a vida útil dos moldes era efêmera , havia necessidade de um grande espaço para o funcionamento de um departamento de fabricação de moldes , com a relativa modelagem para estudos de protótipos e matrizes .

A pesquisa a respeito de condições de trabalho mais acessíveis forçou o aparecimento de uma mecanização progressiva da banca Shanks , utilizando-se contra-pesos e pistões pneumáticos para as operações de abertura e fechamento dos moldes . A contínua ampliação dos conhecimentos cerâmicos , aliada à introdução da eletrônica ; após sucessivas inovações , aquilo que era mecanizado tornou-se totalmente automatizado . O processo de esmaltação manual , foi substituído por robôs , e o ciclo de queima sofreu grande redução com o advento do forno à rolo . Tudo isso contribuiu para a redução do espaço físico , a melhoria das condições de trabalho e a significativa redução de custos .

Notavelmente o resultado foi ainda melhor quando se introduziu aos moldes de gesso das bancas Shanks , sistemas de recuperação da capacidade de absorção de água ( canais internos que expulsam a água de processo contida nos moldes , por meio de ar comprimido ) , e

secadores contínuos para as peças . Por um longo período de tempo isto apresentava-se como o único avanço possível .

Alguns produtores dedicaram-se ainda a pesquisar soluções que permitissem a produção contínua , em menores espaços . Para isto os pontos mais importantes na seqüência de operações de fabricação tiveram de ser determinados . A escolha foi feita versando sobre o aspecto mais importante e também o mais complexo ; “ o molde deveria permitir diversas utilizações no mesmo dia , e apresentar uma vida útil razoável ”.

Essas pesquisas culminaram com o aparecimento de um gesso especial ( gesso sintético ) que aliado aos modos especiais de construção ( com canais internos ) , obtinha-se de 4 a 6 utilizações por dia , e uma vida útil em torno de 400 utilizações . Aproximadamente 20 moldes eram acoplados às bancas Shanks , já com computadores para controle e monitoração dos diferentes estágios do processo . Introduzia-se a pressurização dos moldes a pressões de 2,5 a 3,0 bar . No entanto esses avanços mostraram-se insuficientes , devido ao alto custo dos moldes em relação à sua vida útil , apesar de inúmeros objetivos terem sido alcançados .

NÜENBERGER e ZIMMERMANN [ 3 ] consideram que a necessidade de otimização de qualquer processo , pode naturalmente se estender por um período de tempo razoável , até que seja industrialmente concebido . Esse período que já se estende por aproximadamente 12 anos , teve o conceito de colagem de barbotina sob pressão exaustivamente pesquisado em diversas partes do planeta .

### **1.1 - Aspectos práticos**

Apesar da existência de inúmeros fabricantes de equipamentos e alguns poucos de moldes, o processo de colagem de barbotina sob pressão , terá em si um grande avanço , quando os fabricantes de louça sanitária , forem suficientemente capazes de produzirem internamente os seus moldes ; não só pelo aspecto custo , mas também pela maior flexibilidade de produção e de

adaptação a situações específicas de cada fabricante . Com este objetivo e principalmente por ser o Brasil um grande produtor de louça sanitária , desdobrou-se a presente pesquisa , no sentido de propiciar tecnologia suficiente para a produção de moldes para a Colagem de Barbotina sob Pressão , tanto em seus aspectos construtivos , como na obtenção de uma espuma rígida com poros intercomunicantes com propriedades totalmente controladas , para a substituição do gesso , e ainda a produção do insumo mais importante ( resina sólida de Polimetilmetacrilato ) ; de maneira que o setor possa estar tecnologicamente preparado para enfrentar as concorrências de empresas estrangeiras , e continue gerando empregos e divisas para o Brasil .

Os três aspectos tecnológicos que justificam esta pesquisa são :

- i) a baixa vida útil dos moldes de gesso ;
- ii) a extremamente baixa velocidade de formação de espessura da parede do produto cerâmico , no processo convencional ;
- iii) a rapidez e a facilidade de automação do processo de Colagem sob Pressão , que reduzem drasticamente os custos de produção , pela redução do espaço físico , e a melhoria das condições de trabalho dos operários .

As etapas previstas são constituídas de : uma avaliação do estado da arte da fabricação de louça sanitária , destacando-se as vantagens e desvantagens do processo convencional em relação ao em estudo ; a elaboração de um sistema construtivo para moldes , factível , reprodutível e adaptável aos equipamentos disponíveis no mercado ; o desenvolvimento de materiais e processos que permitam a obtenção de moldes plásticos porosos , com alta durabilidade , e confeccionados a partir de espumas rígidas de Polimetilmetacrilato ( PMMA ) com propriedades controladas ; a análise comportamental das diferentes espumas , referindo-se às características mecânicas e propriedades dos meios porosos ( Porosidade , Permeabilidade , Tortuosidade e Tamanho Médio de Poros ) ; e simulações da aplicação específica do processo de colagem de barbotina sob pressão , para louça sanitária .

## Capítulo 2

### Revisão de Literatura

O processo de colagem de barbotina sob pressão, substituindo o método convencional, num futuro próximo [ 4 ], pressupõe a existência de um molde ou cavidade porosa, especialmente designada para conformar o artigo cerâmico; e que fechado atua como um filtro, retendo as partículas sólidas da barbotina e permitindo a passagem da água (filtrado). O tempo de deposição das partículas e conseqüentemente a formação da parede da peça cerâmica é inversamente proporcional à permeabilidade do molde e à pressão aplicada. Após este tempo os moldes são descarregados do excesso de barbotina ( quando na fabricação de peças ôcas ) e ar comprimido é injetado no interior da peça, com o intuito de promover a homogeneidade de umidade entre a parte interna e a externa. Imediatamente após a remoção da peça do interior do molde, pode-se iniciar outro ciclo.

Segundo KRAUS [ 5 ], a idéia de acelerar o processo, já preencheu a pauta de inúmeras pessoas dedicadas ao desenvolvimento tecnológico; mas devido às insuficientes propriedades de resistência mecânica e permeabilidade homogênea dos moldes, tem-se deparado com um fracasso seguido de outro. Os moldes já foram construídos com diferentes materiais: concreto, metal sinterizado, gesso, gesso sintético, e diferentes materiais poliméricos. Entretanto a chave do sucesso baseia-se em atender os seguintes requisitos: suficiente resistência mecânica, aliada a um razoável componente de elasticidade, para resistir à deterioração mecânica, formato,

tamanho e distribuição homogênea de poros ; fácil manufatura e reprodutibilidade ; resistente à abrasão preservando a precisão dimensional após diversas utilizações .

As pressões de trabalho apontadas por KRAUS [ 5 ] , nos diversos tipos de equipamentos utilizados para a fabricação por colagem de barbotina sob pressão , situam-se geralmente entre 10 e 15 bar . Pressões superiores provocam maior empacotamento das partículas na parede recém formada , o que pode reduzir a respectiva permeabilidade , além de elevar consideravelmente o custo dos equipamentos .

A vida útil dos moldes , uma vez que apresentam propriedades mecânicas satisfatórias , vai estar intimamente relacionada ao grau de entupimento dos poros dos moldes e portanto depende de seu tamanho médio . Ainda se durante o uso , pequenas trincas forem geradas em locais de acúmulo de tensão , e através destas a barbotina atingir os canais internos de circulação de ar / água , a vida útil reduzir-se-á abruptamente . Uma vez que por outros motivos, recomenda-se a utilização de barbotina aquecida ; o molde também aquecido , se for submetido a tensões maiores que as do limite de elasticidade , sofrerão grandes deformações irreversíveis , portanto é de vital importância o conhecimento prévio das tensões de trabalho e do Módulo de Elasticidade do material empregado .

KRAPUNOV e SHULIN [ 6 ] discorrem sobre diversos tipos de equipamentos , que vem sendo desenvolvidos com o intuito de mecanizar e automatizar o processo de colagem de barbotina . Entre eles , além da “Bateria Shanks” , situam-se o Carrossel e a Máquina Rotacional , as quais prevêm regiões onde ocorrem o enchimento , a formação de espessura , a drenagem e a secagem das peças no interior dos moldes . Essas máquinas apresentam relativa aceitação quando se trata da fabricação de peças pequenas ( por exemplo : louça de mesa ) , onde além de automatizar grande parte do processo , reduz-se o espaço físico necessário . No entanto , para peças de maior volume e peso , o custo das mesmas se eleva muito , e dificilmente tornam-se economicamente viáveis , além de não equacionarem o problema da vida útil dos moldes .

Outros equipamentos para operação sob pressão , inspirados nas Bancas Shanks , vêm sendo disponibilizados para a produção de artigos cerâmicos , [ 7 - 12 ] . A cada equipamento e pressão de trabalho acoplam-se moldes dos mais diversos materiais .

Com excessão dos moldes metálicos , cujo maior inconveniente , além do alto custo , é a obtenção de uma permeabilidade heterogênea ; os moldes cerâmicos e o de compósitos têm sido utilizados em equipamentos com pressão até 6 bar , com relativo sucesso ; já com os moldes de materiais poliméricos almeja-se trabalhar com pressões entre 10 e 15 bar .

A idéia de acelerar a formação de parede pela aplicação de pressão se estende indubitavelmente à louça de mesa e louça sanitária , mas não existe nenhuma restrição técnica quanto à sua utilização na produção de artigos de cerâmica técnica ( carbetos , nitretos , óxidos), respeitando-se que o processo torna-se economicamente viável para a produção em larga escala [13 - 15 ] . Estudos de GRAZZINI e WILKINSON [ 16 ] , em escala laboratorial foram desenvolvidos com objetivos específicos de aumentar a densidade a crú , e conseqüentemente a densidade queimada de artigos de cerâmica técnica .

Além de acelerar a formação de parede , as pressões aplicadas durante o enchimento e drenagem do molde , permitem trabalhar com barbotinas floculadas , reduzindo significativamente a segregação de partículas e obtendo-se desta forma peças cerâmicas com menores gradientes de densidade e aptas a serem submetidas a ciclos rápidos de secagem . A segregação de partículas é causada pela diferença de densidade ou pela ampla distribuição granulométrica dos materiais .

O efeito da pressão além de combater a segregação de partículas , permitindo a obtenção de microestruturas homogêneas , mesmo com uma grande diferença entre os tamanhos de partículas ; é apontado por BERGER et all [ 16 ] , como solução efetiva na eliminação de defeitos de formação ( furos de ar ) , que dificilmente são combatidos eficazmente no processo convencional .

## 2.1 - Comparação entre o Sistema Convencional e o de Colagem sob Pressão

A pesquisa para se aumentar a velocidade de formação da parede, vinculada ao ritmo de recuperação da eficiência do molde, e aliada à grande explosão dos materiais plásticos, despertou um interesse natural em desenvolver-se algo neste sentido. No final da década de 80, [ 1, 2 ]; um protótipo de uma máquina com um único molde plástico, operando à uma pressão de 20 bar, representou um grande avanço tecnológico. De fato, obteve-se uma razoável vida útil do molde, um número adequado de peças produzidas por dia, reduzindo a fadiga do operador e melhorando a qualidade do produto.

Persistindo ainda o alto custo dos equipamentos e moldes; a necessidade de mais de um equipamento para ocupar toda a jornada de trabalho de um operador; a necessidade de se obter determinada produção diária por equipamento para a obtenção de um retorno viável sobre o investimento (o que não é uma tarefa fácil para pequenas empresas com grande diversidade de produtos); e a necessidade de moldes sobressalentes, são as principais desvantagens desta nova tecnologia.

Existem no entanto, outros fatores a serem considerados, e que determinam sua viabilidade econômica. São eles: a redução de frequência e quantidade de troca de moldes; a eliminação de equipamentos e espaço físico para o acondicionamento dos moldes (secadores); a possibilidade de se trabalhar em três turnos; a maior flexibilidade de produção; o baixo tempo de "set up"; a possibilidade de se produzir diferentes tipos de peças num mesmo equipamento; a uniformidade de espessura das paredes da peça conformada; a homogênea distribuição da umidade residual, permitindo ciclos mais rápidos de secagem; a estabilidade dimensional dos produtos após inúmeras utilizações do mesmo molde; a maior densificação e resistência mecânica do corpo cerâmico cru; a facilidade de manuseio e transporte das peças recém fabricadas; a imediata reutilização da barbotina de retorno; a fácil integração entre a produção automatizada e as linhas de transporte; a redução significativa da carga horária de

#### a ) Fechamento dos Moldes

Os moldes devem ser suportados por uma estrutura metálica envolvente , que além de impedir a deformação dos mesmos apresenta um sistema de acoplamento com o equipamento . Em alguns tipos na parte superior , com rolamentos pingentes a um trilho ; ou na parte inferior , com rolamentos sobrepostos ao banco . Uma grande parte dos equipamentos apresenta fechamento automático .

#### b ) Enchimento

O enchimento é geralmente feito por meio de bombas de alta vazão e baixa pressão , evitando-se o turbilhonamento do fluxo e o aprisionamento de gases ( ar ) , que podem gerar defeitos nas peças . A grande maioria utiliza barbotina aquecida entre 40 - 50 ° C , e o movimento da mesma entre os reservatórios e os moldes e vice - versa , é comandado via CLP por meio de uma série de válvulas pneumáticas e eletromagnéticas .

#### c) Tempo de Espessura

Após o enchimento , entra em ação um outro sistema de pressurização , que eleva a pressão de barbotina no interior dos moldes para os níveis desejados , geralmente são dispositivos acumuladores de pressão .

#### d) Drenagem

Terminado o tempo de espessura , o sistema de pressurização é interrompido . Fecha-se a válvula de “entrada/saída” de barbotina no molde , e injeta-se ar comprimido no interior das peças ; posteriormente é aberta a válvula “entrada/saída” de barbotina e todo o excesso de barbotina é drenado das partes ocas , retornando diretamente ao tanque de abastecimento .

#### e) Secagem Interna

Fecha-se novamente a válvula “entrada/saída” de barbotina no molde e reduz-se a pressão

de ar comprimido no interior da peça , de maneira que persista uma pressão positiva capaz de impulsionar parte da água remanescente na peça cerâmica , para o interior do molde . Esta operação é crucial para a obtenção de uma distribuição uniforme de umidade em todas as regiões da peça , evitando-se problemas posteriores de trincas de secagem .Transcorrido o período de tempo desta operação a válvula de “entrada /saída” é aberta promovendo o alívio da pressão interna .

#### f) Abertura dos Moldes

Normalmente o final de cada ciclo é sinalizado com luzes ou sinais sonoros . Os moldes quando fechados são comprimidos pela força de fechamento do pistão , e as tensões , as quais os moldes estarão submetidos deverão ser inferiores às do limite de elasticidade . Quando a pressão hidráulica do pistão é aliviada e o mesmo inicia seu movimento até a posição zero , existem diferentes dispositivos para impedir o retorno brusco do pistão , freando o efeito da força de reação exercida pelos moldes ; alguns deles implicam em uma etapa a mais no CLP , especialmente designada para o alívio da pressão hidráulica , na qual se estabelece um período de tempo suficiente para o escoamento de parte do óleo do pistão para a centralina , antes da bomba de óleo ser acionada . Os moldes devem ser abertos sequencialmente , e dependendo do modelo e molde , as peças permanecem em uma das suas partes , pela manipulação de válvulas que acionam vácuo e ar comprimido . As peças cerâmicas são desmoldadas sobre placas de gesso , diretamente sobre os dispositivos de transportes .

### 2.3 - Interrelações entre a Barbotina e o Processo de Colagem sob Pressão

HAMPTON , SAVAGE e DREW [ 23 , 24 ] observam que no processo convencional é comum a migração de partículas finas , através da parede já formada . Uma das causas da ocorrência deste fenômeno é o período de tempo muito longo para a formação de espessura , que faz com que as partículas finas migrem pelos “labirintos” da estrutura recém formada , movidos pelo gradiente de pressão entre as faces internas e externas da peça . Técnicas usuais para o combate ao fenômeno , ainda produzem microestruturas heterogêneas e reduzem

drasticamente a permeabilidade do conjunto peça / molde ; e abrangem dois aspectos :

- i ) Controle Granulométrico das Partículas Sólidas da Barbotina . É razoavelmente eficiente quando a barbotina não é constituída de materiais argilosos , cujas partículas por natureza , são extremamente menores que as do quartzo , feldspato ou óxidos , e facilmente podem atravessar os poros da estrutura formada ;
- ii) Floculação da Barbotina . A adição de sais floculantes que atuam principalmente em partículas finas ( de maior área específica) faz com que as mesmas se aglutinem , formando um aglomerado de diâmetro suficientemente superior ao dos poros da estrutura . Além do efeito colateral de elevar a viscosidade da barbotina ; LI , MANCINI e ROBINSON [ 25 ] comentam que os próprios aglomerados , embora em menor escala , já constituem uma porção de segregação de partícula , gerando ocasionalmente após a queima a ocorrência de microestruturas heterogêneas .

No processo de colagem de barbotina sob pressão , existe uma maior compactação das partículas sólidas , diminuindo-se o espaço livre entre as mesmas e que impedem parcialmente a passagem das partículas finas . Devido à redução do tempo de formação de parede , reduz-se também o tempo hábil para que as partículas menores migrem através da estrutura já formada .

Outro aspecto relevante no processo convencional é a ocorrência de grandes quantidades de bolhas de ar retidas nas interfaces “ peça / molde” . Inúmeras causas e soluções paliativas vêm sendo propostas há anos , sem contudo mostrar sua eficiência de maneira comprovada . BERGER et all [ 17 ] , identificam diversas causas do fenômeno , e propõem várias soluções . Contudo categoricamente enfatizam o incremento da pressão estática da barbotina , internamente ao molde , como medida enérgica e satisfatória para promover a eliminação das bolhas de ar , e conseqüentemente dos defeitos que geram .

## 2.4 - A Cinética da Colagem de Barbotina

Diversas teorias sobre o mecanismo de formação de parede têm sido apresentadas ; o que torna quase impossível citá-las . No entanto KOSTIC e GASIC [ 26 ] destacam duas correntes distintas :

a) Formação de Parede por Difusão . Cujas comprovações experimentais são bastante difíceis . O gradiente de umidade observado nos moldes de gesso parece estar relacionado mais ao tamanho de poros do que ao processo de difusão . A teoria e a comprovação experimental parecem estar relacionadas apenas à distribuição de umidade no corpo cerâmico cru ;

b) Formação de Parede por Filtração . Baseia-se na lei de Darcy [ 26 , 27 ] , e assume-se as seguintes hipóteses :

- i ) a filtração é unidirecional , ou seja não ocorre sedimentação simultaneamente ;
- ii) a reologia da barbotina não varia durante a filtração ;
- iii) a permeabilidade (  $k$  ) da parede permanece constante , ou seja a estrutura do corpo formado é incompressível ;
- iv) não existe diferença significativa se a pressão é devido à capilaridade dos poros , vácuo ou pressão externa aplicada à barbotina .

A equação de Darcy apresenta-se como :

$$\bar{V} = \frac{1}{A} \frac{dv}{dt} = \frac{k}{\eta} \frac{dP}{dx} \quad \text{eq. 2.1}$$

onde :  $\bar{V}$  é a velocidade superficial de escoamento ( cm/s ) ;  $A$  é a área de filtração ( cm<sup>2</sup> ) ;  $v$  é o volume do líquido filtrado ( cm<sup>3</sup> ) ;  $k$  é o fator de permeabilidade ( cm<sup>2</sup> ) ;  $\eta$  é a viscosidade do filtrado ( mPas ) ;  $P$  é a diferença de pressão ( Pa ) ;  $x$  é a espessura da parede ( cm ) , e  $dP/dx$  é o gradiente de pressão ao longo da espessura  $x$  .

Na prática a velocidade superficial de escoamento pode ser convertida em espessura da parede considerando-se que os poros da estrutura da parede formada estão preenchidos pelo filtrado, e a permeabilidade do molde é muito maior que a da parede da peça formada, de maneira que possa ser negligenciada a perda de pressão nas paredes do molde. Assim, a nova expressão apresentada por KOSTIC e GASIC [ 26 ], torna-se :

$$x = \sqrt{\frac{2 k P t c}{\eta (1 - n - c)}} \quad \text{eq. 2.2}$$

onde :  $t$  é o tempo ( s ),  $k$  é a permeabilidade do corpo cerâmico (  $\text{cm}^2$  ),  $n$  é a porosidade do corpo cerâmico ( % ),  $c$  é a concentração de sólidos na barbotina ( % ),  $\eta$  é a viscosidade do filtrado ( mPas ),  $P$  é a pressão ( Pa ).

Pela eq. 2.2 relaciona-se a espessura da torta à  $t^{1/2}$ , que é a mesma relação que se obteria assumindo-se que o mecanismo predominante fosse o de difusão ; evidentemente  $x$  é proporcional à pressão aplicada, inversamente proporcional à viscosidade, ou para o caso em estudo à temperatura da água, diretamente proporcional à permeabilidade da parede formada, e que qualquer acréscimo no teor de sólidos da barbotina culminará em maior espessura de parede.

Das hipóteses assumidas, KOSTIK E GASIC [ 26 ] afirmam que a de que a torta é incompressível, é na prática a mais difícil de se obter. Na realidade o corpo é compressível devido à existência de certa quantidade de umidade remanescente que permite o rearranjo das partículas da torta para posições de melhor empacotamento, ou maior densidade, em função da pressão aplicada.

Um tratamento matemático sem dúvida, seria por demais complexo. No entanto algumas

simplificações podem ser feitas , e contribuem para o melhor entendimento do problema :

i) Assumindo-se um longo período de tempo para formação da parede , pode-se supor condições de regime estacionário ; assim a porosidade da torta  $n$  pode ser representada pela umidade logo após o término da filtragem , que é independente da espessura da parede ; assumindo-se também que o gradiente de umidade seja linear e proporcional à pressão aplicada , obtem-se :

$$n_1 - n = cte \cdot P \quad \text{eq. 2.3}$$

onde  $n$  é a porosidade da torta ,  $n_1$  é a porosidade ou umidade da torta na posição  $(0 + dx)$  , a posição zero representa a superfície de contato com o molde ( filtro ) ; esta relação pode ser verificada em um ensaio onde se mede a espessura e umidade da parede , ao longo do tempo e em função da pressão aplicada .

ii ) Da mesma maneira que no ítem anterior , pode-se simplificar o raciocínio e obter-se :

$$\frac{x_{p1}^2}{x_{p2}^2} = cte \cdot \frac{P_1}{P_2} \quad \text{eq. 2.4}$$

onde  $x_{p1}$  é a espessura da torta na pressão  $P_1$  e  $x_{p2}$  é a espessura da torta na pressão  $P_2$  .

iii) Com relação ao efeito da viscosidade do filtrado ( água ) , pressupõe-se que seja uma função da temperatura . Portanto em um ensaio onde a concentração de sólidos da barbotina e a pressão de trabalho forem mantidos constantes , e tomando-se intervalos de tempos regulares para medida da espessura da torta em função da temperatura da barbotina deve-se encontrar a seguinte relação :

$$\frac{x_{t1}^2}{x_{t2}^2} = cte \cdot \frac{\eta_{t2}}{\eta_{t1}} \quad \text{eq. 2.5}$$

onde  $x_{t1}$  é a espessura da torta na temperatura de ensaio  $T_1$  , e  $x_{t2}$  é a espessura da torta na

temperatura  $T_2$ , e  $\eta_{t1}$   $\eta_{t2}$  são respectivamente as viscosidades do filtrado nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ .

iv) De FRASSEK E HENNICKE [ 27 ], obtém-se que a permeabilidade ( $k$ ) da torta é uma função da pressão e pode ser escrita por :

$$K \approx K_0 P^{-s} \quad \text{eq. 2.6}$$

onde  $k_0$  é a permeabilidade inicial, que tende à permeabilidade do molde, quando o tempo de filtragem tende à zero; e  $s = 0$  se a torta for incompressível e  $s = 1$  se a torta for totalmente compressível. Ainda de FRASSEK E HENNICHE [ 27 ] é possível obter-se a equação que relaciona a porosidade com a permeabilidade ( eq. de Kozeni ) :

$$k = \frac{n}{k_s S_p^2} \quad \text{eq. 2.7}$$

onde  $k$  é a permeabilidade,  $n$  é a porosidade da parede,  $k_s$  é a constante de Kozeni ( $\sim 5$ ), e  $S_p$  é área superficial por volume de poro. A partir da eq. 2.7 pode-se concluir que a porosidade da parede também é dependente da pressão. Com as equações 2.6 e 2.7 em um ensaio onde a : pressão de trabalho, a temperatura, a concentração de sólidos e as características granulométricas da barbotina são mantidas constantes, e a espessura da parede é medida ao longo do tempo, em função da permeabilidade do molde, espera-se obter a seguinte relação :

$$\frac{x_A^2}{x_B^2} = cte \cdot \frac{k_{0A}}{k_{0B}} \quad \text{eq. 2.8}$$

onde  $x_A$  e  $x_B$  são respectivamente as espessuras das paredes obtidas em determinado intervalo de tempo, em moldes com diferentes permeabilidades  $k_{0A}$  e  $k_{0B}$

## Capítulo 3

### Aplicações

#### 3.1 - A Fabricação de Moldes em Resina Plástica Porosa

O estudo de diferentes maneiras construtivas de moldes , apresentadas em diversas patentes internacionais [ 28 - 36 ] , associado a experiências anteriores culminou no sistema de fabricação desenvolvido por GALHARDI [ 37 ] e descrito a seguir .

Refere-se a um processo de fabricação para a obtenção de moldes , em espuma plástica rígida , com poros intercomunicantes , que permite a obtenção de formatos e tamanhos diversos, a serem utilizados no processo de colagem de barbotina sob pressão ; especialmenta louça sanitária ( bacia , bidê , lavatórios , cubas , caixas , tanques , colunas e acessórios ) , utilizando-se de diferentes barbotinas cerâmicas , contendo materiais orgânicos e inorgânicos , dispersos geralmente em água , de maneira a se obter suspensões líquidas que possam ser bombeadas para o interior dos moldes .

Os moldes em espuma plástica porosa , por sua vez podem ser compostos de um número ilimitado de partes , respeitando-se evidentemente os aspectos de funcionabilidade e produtividade , e por conseguinte , utilizados como “ferramentas” em diferentes tipos de equipamentos ; podendo ser acoplados em série ou de maneira única ; operando com a mesma

funcionalidade e qualidade quando adaptado para posições de trabalho na horizontal, vertical ou intermediária; com uma cavidade (obtenção de uma única peça cerâmica por vez), ou quantas o tamanho do molde, da máquina e da peça cerâmica assim o permitir.

No processo de colagem de barbotina sob pressão, o tamanho dos poros dos moldes, deve ser condizente com o tamanho das partículas sólidas da barbotina cerâmica, de maneira a reter todo o material sólido imediatamente na superfície do molde. Por outro lado a porosidade aberta, ou melhor a permeabilidade, em conjunto com a pressão aplicada definirá basicamente o tempo de formação de parede e conseqüentemente o ciclo de produção.

Em função da pressão aplicada, da permeabilidade do molde, e a da permeabilidade da primeira parede formada pelo empacotamento das partículas sólidas da barbotina, obtêm-se velocidades de formação de espessura, que passa dos antigos valores de 0,125 - 0,250 mm/min, obtidas em moldes de gesso e baixas pressões, para 1,5 - 4,0 mm/min, obtidos em moldes de espuma plástica e altas pressões. Ou seja uma redução de no mínimo 10 vezes no tempo de formação de espessura da parede da peça cerâmica.

No sentido de se acelerar ainda mais a velocidade de formação de parede, e a obtenção de "ocos" bem drenados, com uniformidade de umidade entre as partes internas e as em contato com as paredes dos moldes utiliza-se barbotina aquecida entre 40-50 °C.

A porosidade do molde também é a responsável pela desmoldagem da peça cerâmica, uma vez que, após o alívio da pressão de conformação, e a abertura dos moldes, uma pressão em sentido contrário é aplicada nas paredes em contato com a peça cerâmica, expulsando-a. A pressão de desmoldagem é obtida aplicando-se ar comprimido internamente aos moldes, que impulsiona parte do líquido de filtração, remanescente durante a conformação, em uma região equidistante da superfície e prevista durante a fabricação do molde.

O material a ser utilizado deverá ter propriedades mecânicas adequadas , embora seja prevista a utilização de suportes e reforços metálicos envolvendo os moldes ; o que faz com que as propriedades de : porosidade , tamanho de poros , e permeabilidade sejam muito mais relevantes . O controle destes parâmetros conjugados a fatores físico-químicos , constituem uma etapa importante a ser abordada no decorrer deste trabalho .

Para facilidade de construção do molde é desejável que sua conformação seja obtida por fundição ( verter o material líquido sobre uma matriz ) , de maneira que se possa prever a confecção dos orifícios e canais internos aos moldes , além de copiar perfeitamente o modelo desejado , evitando-se usinagens desnecessárias ou ineficientes .

Uma vez de posse do modelo da peça a ser produzida , e previstas as retrações e deformações que ocorrem durante a queima , constrói-se uma matriz , preferencialmente em resina epóxi , com as dimensões externas ( largura e comprimento ) iguais às do molde a ser fabricado . A qualidade superficial da matriz será fundamental para a obtenção de uma superfície lisa no molde .

Envolvendo-se a matriz , constrói-se uma caixa de celerom , polipropileno , ou material similar , com os lados perfeitamente planos e em esquadro , resistentes à temperatura de até 80 °C , com furos para encaixe das estruturas internas do molde .

Após a montagem da estrutura hidráulica interna e apoiada na caixa de fechamento , inicia-se a preparação da mistura , utilizando-se de agitação vigorosa ( ~ 1500 rpm ) , com uma haste tipo hélice de navio , em um recipiente adequado e preferencialmente posicionado sobre a matriz , para permitir a drenagem rápida de seu conteúdo . Decorridos aproximadamente três minutos de agitação da mistura final , direciona-se o fluxo da resina líquida contra a caixa de fechamento e não diretamente sobre a superfície da matriz , prevenindo-se contra possibilidade de rugosidades e marcas superficiais indesejáveis .

O tempo total e a velocidade de agitação , devem ser rigorosamente controlados ; prevê-se dez minutos para geração de gotículas da emulsão , dez minutos para a homogenização da emulsão com a resina sólida , e posteriormente no máximo três minutos para a agitação da mistura final com o monômero aditivado . Durante a agitação observa-se um incremento da viscosidade da mistura, neste momento é imprescindível a drenagem do recipiente , impedindo o endurecimento total ou parcial da mistura no interior do mesmo .

Transcorridos alguns minutos após vertida a mistura no interior da matriz , pode-se observar o início do aumento da temperatura e da viscosidade ( endurecimento ) . Com o prosseguimento da reação de polimerização , a emulsão que transporta gotículas do monômero aditivado é parcialmente liberada e migra para a superfície superior ; deve-se então iniciar a remoção das partes não remanescentes da estrutura ( varetas e pinos ) . Aproximadamente 50 minutos após a mistura ter sido vertida na matriz observa-se o pico máximo de temperatura .

Após duas horas , cada parte do molde deve ser destacada da respectiva matriz . O molde então , já com todas as suas partes deve ser fechado com o auxílio de cintas de nylon e imerso em um tanque de água morna (  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  ) por 24 horas , para facilitar a eliminação dos restos de emulsão . Ainda no sentido de facilitar a limpeza , é recomendável a utilização de água sob forte pressão e ar comprimido , injetados nos canais internos do molde . Os componentes da emulsão afloram à superfície do molde , e quando não se observa mais sua presença , pode-se considerar limpos os poros internos .

No caso da utilização dos moldes em equipamentos tipo bateria ( mais do que um molde instalados em série ) , é prudente que as faces externas tenham planicidade que permitam o fechamento perfeito da bateria ; assim , usina-se por meio de plainas ou fresas as referidas faces.

Além das conexões de entrada de barbotina , cada molde apresenta ainda outras conexões para entrada de : água de lavagem/aquecimento , e ar comprimido .

Com exceção da superfície do molde formadora da peça cerâmica , as demais superfícies deverão ser impermeabilizadas com tintas industriais à base de poliuretanos , para que principalmente na desmoldagem , o fluxo seja direcionado para as regiões de conformação .

Os canais internos presentes nos moldes podem ser divididos em :

os que afloram na superfície - Pelo menos dois por cavidade , um para a entrada de barbotina e outro para a entrada de ar comprimido para a drenagem do excesso de barbotina e secagem interna da peça cerâmica . A localização destes canais deve ser tal que permita as operações com facilidade ( controle das válvulas e acabamento da superfície da peça em contato com os canais). Geralmente a entrada de barbotina situa-se na parte posterior da peça , prevendo-se que permanecerá escondida durante o uso . A entrada de ar comprimido , em lavatórios situa-se na posição de instalação da válvula de saída d'água ;

canais internos condutores de fluxo - A confecção dos referidos canais pode ser de diferentes maneiras : com cordões de fibras de nylon ou similar cuja malha impeça a penetração de componentes da mistura , porém seja permeável à saída de ar e água , formando um circuito que conduza a todos os locais do molde , os fluxos de água e ar comprimido . Pode-se empregar também varetas metálicas , flexíveis ou não , que são retiradas quando a mistura apresenta viscosidade suficiente para reter os orifícios . Ou ainda , por meio de usinagem a posteriori , promovida através da face posterior do molde , de maneira a construir uma malha de ductos internos .

Na superfície externa do molde existem pelo menos duas conexões com adaptações de válvulas para o controle de ar e água . A água é normalmente utilizada para lavagem interna e aquecimento dos moldes , e o ar comprimido é utilizado para impulsionar o líquido remanescente da filtragem , e destacar a peça .

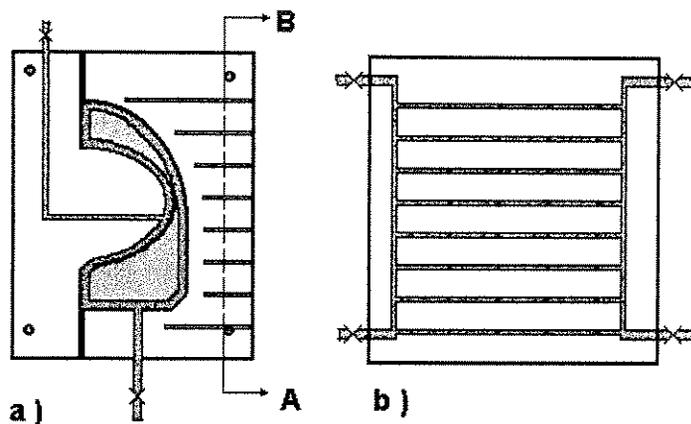


FIGURA 3.1 - Desenho Esquemático de um Molde para Produção de Peça “ Oca ”

a ) Seção Transversal ; b) Corte AB .

### 3.2 - Materiais para a Fabricação de Moldes

Placas de Polipropileno ou Celeron : Utilizadas para criar um invólucro de fechamento na matriz , e que permita o enchimento com a mistura líquida . Devem ser planas e apresentarem encaixes em suas extremidades , promovendo um perfeito fechamento entre as mesmas e para a obtenção dos ângulos desejados . Dependendo de sua posição no contorno de fechamento receberão furações diferentes , permitindo o acoplamento das diversas tubulações .

Varões de Latão : Destinam-se à sustentação das varetas de alumínio , e a criação de canais hidráulicos horizontais em relação à matriz . Devem apresentar furação característica , conforme sugerida na Fig. 3.2 , e em suas extremidades são conectados os tubos de PVC .

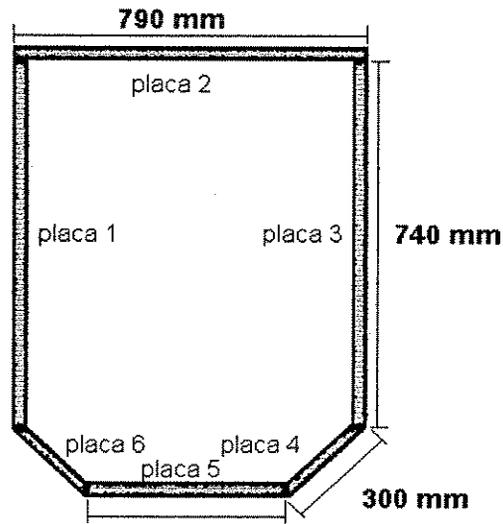


FIGURA 3.2 - Esquema de Fechamento de uma Matriz com Placas de Polipropileno .

Varão de latão e suas furações

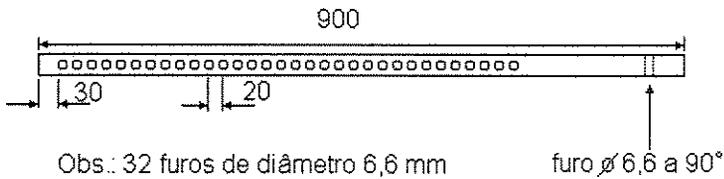


FIGURA 3.3 - Esquema de Furação dos Varões de Latão

Varetas de Alumínio : São utilizadas para criar internamente canais hidráulicos , no sentido vertical em relação à matriz , e posicionados de maneira a manter uma região equidistante ( ~30 mm ) da superfície de trabalho do molde . Deverão ter as extremidades arredondadas , evitando-se a formação de “cantos vivos ” internamente aos moldes , capazes de iniciar pequenas fraturas . Em conjunto com os varões de latão e os tubos de PVC , constituem a malha de distribuição de ar comprimido e água .

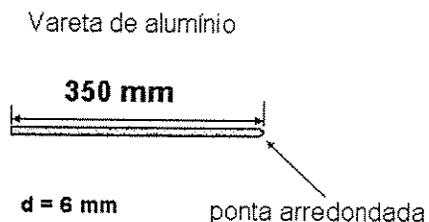


FIGURA 3.4 - Esquema Sugestivo das Varetas de Alumínio .

Terminais de Fixação : Utilizados para posicionar e manter fixas as varetas de alumínio , em suas posições definitivas .

Terminal de fixação das varetas de alumínio



FIGURA 3.5 - Terminal de Fixação de Varetas de Alumínio .

Tubos de PVC : Utilizados para conectar as entradas de ar / água aos canais internos formados pela retirada das varetas e varões . Estes permanecem no interior dos moldes desde a montagem .

Conexões : dependendo do tamanho e geometria dos moldes as tubulações de PVC recebem uma série de conexões para a confecção da malha hidráulica e a instalação de válvulas de comando de ar comprimido e água .

Tubos de Latão : Com diferentes diâmetros para a confecção das tubulações de entrada de barbotina e ar de drenagem .

### 3.3 - Montagem da Estrutura Interna dos Moldes

A matriz apoiada sobre uma superfície plana , deve ser alçada ~ 30 mm com auxílio de calços . A seguir acopla-se as placas de polipropileno buscando-se o bom fechamento entre as mesmas e a matriz , utilizando-se de pinos de fixação e cintas de nylon com catraca .

Inicia-se a montagem dos tubos de PVC , previamente com a furação necessária para o encaixe dos varões de latão , e das conexões .

A seguir inicia-se a colocação de varões previamente limpos e untados com desmoldante à base de silicone . Com o intuito de facilitar a montagem , inicia-se do centro para as extremidades . Com o auxílio de travas deve-se fixar os varões em suas posições definitivas .

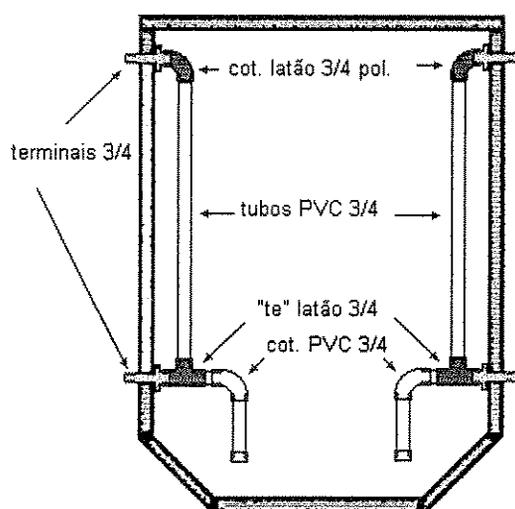


FIGURA 3.6 - Esquema de Montagem dos Circuitos Hidráulicos para um Molde Duplo .

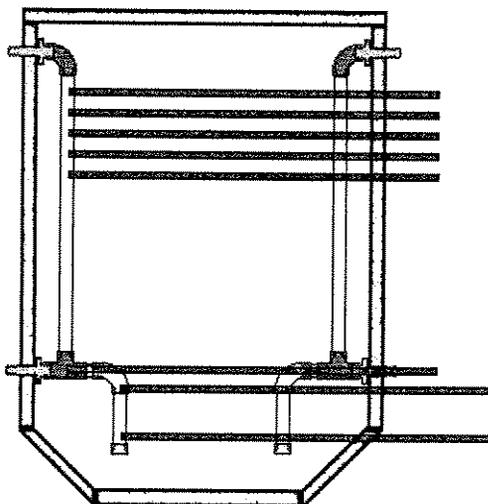


FIGURA 3.7 - Esquema de Montagem dos Varões de Latão .

A etapa seguinte consiste na montagem da malha de veretas de alumínio , que previamente limpas e untadas com desmoldante deverão ser posicionadas por meio de travamento em dois pontos ( na malha de varões e em outra malha externa construída para este fim ) , evitando-se desvio de suas posições originais quando no enchimento com a mistura .Uma vez que a matriz encontra-se alçada , todas as varetas deverão tocar a matriz .

Após definida as posições de entrada de barbotina e ar de drenagem , constroi-se as tubulações em latão soldado , preservando-se sempre uma distância mínima de 20 mm em relação à matriz .

Finalizada a montagem , todo o conjunto deve ser limpo e inspecionado . Retira-se os calços da matriz , colocando-a sob o recipiente de agitação , já na sua posição de enchimento .

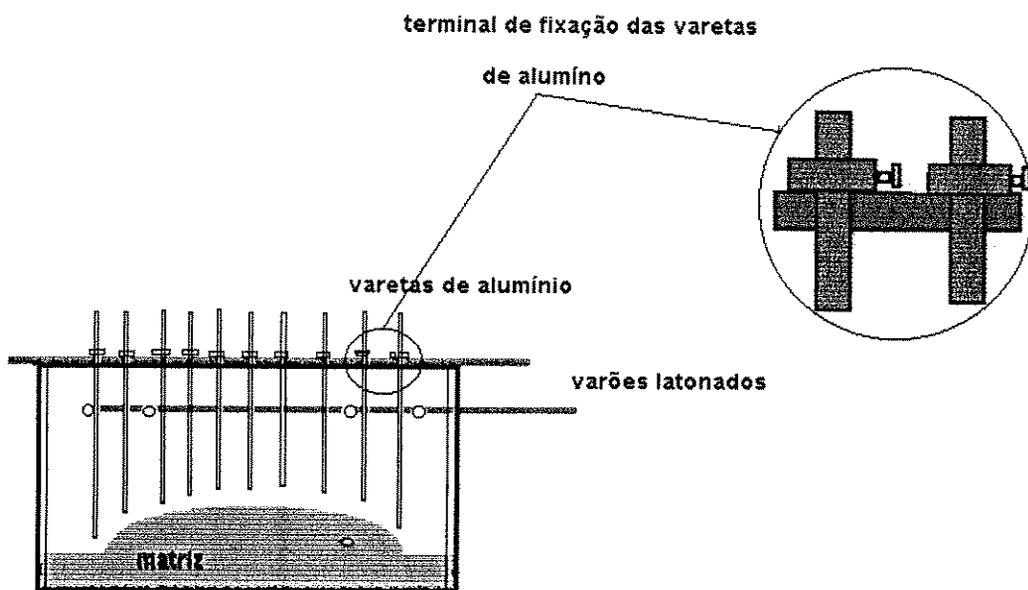


FIGURA 3.8 - Esquema de Montagem das Varetas de Alumínio .

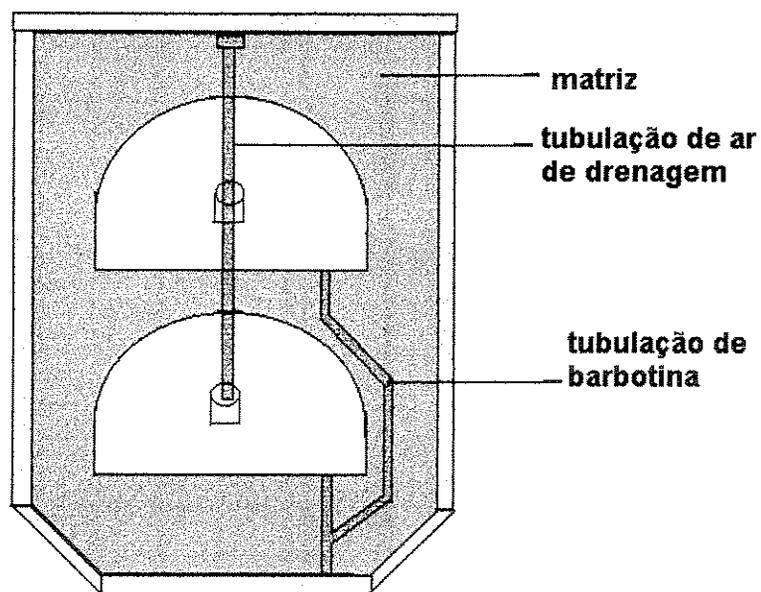


FIGURA 3.9 - Esquema de Montagem da Tubulação de Ar de Drenagem e Barbotina .

Ao se iniciar a pesagem e mistura dos componentes deve-se respeitar a seguinte ordem : água , fase óleo , tensoativo , resina sólida , monômero e catalisador , iniciador de reação .

Decorridos aproximadamente 50 minutos após vertida a mistura , observa-se que a temperatura de reação atinge seu ponto máximo , e um líquido aflora à superfície superior do molde , sinalizando para o início da retirada dos componentes não remanescentes ( varetas , varões e terminais de fixação ) . Para o fechamento dos orifícios dos varões e varetas coloca-se um tampão cônico com 20 mm de comprimento , confeccionado com a mesma mistura . Após posicionar os tampões à aproximadamente 10 mm da superfície posterior , preparara-se pequena quantidade de material e calafeta-se todos os furos .

Após concluída a fabricação dos moldes , todas as partes devem ser unidas com cintas de nylon , e imerso em um tanque com água morna durante 24 hs . Em seguida inicia-se a lavagem , injetando-se água e ar comprimido internamente para a retirada dos restos de emulsão . Quando somente água limpa aflorar à superfície do molde , deve-se usar suas faces posteriores e impermeabilizar com tinta poliuretânica as superfícies que não estarão em contato com a barbotina .

### 3.4 - Funcionamento dos Moldes

As tubulações internas descritas anteriormente , cada uma desempenha papel importante no pleno funcionamento dos moldes como explanado a seguir :

Tubulação de ar comprimido e água : São ductos horizontais e verticais de diferentes diâmetros, interligados entre si , e conectados à válvula de comando de entrada de ar/água/vácuo . Os ductos verticais eqüidistam da superfície de trabalho do molde aproximadamente 30 mm e em quantidade suficiente , permitem primeiramente a drenagem do filtrado ( água da barbotina ) . Posteriormente com a introdução de ar comprimido , o mesmo impulsiona toda a camada de filtrado remanescente nos poros do molde , destacando a peça cerâmica , e também limpando

os poros de pequenas partículas que porventura ali se instalaram . O mesmo circuito hidráulico também pode ser usado para o aquecimento dos moldes no início da jornada de trabalho , injetando-se água quente; ou ainda para a limpeza dos poros , inclusive com produtos antifungos, preservando-se assim a longa vida útil dos mesmos .

Tubulação de Barbotina : Geralmente situada da parte fêmea de um molde de duas partes ; apresenta saída para a cavidade de trabalho e entrada para o circuito de barbotina do equipamento . A mesma tubulação é utilizada para a drenagem do excesso de barbotina em peças ocas .

Tubulação de Ar de Drenagem : Geralmente situa-se também na parte fêmea de um molde de duas partes . Após o tempo de formação de espessura , ar comprimido é injetado no interior da peça cerâmica , expulsando todo o excesso de barbotina . Na fase seguinte , por meio de uma válvula , fecha-se a saída de barbotina e mantém-se uma pressão interna à peça , promovendo a homogeneização da umidade entre as paredes internas e externas .

### **3.5 - Instalação do Molde no Equipamento**

Os suportes metálicos envolvendo os moldes são de extrema necessidade para impedir deformações . Os cuidados necessários durante a montagem dos moldes no equipamento prevêm que os mesmos estejam alinhados , um relação aos outros , alinhados com referência ao pistão de fechamento , e também que cada parte esteja alinhada com relação às demais , evitando-se vazamento de barbotina e deformação dos moldes .

Após instalados os moldes no equipamento , acoplam-se as tubulações de entrada/saída de barbotina , e entradas ar/água/vácuo .

Com respeito à manutenção preventiva do sistema , os aspectos mais importantes a serem considerados são : manutenção do alinhamento dos moldes ; manutenção dos moldes isentos de fungos ( com aplicação de agentes fungicidas ) , principalmente quando os moldes estiverem fora de operação . Determinadas condições de trabalho , principalmente a presença de matéria orgânica , ph da barbotina , sais de metais pesados ; podem causar danos à vida útil dos moldes devido a ocorrência de fungos que se alojam no interior dos poros . A identificação de manchas escuras , suas causas e efeitos são muito importantes para definir a rotina e tipo de tratamento preventivo .

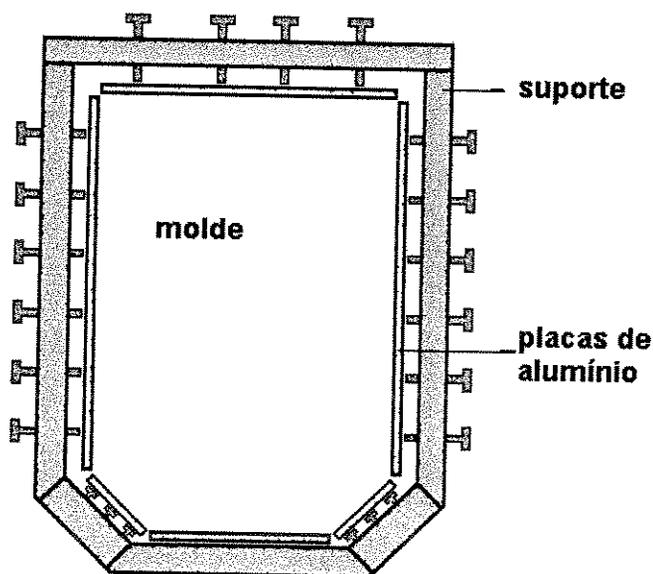


FIGURA 3.10 - Suporte Metálico para Molde de Dupla Cavidade .

A seguir são apresentadas uma série de fotografias que ilustram toda a descrição supra .



FIGURA 3.11 - Modelagem de um Lavatório .

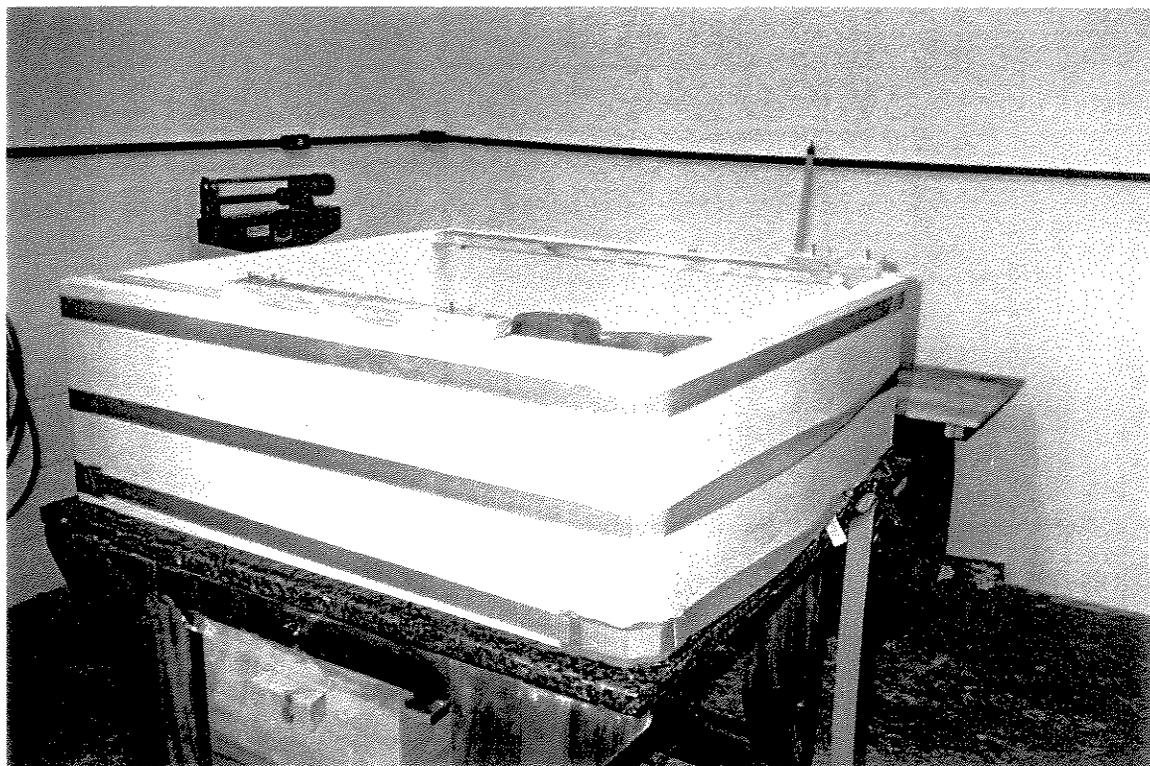


FIGURA 3.12 - Confeção de uma Matriz .

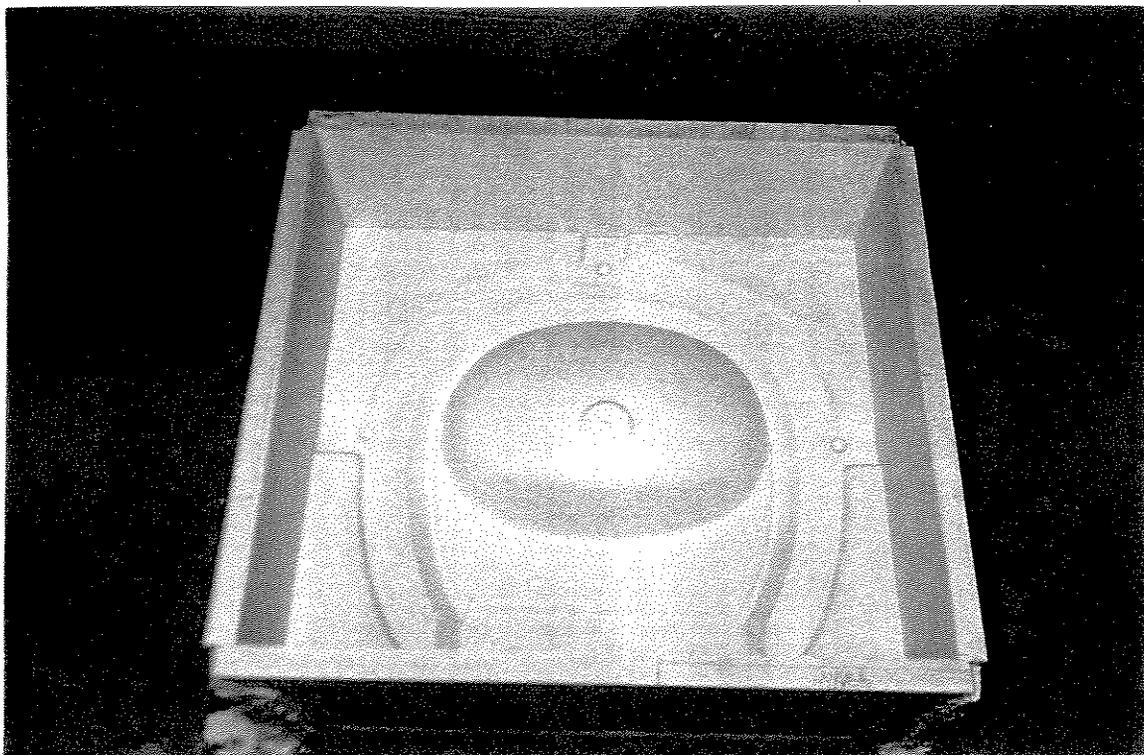


FIGURA 3.13 - Matriz de Lavatório em Resina Epoxi .

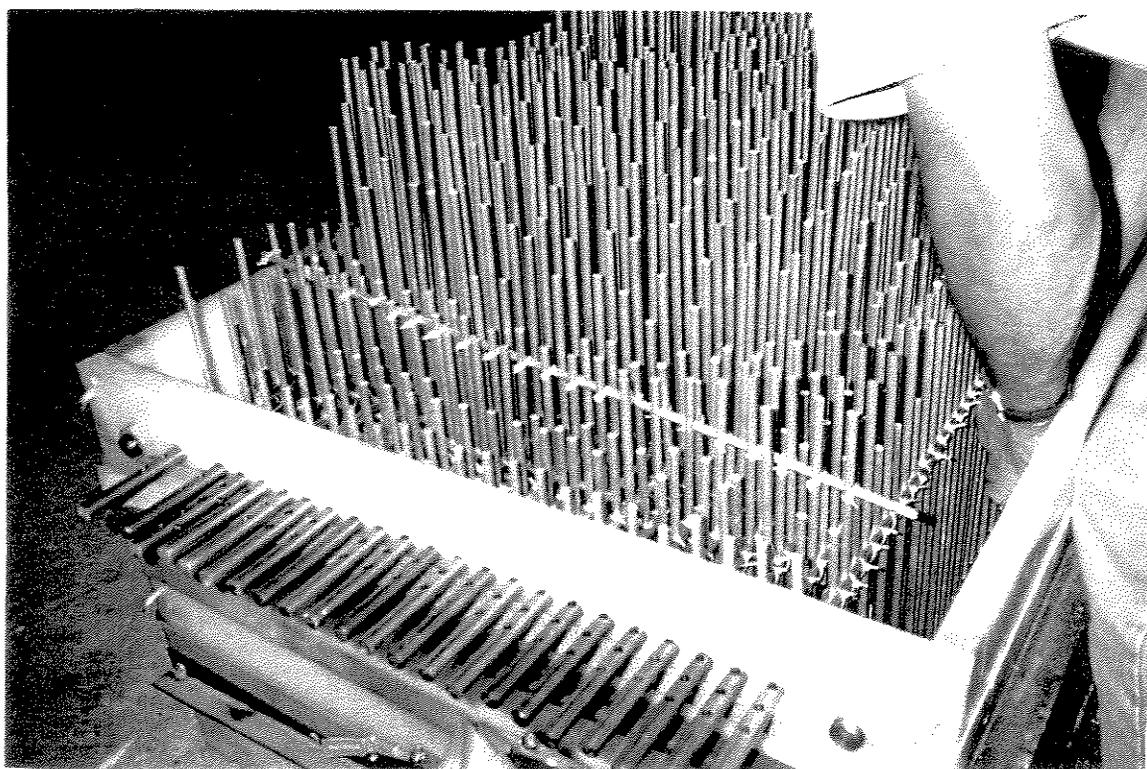


FIGURA 3.14 - Construção do Sistema Hidráulico Interno em um Molde .

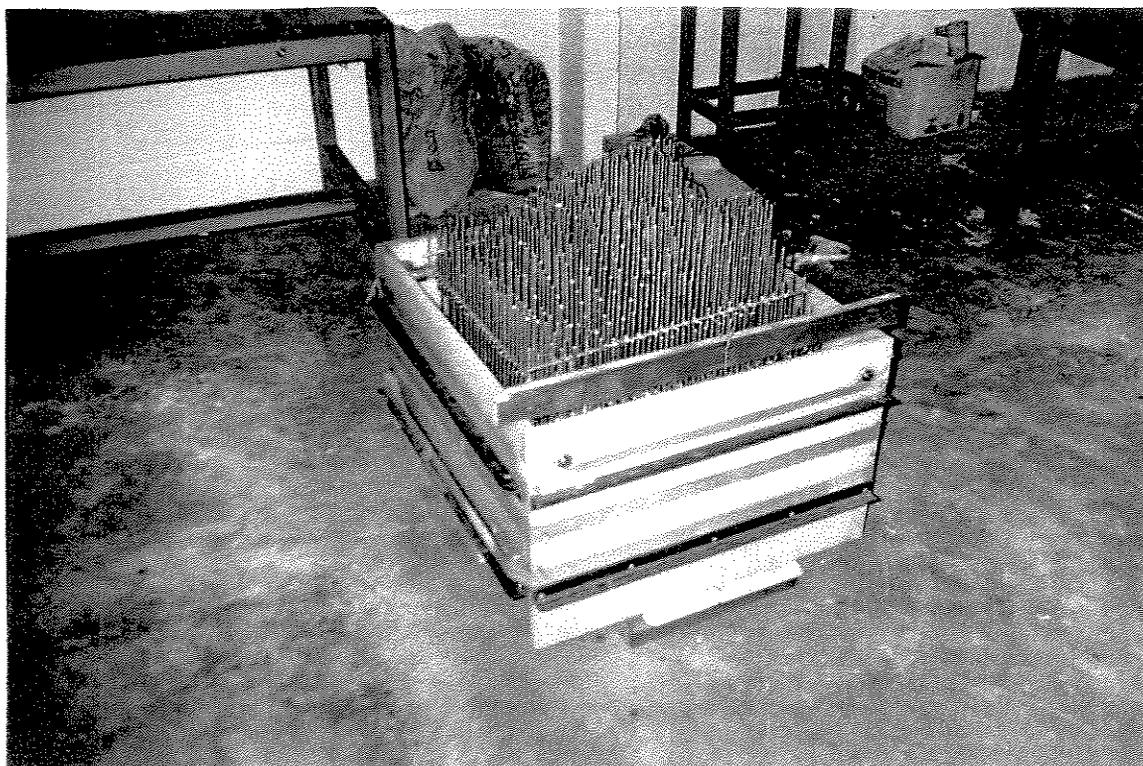


FIGURA 3.15 - Conjunto Matriz - Placas de Fechamento - Sistema Hidráulico Interno .

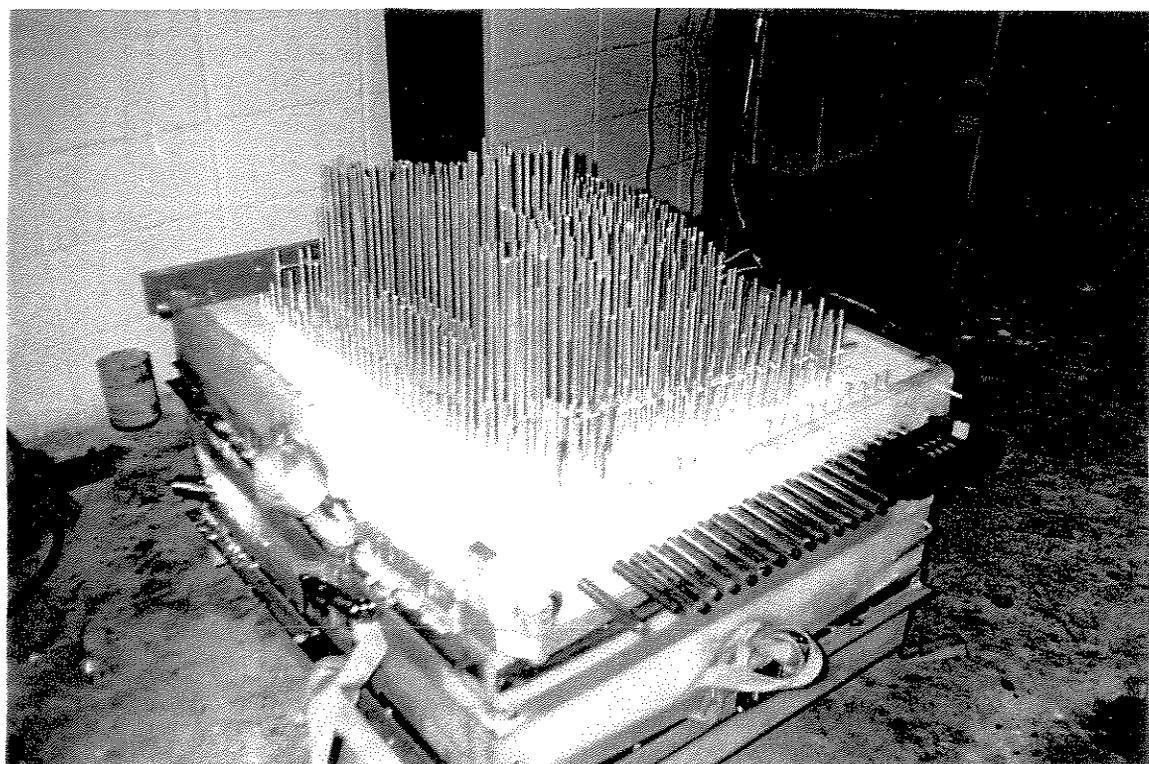


FIGURA 3.16 - Mistura Vertida na Matriz .

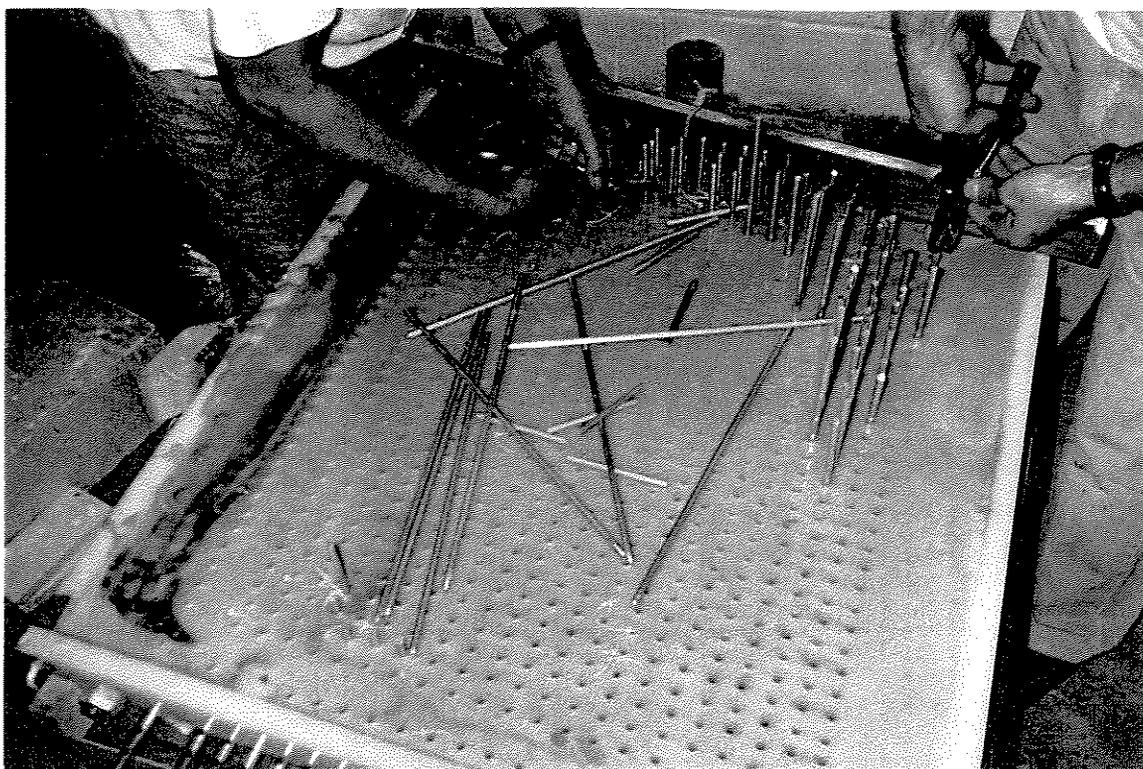


FIGURA 3.17 - Retirada dos Tubos Não Remanescentes .



FIGURA 3.18 - Lavagem dos Poros de um Molde já Pronto .

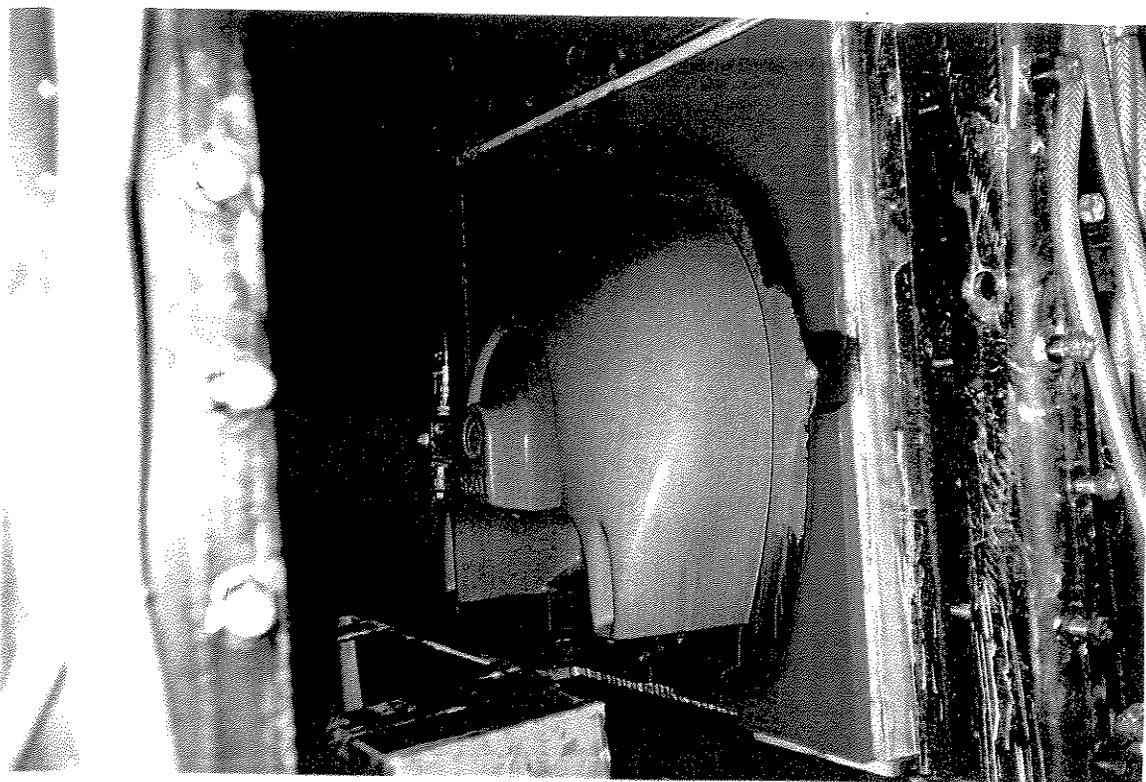


FIGURA 3.19 - Testes e Ajustes de um Molde .

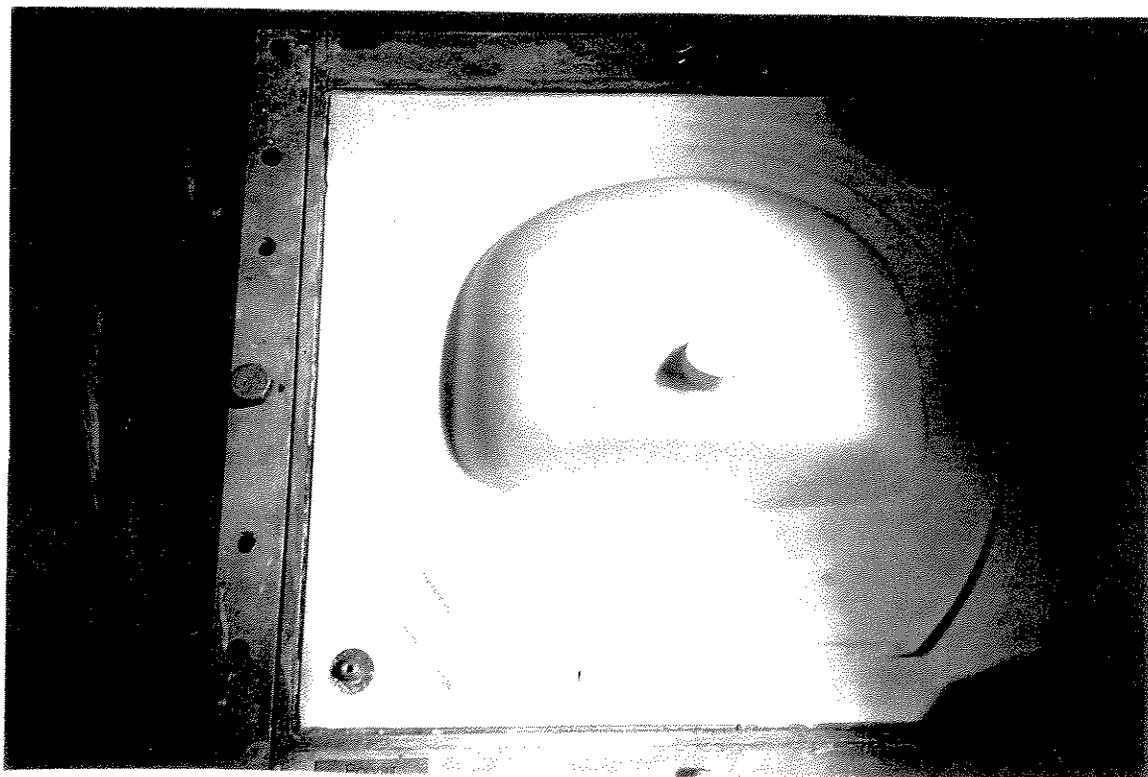


FIGURA 3.20 - Detalhe da Estrutura Metálica Envolvente de um Molde .

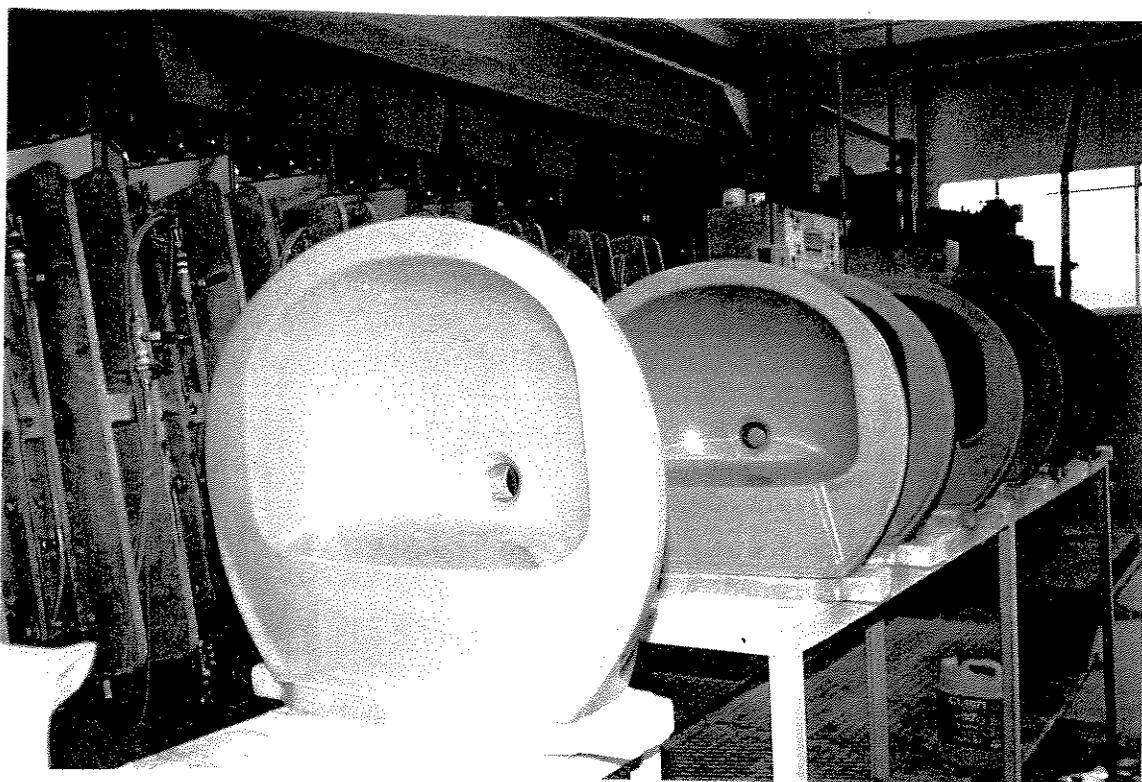


FIGURA 3.21- Produção de Lavatórios por Colagem sob Pressão .

## Capítulo 4

### Modelagem Teórica

#### 4.1 - Polímeros

GUITIAN [ 38 ], revisando os conceitos de polímeros e polimerização descreve a seguinte seqüência : anteriormente a 1.823 , definia-se diferentes compostos químicos aqueles cujas composições centesimais fossem diferentes e vice-versa . A partir da coincidência da composição centesimal do Fulminato de Prata de Liebig ( CNOAg ) , com o Cianato de Prata de Whöler ; e posteriormente em 1.925 os estudos de Faraday do Etileno e Butileno , ambos com a mesma composição centesimal , mas diferentes fórmulas moleculares ; despertaram inúmeras questões até que Berzélius , um dos mais eminentes químicos da época postulou os termos : isômero , metâmero e polímero .

Nenhum dos três conceitos permaneceu até os dias atuais , sendo hoje definidos como :

isômeros - compostos diferentes de igual fórmula molecular ;

metâmeros - isômeros estruturais ;

polímero - compostos químicos de peso molecular elevado , formado de inúmeras moléculas pequenas e iguais , chamadas de monômeros , e unidas umas as outras por ligações covalentes resultantes de reações consecutivas .

Os polímeros [ 39 ] constituem um grande número de materiais . São formados principalmente por moléculas orgânicas cujo comportamento característico gerou o desenvolvimento de uma ciência particular , apta a entender e fornecer possibilidades para o usufruto desta classe de materiais altamente flexível quanto às aplicações . São conhecidas e comercializadas mais de 50 famílias com dezenas de subdivisões e variações , e comumente compostas pelos elementos : Hidrogênio , Carbono , Nitrogênio , Oxigênio , Fluor , Silício , Enxofre e Cloro .

Os polímeros [ 39 ] classificam-se :

- a) quanto à estrutura química da cadeia principal , em homopolímeros e heteropolímeros , referindo-se ao tipo de polimerização ocorrida e aos grupos funcionais presentes ;
- b) quanto ao método de obtenção , em polimerizados por adição ou por condensação ;
- c) quanto às características tecnológicas , em termoplásticos e termofixos ;
- d) quanto ao comportamento mecânico , em plásticos , rígidos e elastômeros .

#### 4.1.1 - Síntese de Polímeros

Abrange um campo bastante vasto , que inclui as substâncias polimerizadas naturalmente ( Celulose , Borracha Natural , etc ) ; derivados industrializados de polímeros naturais ( Rayon , ( Carboximetilcelulose Sódica , Borracha Vulcanizada ) e polímeros sintéticos ( Polietileno , Teflon , Nylon , Polimetilmetacrilato ) .

As moléculas são constituídas por um número grande de unidades ( monômeros ) ligados entre si por ligações covalentes . As reações de polimerização podem ser realizadas no seio do próprio monômero , em solução , ou ainda em emulsão ( que permite maior controle da reação ) .

GUITIAN [ 38 ] descreve as reações de polimerização , dividindo-as em :

**i ) Polimerização por Adição** , caracteriza-se por :

- os monômeros apresentam ligações duplas , triplas ou determinados ciclos ;
- a reação ocorre pela adição de unidades repetitivas ;
- todos os átomos do monômero ou monômeros permanecem no polímero ;
- não ocorre a formação de sub produtos ;
- nos homopolímeros a unidade de repetição é igual a dos monômeros ;
- nos copolímeros a unidade de repetição é geralmente diferente de cada um dos monômeros ;
- os principais exemplos são : Polietileno , Polipropileno , Poliacetileno , Polioxietileno , Poli - cloreto de Vinila ( PVC) .

**ii ) Polimerização por Condensação ou Substituição** , caracteriza-se por :

- os monômeros apresentam dois ou mais grupos funcionais ou átomos ativos como a carboxila , a hidroxila , ester , carbonila , amina , halogênio , hidrogênio ativo , etc ;
- a reação ocorre por reação de substituição ;
- nem todos os átomos do monômero participam da cadeia polimérica ;
- ocorre a formação de produtos secundários , geralmente moléculas pequenas de água , Metanol, Fenol , etc ;
- os principais exemplos são : Nylon , Poliadipato de Etileno , Fenol-Formaldeido ( Novolaca ) .

**iii ) Polimerização em Cadeia** . Na realidade a polimerização em cadeia é uma seqüência de três reações distintas e sucessivas : iniciação , propagação e terminação ; e caracteriza-se por :

- requer a presença de um iniciador para formar um centro ativo ( radical livre ou íon ) que iniciará e propagará a reação imediatamente ;
- ao reagir cada molécula do monômero , desaparece um centro ativo e se gera outro ( reação em cadeia ) ;
- cada molécula do polímero cresce muito rapidamente , até atingir o peso molecular máximo , imediatamente após ter sido iniciada a reação ;
- o crescimento do polímero cessa quando se destroi o centro ativo , devido à alguma reação de

terminação ;

- durante a reação , praticamente só existe monômero sem reagir e moléculas de polímeros com peso molecular máximo , não existem oligômeros ou polímeros pequenos ;
- longos períodos de reação favorecem o maior rendimento da reação , porém não interferem na obtenção de pesos moleculares maiores ;
- geralmente a polimerização por adição ocorre em cadeia .

**iv ) Polimerização em Etapas** . Apresenta um único tipo de reação para iniciar , propagar e terminar a polimerização , ( Ex.: esterificação , amidação ) e caracteriza-se por :

- a reação ocorre entre os grupos funcionais dos monômeros catalisando-se ou não , formando-se assim os dímeros , trímeros , tetrâmeros , oligômeros e polímeros ;
- duas moléculas de qualquer tamanho , iguais ou diferentes podem reagir entre si ;
- cada reação entre os grupos funcionais de duas moléculas quaisquer é uma reação completa e independente de qualquer outra , é uma etapa ;
- cada molécula do polímero cresce lentamente durante toda a polimerização ;
- a polimerização acaba geralmente pela diminuição de grupos funcionais , ou por excessivo aumento da viscosidade , ou ainda , porque se deseja terminar a reação voluntariamente ;
- durante a polimerização existe a presença de oligômeros de diversos tamanhos e polímeros de baixo peso molecular , o máximo peso molecular só é atingido próximo ao fim da reação ;
- longos períodos de reação favorecem o melhor rendimento da reação e ainda a obtenção de maior Peso Molecular ;
- geralmente os polímeros de condensação são obtidos em etapas .

#### 4.1.2 - Estrutura dos Sólidos Poliméricos

GUITIAN [38 ] define a unidade estrutural de um polímero como a porção do monômero que passa a fazer parte da cadeia do polímero durante a polimerização . Nos polímeros de adição

as unidades estruturais são os próprios monômeros , enquanto nos polímeros de condensação são os monômeros exceto os átomos que formam os produtos secundários .

A unidade periódica ou repetitiva dos polímeros é a unidade estrutural de um monômero que se repete ao longo da cadeia polimérica . Nos homopolímeros de adição ou condensação a unidade periódica coincide com a unidade estrutural , enquanto nos copolímeros de adição ( raros ) e nos de condensação ( numerosos ) , formados por monômeros diferentes que se situam alternadamente na cadeia do polímero , encontram-se unidades estruturais diferentes , que juntas constituem a unidade periódica .

O comprimento da cadeia representada pelo Peso Molecular [ 39 ] , determina muitas das propriedades dos polímeros e afeta consideravelmente seu processamento . Os efeitos mais importantes são : o aumento da tenacidade , da resistência à fadiga , da resistência à deformação, temperatura de fusão , viscosidade e respectiva dificuldade de processamento .

Uma vez que não é possível obter todas as cadeias com o mesmo Peso Molecular , trabalha-se com o Peso Molecular Médio e sua distribuição de valores . Uma distribuição larga indica que o material contém diferentes pesos moleculares , o que dificulta muito o seu processamento . É também muito comum o termo “ Grau de Polimerização ” que quantifica o sucesso da polimerização e pode ser utilizado como substituto do Peso Molecular para efeito de suas características .

As cadeias moleculares [ 39 ] de um polímero são mantidas “ juntas ” mediante a ação de forças intermoleculares . Essas forças variam de intensidade para cada tipo de material e conseqüentemente do ponto de vista químico são classificadas em vários tipos : Van der Waals , Atração Eletrostática , Dipolo-Dipolo e Dipolo Induzido .

As forças intermoleculares determinam o movimento molecular e o comportamento das cadeias em todas as situações a que o material é submetido. Essas forças têm sensibilidade ao calor, ou seja, são mais forte em baixas temperaturas e mais fracas em altas. Nessas condições o aquecimento de um termoplástico causa o enfraquecimento das forças intermoleculares e permite que as moléculas “escorreguem” livremente umas sobre as outras, durante o processo de conformação, e depois quando resfriadas, as forças tornam-se novamente fortes para “congelar” as cadeias entre si na nova conformação obtida.

A intensidade da força atrativa intermolecular varia inversamente com a sexta potência da distância entre as cadeias consideradas. Assim a forma da cadeia passa a ser um fator tão importante quanto o seu comprimento. Se a cadeia molecular de um polímero tem formato simétrico, as forças intermoleculares serão maiores, comparadas a aquelas de moléculas assimétricas. Outra consequência da disposição molecular mais densa é uma cristalização mais elevada à medida que as moléculas se juntam, até a distância crítica (cristais começam a se formar nas áreas mais densas).

KINLOCH e YOUNG [ 40 ] classificam os sólidos moleculares, de acordo com a estrutura molecular em três tipos: amorfos, cristalinos ou semi-cristalinos.

Amorfos: geralmente são obtidos com estrutura amorfa quando resfriados rapidamente, apesar de outros fatores estarem presentes, o que faz com que determinados polímeros sejam preferencialmente obtidos na forma amorfa, independentemente da velocidade de resfriamento a partir do estado fundido. As propriedades físicas dos polímeros, de maneira semelhante ao que ocorre com os materiais vítreos, variam com a temperatura e a velocidade de resfriamento, até atingir a temperatura de transição vítrea,  $T_G$ . O valor de  $T_G$  depende da estrutura química do polímero e geralmente expressa a facilidade com que as moléculas possam se mover. Assim se o polímero apresenta grupos laterais volumosos que impeçam movimentos aleatórios e arrítmicos, sem manter a estrutura de forma sistêmica e arranjada, dizemos ter um comportamento amorfo. Portanto para um determinado polímero  $T_G$  depende do Peso Molecular e do grau de ramificações da cadeia. Isto pode ser explicado pelo conceito de

“volume livre”, por meio do qual as extremidades das cadeias teriam um volume extra associado a elas ; este volume livre permite que o movimento molecular seja mais fácil .

Cristalinos : como qualquer sólido cristalino os polímeros fundem-se a determinadas temperaturas , e como estas temperaturas não são suficientemente altas , isto passa a ser um fator determinante para suas aplicações . A temperatura de fusão ,  $T_M$  , controla a temperatura de processamento do polímero ( extrusão , injeção , etc ) . O valor de  $T_M$  é estabelecido pela estrutura polimérica e aumenta consideravelmente com a incorporação de unidades rígidas na cadeia , ou por ligações do tipo “ Pontes de Hidrogênio ” entre elas . A  $T_M$  também , é maior para polímeros que contém grupos volumosos ou cadeias laterais longas . Esses fatores são similares aos que controlam o valor de  $T_G$  , e portanto , existe uma correlação entre ambos quando o polímero apresenta os dois tipos de transições . Existe ainda uma terceira temperatura , chamada de temperatura de cristalização ,  $T_C$  . A cristalização de um polímero é um processo lento que depende da cinética de incorporação de um emaranhado de moléculas nos cristais . Devido a essa grande dificuldade de ordenação das moléculas grandes ( cristalização ) é comum utilizar-se o termo grau de cristalinidade , que representa a fração da fase cristalina presente no polímero amorfo . Por este motivo também se emprega o termo semi-cristalino , indicando a dificuldade de obtenção de polímeros isentos de fase amorfa .

Os polímeros cristalizados são mais difíceis de serem processados . Apresentam temperatura de fusão e viscosidade mais altas , e tendem a se contrair e se deformar mais que os amorfos . Apresentam ponto de fusão bem definidos , enquanto os amorfos fundem-se gradualmente .

#### 4.1.3 - Características Gerais

Além das inúmeras particularidades possíveis como : blendas , copolímeros , terpolímeros , etc ; os polímeros apresentam suas propriedades fortemente influenciadas pelos

parâmetros de conformação [ 41 ] . Assim quando se refere à escolha do melhor material para determinada aplicação , deve-se levar em conta , além de suas características mecânicas , físicas e químicas ( mensuradas nas condições padrões estabelecidas pela ASTM ) , outras aplicações já conhecidas e similares que tenham alcançado sucesso , demonstrando que apesar dos grandes avanços tecnológicos dos últimos anos , persiste ainda na “ Engenharia de Polímeros ” um alto grau de empirismo .

A primeira divisão a ser entendida quanto às características tecnológicas é a de termoplásticos e termofixos ; atualmente baseada no conceito de diferenciação entre as cadeias : Termoplásticos : apresentam cadeias lineares separadas , onde atuam as forças de atração intermolecular fracas ( Van de Walls ) , que se enfraquecem ainda mais com a ação do calor , permitindo a fluidez com o aquecimento durante a moldagem e posterior remoldagem ; Termofixos : apresentam cadeias ramificadas , ligadas entre si por ligações químicas fortes ( covalentes ) , que não permitem a fluidez do material com o aquecimento , e se utilizado excesso de calor ou de tempo de aquecimento provoca-se a degradação de suas propriedades . Os termofixos apresentam sua polimerização ou cura em dois estágios : uma no fornecedor de material , e outra nos moldadores ( reações de reticulação ou de cruzamento da cadeia polimérica ) .

Outra diferença entre eles , situa-se já na fase monômero , onde os termoplásticos apresentam somente duas extremidades reativas , destinadas ao crescimento da cadeia , enquanto os termofixos apresentam três ou mais pontos reativos , de maneira que possam ocorrer ligações cruzadas ou reticuladas , nas três dimensões . Os termofixos apresentam cadeias curtas , com muitas ligações cruzadas .

Após ter sido moldado , o termofixo apresenta virtualmente todas as moléculas interligadas por meio de ligações fortes e permanentes , que são irreversíveis sob a ação do calor; o que significa que não poderá ser novamente moldado , visto que com o aquecimento não

se obterá uma nova fusão , e sim o rompimento da cadeia e a conseqüente degradação de suas propriedades físicas .

### **Seleção de Materiais**

O processo de fabricação de moldes em questão , pressupõe um material suficientemente líquido que possa ser vertido sobre uma matriz , e preferencialmente um termoplástico ; embora lamentavelmente os polímeros termoplásticos como o Policarbonato [ 42 ] , o Acetal [ 43 ] , o Polipropileno [ 44 ] , tornem-se suficientemente líquidos somente em pressões elevadas ( ~ 350 kgf/cm<sup>2</sup> ) .

Outra possibilidade seria recorrer a materiais básicos ( monômeros ) adicionando-se aditivos e catalizadores . Novamente o resultado não é favorável na maioria deles , uma vez que os monômeros são extremamente voláteis ( o Etileno é um gás ) , difíceis de serem manuseados . As exceções são : Acrílico , alguns Uretanos , Silicone e o Nylon 6 [ 39 ] .

Outros fatores de relevância devem ser considerados : a reação de polimerização é exotérmica , e se o calor liberado não for controlado , haverá a formação de grandes vazios e bolhas . É praticamente impossível obter-se paredes grossas no produto , devido ao caráter isolante dos polímeros ( a temperatura se eleva muito ) , a alteração localizada de densidade provoca uma contração diferencial , causando empenamento e distorções ; se as altas temperaturas atingidas não puderem ser controladas pode ocorrer a degradação das propriedades do polímero . Neste particular , situa-se talvez a característica mais importante , pois se a polimerização puder ser efetuada em meio aquoso , existe uma grande probabilidade de se controlar a temperatura da reação de polimerização .

Os acrílicos além de atender às propriedades já mencionadas , caracterizam-se pela alta transparência ótica , elevada estabilidade dimensional , ótimas propriedades elétricas , excelente

resistência a intempéries , e ótima combinação de propriedades estruturais e térmicas . Dos termoplásticos são os mais resistentes a riscos e arranhões ; resistentes quimicamente a ácidos , bases e hidrocarbonetos alifáticos . A transparência , brilho , cor e dimensões são praticamente resistentes a anos de exposição ao tempo ; e resistentes à luz fluorescente . Suas propriedades mecânicas são elevadas quando as cargas são de curta duração ; apresentam mediana resistência ao impacto mesmo em condições de temperatura altas . Acrílicos de alto impacto atendem às normas no que se refere à prova de balas [ 45 ] .

#### 4.1.4 - Propriedades Mecânicas

Os polímeros caracterizam-se principalmente pela facilidade de produção em larga escala , e que se traduz automaticamente em baixo custo . Segundo NIELSEN [ 46 ] as propriedades físicas e químicas são as determinantes de suas aplicações e dentre elas as propriedades mecânicas .

Como classe de materiais , suas propriedades mecânicas situam-se em ampla faixa , variando desde líquidos , a sólidos rígidos bastante resistentes . São influenciadas por diversos fatores , inclusive os de processo , e os principais podem ser enumerados como : peso molecular , grau de reticulação , cristalinidade , morfologia cristalina , copolimerização , orientação molecular , cargas , temperatura , velocidade de aplicação de tensão , amplitude das tensões aplicadas , tipo de deformação , história térmica , tempo , frequência , atmosfera do meio , etc .

Para caracterizar o comportamento mecânico dos polímeros utiliza-se freqüentemente o termo viscoelasticidade , que implica em uma forte dependência em relação ao tempo e temperatura . A viscoelasticidade implica em um comportamento similar tanto ao de líquidos viscosos, quanto ao de sólidos puramente elásticos , nos quais a deformação é proporcional à tensão aplicada . Em sistemas viscosos , toda energia é dissipada como calor , enquanto que em

sistemas elásticos toda energia é armazenada como energia potencial , da mesma forma que uma mola esticada .

TARGER [ 47 ] refere-se à combinação única das propriedades mecânicas mencionadas ( viscoelasticidade ) , como resultante da estrutura específica , ou seja : a presença de dois tipos de ligações que diferem em energia e comprimento ( ligações covalentes fortes , entre os átomos da cadeia ; e ligações intermoleculares muito fracas entre as cadeias ) .

Se a resistência mecânica de um material , ou a resistência à fratura , pressupõe a fratura de ligações químicas entre os átomos , moléculas ou íons ; seria plausível se esperar valores muito próximos aos teóricos , calculados a partir das energias de ligações interatômicas ou interiônicas . A razão disto não ocorrer na prática , é a presença de defeitos estruturais , onde se inicia ou se propaga a fratura . As características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por ensaios que indicam diversas dependências entre a tensão e a deformação ; apesar de não ser o suficiente para descrever completamente os materiais poliméricos a nível molecular. As características moleculares que se refletem nas propriedades mecânicas podem ser quantificadas por métodos usuais de ensaio , cujo empirismo é contrabalanceado pelo rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas . As normas ASTM são bastante completas e frequentemente adotadas .

O crescimento da utilização de polímeros [ 40 ] , em aplicações avançadas de engenharia significa que esses materiais podem suportar níveis apreciáveis de tensão e deformação ; e ainda que se pode manejar tais propriedades a medida que se conhece mais sobre suas estruturas .

A tensão pode ser definida em termos de uma força por unidade de área . Contudo o estado de tensão deve ser definido em termos de um tensor de tensões  $\sigma_{ij}$  . O primeiro índice (  $i$  ) , corresponde à tensão normal ao plano em que esta atua , e o segundo (  $j$  ) define a direção desta .

Para muitos materiais a relação entre tensão e deformação , numa direção uniaxial de tração ou de compressão pode ser expressa pelo menos para baixas tensões , pela lei de Hooke , que estabelece que a tensão é proporcional à deformação .Os materiais poliméricos particularmente , apresentam a tendência em não obedecer a essa lei , embora ela seja muito útil para definir o Módulo de Elasticidade ( E ) :

$$E = \text{Tensão} / \text{Deformação}$$

O comportamento elástico de um sólido isotrópico é geralmente descrito por meio de três constantes elásticas : o Módulo de Elasticidade ( E ) , o Módulo de Cisalhamento ( G ) , e o Coeficiente de Poisson (  $\nu$  ) . Essas constantes se relacionam pela equação :

$$E = 2 ( 1 + \nu ) G \quad \text{eq . 4.1}$$

Embora a relação entre tensão e deformação seja complexa , sólidos isotrópicos podem ser descritos por meio destas constantes elásticas . O Módulo de Elasticidade relaciona a tensão à deformação para cargas uniaxiais de tração ou compressão ; o Módulo de Cisalhamento relaciona a tensão à deformação por cisalhamento ; e o Coeficiente de Poisson responde pela contração lateral durante a aplicação de uma tensão uniaxial .

### **Deformação Elástica**

Os polímeros [ 40 ] apresentam uma grande variação nas propriedades elásticas , dependendo de suas estruturas e das condições de ensaios . A Fig .4.1 mostra a variação de E com a temperatura , para um polímero amorfo . Em baixas temperaturas o polímero é vítreo com um módulo de elasticidade relativamente alto ( ~ 1 GPa) . O módulo diminui rapidamente através da região de  $T_G$  , quando o polímero apresenta comportamento viscoelástico

( dependente da temperatura ) , e em temperaturas mais altas o polímero apresenta somente comportamento elástico . Normalmente se o polímero é reticulado o módulo  $E$  , permanece constante com o aumento da temperatura , ou senão flui como um fluido viscoso .

Polímeros semicristalinos comportam-se como polímeros amorfos abaixo de  $T_G$  . Entre  $T_G$  e  $T_M$  a estrutura é formada por cristais dispersos em uma matriz elastomérica , o Módulo de Elasticidade depende fortemente do grau de cristalinidade e do grau de deformação da estrutura , a nível molecular .

### **Viscoelasticidade**

YOUNG e LOVELL [ 48 ] referem-se aos polímeros como únicos materiais que apresentam comportamento mecânico , onde o caminho pelo qual o material responde a uma tensão ou esforço , depende da velocidade ou período de tempo de aplicação da carga . Os materiais elásticos obedecem a lei de Hooke , na qual tensão é proporcional à deformação . Materiais viscosos como os líquidos tendem a obedecer a lei de Newton , na qual a tensão é proporcional à velocidade de deformação .

O comportamento de muitos polímeros pode ser entendido tanto como sólidos elásticos ou como líquidos . Geralmente a baixas temperaturas e altas velocidades de aplicação de carga exibem comportamento elástico , enquanto que em altas temperaturas e baixas velocidades comportam-se como líquidos .

Vários são os modelos propostos para explicar o comportamento viscoelástico dos polímeros , utilizando-se sempre de uma mola de módulo  $E$  para representar o comportamento elástico , e de um amortecedor de viscosidade  $\eta$  para representar o comportamento viscoso

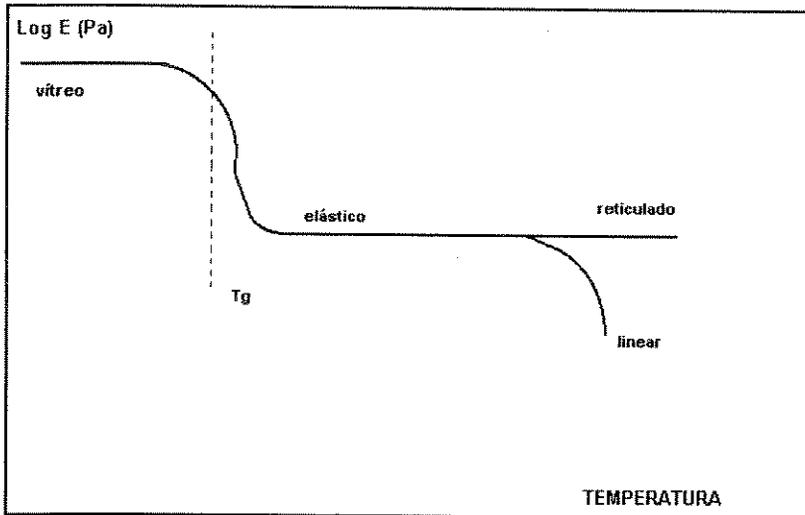


FIGURA 4.1 - Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para um Polímero amorfo .

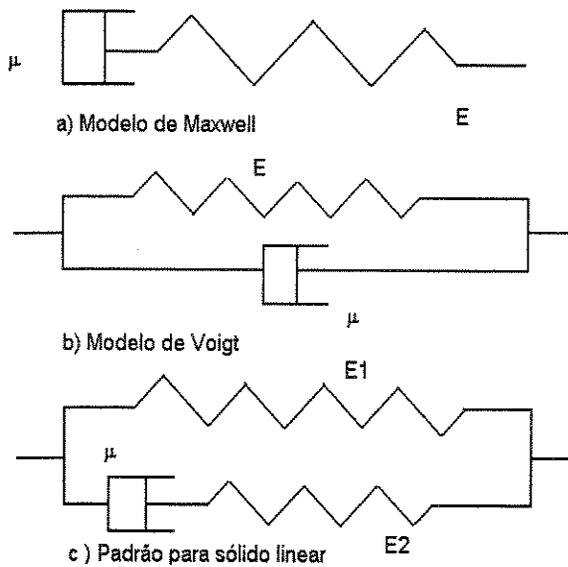


FIGURA 4.2 - Diversos Modelos Propostos para Elucidar o Comportamento Viscoelástico dos Polímeros : a ) Modelo de Maxwell , b) Modelo de Voigt , c) Sólido Linear .

## Ensaio Mecânicos

Os principais ensaios mecânicos são descritos principalmente pela ASTM . Para avaliar suas propriedades e classificá-las utiliza-se de curvas tensão/deformação .

i ) Tração : A resistência à tração é avaliada pela carga de tração aplicada ao material por unidade de área [ 50 ] , no momento da ruptura . Como ordem de grandeza comparativa pode-se afirmar que em geral a resistência mecânica dos polímeros é dez vezes menor que a dos metais . Normalmente nos materiais poliméricos observa-se um aumento percentual do comprimento do corpo de prova em tração , imediatamente antes da ruptura . Os valores de deformação , são comparativamente a outros materiais , principalmente os cerâmicos, muito grandes e chegam muitas vezes a 900 % ( elastômeros ) . A medida da razão entre a tensão e a deformação , dentro do limite elástico ( região em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão ) é definido como Módulo de Elasticidade ( E ) , e aplica-se tanto à tração quanto à compressão , referindo-se à seção transversal no início do ensaio .

ii ) Compressão : É expressa pela tensão máxima que um material rígido suporta sob compressão longitudinal antes que colapse [ 51 ] . Nestes casos é sabido que resinas termoplásticas apresentam valores de resistência à compressão inferiores às termofixas , apesar de estarem muito abaixo dos de metais .

iii) Fluência : O corpo de prova , submetido à carga é medido quanto à deformação ao longo do tempo [ 52 ] . Materiais poliméricos cristalinos apresentam maior resistência à fluência, comparativamente aos amorfos . As particularidades encontradas no comportamento mecânico dos polímeros serve muitas vezes para explicar o comportamento a nível molecular .

iv) Flexão : Representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de um corpo de prova sujeito à dobramento [ 53 ] , [ 54 ] . Aplica-se fundamentalmente a materiais rígidos ( que não vergam excessivamente sob a ação de cargas ) .

v) Impacto : Representa a resistência do material rígido à deformação , sujeito à uma carga aplicada com velocidade muito alta . Alguns materiais poliméricos apresentam resistência ao impacto bem superiores aos cerâmicos e alguns metais ( alumínio ) . O Policarbonato por

exemplo , por ser transparente , substitui o vidro em aplicações de proteção a balas de metralhadora .

MANO [ 56 ] refere-se às excepcionais propriedades dos polímeros , utilizados mesmo antes de se conhecer a sua complexidade molecular ( a borracha é utilizada desde o início da civilização ) e permitem a análise das propriedades mecânicas a nível macroscópico ou a nível molecular ; ambas tão importantes para a manufatura e aplicações dos mesmos .

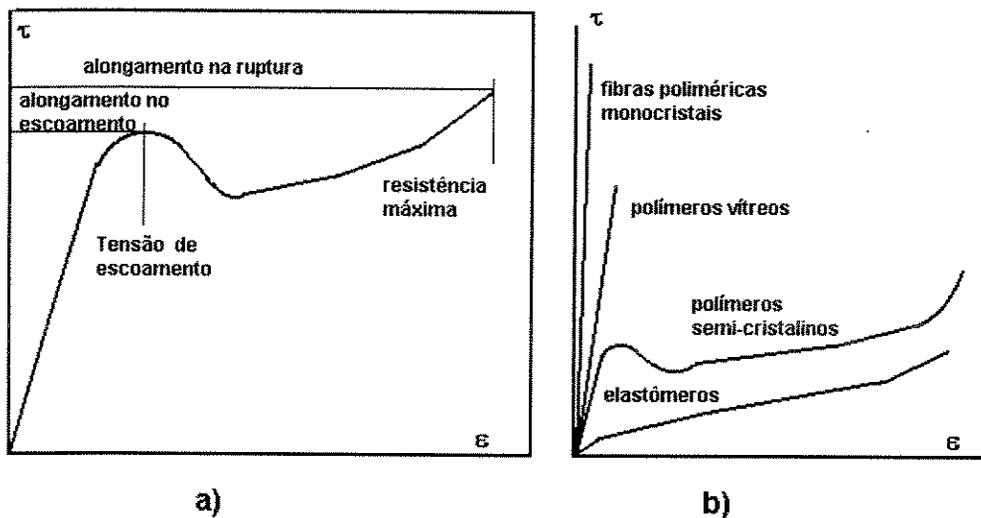


FIGURA 4.1.3 - a) Curva Genérica Tensão / Deformação ; b) Comportamento Mecânico de Alguns Tipos de Materiais Poliméricos .

Em se tratando de polímeros expandidos ou espumas , ALFREY [ 57 ] refere-se as propriedades mecânicas , tais como o módulo de elasticidade , resistência à tração , resistência à compressão , como freqüentemente proporcionais à densidade da espuma . Essas propriedades dependem em certo grau do tamanho das “ células ” e do polímero utilizado . Quando submetidos à carga de compressão a maioria dos polímeros expandidos exibem curva de tensão deformação não lineares . Após uma pequena deformação ( descrita pela lei de Hooke ) as paredes das células e os cantos espessados podem “dobrar-se” , tornando possível uma posterior

deformação com apenas um pequeno incremento do valor da carga . Eventualmente quando a estrutura se torna muito compacta , a carga requerida para posterior deformação torna-se muito elevada . Essa deformação das dobras pode ser reversível ou não .

#### 4.1.5 - Polímeros Expandidos

Segundo ALFREY [ 57 ] os polímeros podem ser fabricados em formas expandidas , contendo grandes frações volumétricas de vazios , e de muitas maneiras diferentes . Um termoplástico fundido e quente , contendo um solvente volátil dissolvido sob pressão , pode espumar quando a pressão é reduzida . Um pré polímero líquido ( monômero ) , pode ser convertido em espuma , utilizando-se ar ou CO<sub>2</sub> por agitação mecânica , e então com o decorrer das reações , pode-se produzir uma espuma de resina com ligações cruzadas . Um plástico fundido pode ser misturado com um sólido em pó , como o NaCl , que é subsequenteamente lixiviado deixando vazios .

Como ilustração ALFREY [ 57 ] , considera a seqüência de estruturas que resultam quando um solvente volátil ferve dentro de uma fase líquida muito viscosa ( termoplástico fundido ou termofixo antes da cura ) . A fase gasosa incipiente é formada por bolhas esféricas muito pequenas ; mas , a medida que essas bolhas se expandem para ocupar mais do que 70 % do volume , elas deverão se deformar em células poliédricas de paredes delgadas . Um empacotamento fechado de esferas uniformes deforma-se em um dodecaedro , com faces pentagonais irregulares . A estrutura final da espuma que pode conter até 97 % de fase gasosa em volume , consiste de um conjunto de tais células poliédricas com paredes delgadas e cantos espessados comuns a três células adjacentes .

Alternativamente algumas membranas delgadas separando as células adjacentes podem se romper durante o processo , permitindo a comunicação livre do gás entre as células . Se uma

fração suficientemente grande das paredes das células forem perfuradas , resultando em comunicação livre gasosa através da massa , obtêm-se uma espuma de “ células abertas ” .

Uma propriedade física que resulta em uma aplicação bastante difundida para as espumas é a baixa condutividade térmica , pois na ausência de convecção , a condutividade térmica do ar ou outros gases é muito baixa . Ainda a baixa densidade dos polímeros expandidos conduzem-lhes a aplicações no campo da flutuação ; espumas expandidas rígidas são utilizadas como suportes para estruturas flutuantes em barcos salva-vidas , e dispositivos semelhantes de segurança . Outras aplicações para alta rigidez e baixo peso são : colchões , travesseiros , móveis estofados , embalagens protetoras , coxins de impacto ; além daquelas que abrangem os polímeros expandidos com células abertas : “ os meios filtrantes ”.

#### 4.2 - Emulsões

SHARMA e SHAH [ 58 ] definem de maneira simples uma emulsão , como sendo um sistema heterogêneo , constituída de um líquido imiscível intimamente disperso em outro , na forma de gotículas . Tais sistemas apresentam uma estabilidade mínima que pode ser acentuada pela adição de um agente de superfície ou um sólido finamente dividido , etc .

MATSUMOTO [ 59 ] classifica as emulsões , dividindo-as em dois grupos bem amplos , com base na natureza de suas fases externas ( meio dispersante ) . Os dois grupos são chamados de : emulsão óleo em água ( o/a ) , e emulsão água em óleo ( a/o ) . Os termos água e óleo são genéricos indicando como água todo líquido hidrofílico não polar , e como óleo todo líquido hidrofóbico não polar .

#### 4.2.1 - Aspectos Gerais

SHARMA e SHAH [ 60 ] indicam a estabilidade da emulsão como a propriedade física mais importante . Para se preparar emulsões razoavelmente estáveis necessita-se da presença de um terceiro componente , “ um agente emulsificante ”, que tem por função facilitar a emulsificação e provocar a estabilidade da emulsão resultante , formando um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas , o que dificulta a floculação e coalescência das mesmas , atuando por meio de mecanismos de repulsão de cargas elétricas . No entanto esse mecanismo , é via de regra , bastante complexo , e varia de sistema para sistema ; os agentes emulsificantes mais eficientes podem ser classificados de maneira geral : em substâncias tensoativas , alguns materiais naturais , ou sólidos finamente divididos .

Independentemente da natureza do agente emulsificante , formulação e condições de preparo da emulsão existem fatores genéricos que favorecem a estabilidade da emulsão , e podem ser classificados em :

- Tensão Superficial Baixa : MELIK e FOLGLER [ 61 ] sugerem a adsorção de uma substância tensoativa em interfaces água/ óleo , provocando a diminuição da energia interfacial , e aumentando assim a estabilidade das grandes áreas interfaciais associadas às emulsões ;
- Filme Interfacial Mecanicamente Forte : CARNALI e FOWKES [ 62 ] comentam sobre a a estabilidade de emulsões , obtida pela proteção mecânica oferecida por filmes adsorvidos em torno de gotículas , e não tanto pela redução da tensão superficial ;
- Repulsão de Dupla Camada Elétrica : FRIBERG et all [ 63 ] descrevem o mecanismo de repulsão de dupla camada elétrica como responsável pela repulsão entre as gotículas da emulsão, que se repelem impedindo a aglutinação ;
- Viscosidade Elevada : FLORENCE e WHITEHILL [64 ] descrevem sobre o efeito da viscosidade da emulsão na redução da velocidade de aglutinação .

Ainda , deve-se salientar que a quantidade de fase dispersa contribui de forma determinante na estabilidade da emulsão , à medida que com um volume relativamente pequeno da fase dispersa a probabilidade de gotículas suficientemente distantes se aglutinarem e desestabilizar a emulsão , é bastante baixa .

#### 4.2.2 - Polimerização em Emulsão

Ocorre por um processo de reação heterogênea , na qual monômeros saturados ou solução de monômeros estão dispersos em uma fase contínua , devido a ação de um emulsificante [ 65 ] . A polimerização é iniciada por um mecanismo de radicais livres ; o produto , uma dispersão coloidal de polímero é chamado de látex e constitui uma das técnicas mais importantes para a produção de polímeros .

Os “ ingredientes ” típicos do sistema incluem uma fase contínua normalmente água , monômero , emulsificante , estabilizante , iniciadores de reação e outros menos importantes como : tampões , suavizantes , solventes e até mesmo uma semente de látex . As partículas poliméricas obtidas geralmente situam-se entre 100 e 1.000  $\mu\text{m}$  .

O modelo de Haskins [ 65 ] para polimerização em emulsão apesar de não muito consistente com o que se observa experimentalmente explica a influência de vários parâmetros no decorrer da reação e é dividido em varias etapas :

Etapa 1 : consiste em uma dispersão de monômeros em uma fase contínua e aquosa que contém o agente emulsificante . Uma fração do emulsificante encontra-se na forma de micela no início da reação ; algumas dissolvidas na fase aquosa e outras localizadas nas interfaces . Os monômeros parcialmente se solubilizam nas micelas , e outra parte permanece dissolvida na fase aquosa . A reação começa quando os radicais livres ( iniciadores ) migram para o interior de uma micela contendo os monômeros . A polimerização no interior das micelas estabiliza a força

termodinâmica dirigente , provocando a transferência de massa de monômeros da fase aquosa para a mais recente partícula de polímero formada , iniciando seu crescimento . A nucleação de partículas de polímeros , cria uma nova superfície hidrofóbica , para a adsorção de emulsificante e que se encerra quando a área superficial das partículas previamente formadas é adequada para a adsorção de todo o emulsificante . Neste ponto que determina o final da Etapa 1 podem ocorrer alguns fenômenos significativos , não contemplados no modelo de Haskins , sendo o mais importante deles a retenção de iniciadores nas superfícies das partículas , atuando como estabilizante da reação .

Etapa 2 : Nessa etapa ocorre predominantemente o crescimento das partículas . A mistura reacional é composta de partículas de polímeros e gotículas de monômeros (em sua maior parte). A reação prossegue com a polimerização no interior das partículas e o suprimento de monômero se dá por difusão . A área interfacial total aumenta , geralmente para tamanhos mais elevados do que aquelas formadas inicialmente pelo emulsificante . A Etapa 2 termina quando o monômero é esgotado .

Etapa 3 : Caracteriza-se pelo término da reação de forma semelhante aos processos convencionais . Na formulação planeja-se uma alta conversão no sentido de reduzir problemas com monômeros residuais .

A polimerização no interior de pequenas partículas de polímeros é o conceito central da teoria de Haskins , pressupondo que as reações por radicais livres sejam desenvolvidas no interior das partículas . As reações de propagação podem ser ligeiramente diferentes das de outros processos , uma vez que o grupo final hidrofílico do iniciador de reação , provavelmente permanece na interface partícula / água , influenciando na morfologia das partículas , mas sem nenhuma evidência de que a taxa de polimerização seja influenciada por esses grupos finais .

Os conceitos descritos podem determinar ou regular o tamanho de partículas e a distribuição das mesmas, manipulando-se adequadamente o processo por meio de parâmetros como: concentração de reagentes, solubilidade, temperatura, força iônica, etc.

#### 4.3 - Tomografia Computadorizada

Tem-se buscado constantemente o aperfeiçoamento das várias etapas dos processos produtivos. Todas elas encontram-se interligadas dependendo umas das outras, e portanto além de um bom projeto, de um meio eficiente de fabricação, da utilização de materiais adequados; o sucesso também depende de meios de inspeção eficientes, que permitam detectar eventuais falhas para o aprimoramento do próprio processo produtivo, e revelar as anomalias prejudiciais ao bom desempenho do produto. Com esse propósito, aliado ao fato de ser um ensaio não destrutivo, a Tomografia é apontada por MASCHIO et al [ 66 ] como uma técnica de ensaio que vem ocupando cada vez mais espaço nas diversas áreas de aplicações tecnológicas. BANSAL e ISLAN [ 67 ] descrevem a técnica como originalmente desenvolvida para aplicações na área de medicina, por permitir a obtenção de maneira rápida, de informações detalhadas do interior de objetos; e que posteriormente extrapolou a medicina para tornar-se uma técnica versátil de análise não destrutiva, obtendo-se os dados em forma digital, com conseqüente tratamento e interpretação mais detalhada e completa, pela aplicação de softwares de processamento de imagem.

A visualização interna permite avaliar a presença de defeitos de diferentes naturezas tais como: inclusões, trincas, segregações de fases, etc. O mérito está em se poder escolher qualquer plano do objeto, obtendo-se uma imagem individual deste; o que não é possível pela técnica radiográfica convencional, onde se obtém uma projeção do objeto como um todo, por meio da passagem de raios - X através do material e posterior incidência num filme fotográfico. A projeção em um único plano limita a análise uma vez que ocorre a superposição de toda a

estrutura do objeto , como uma sombra . Outras técnicas incluindo o ultrassom não são eficientes quando o objetivo é localizar a posição de defeitos .

BATHIAS et all [ 68 , 69 ] referenciam os materiais avançados , principalmente os compósitos como projetados para determinadas aplicações ; entretanto, devido à sua natureza não homogênea apresentam problemas de manufatura que resultam em defeitos peculiares , situados internamente e de modo não identificável . Dentre esses defeitos incluem-se a segregação de fases ou distribuição não homogênea das mesmas , ocos , vazios , etc . Portanto uma avaliação não destrutiva capaz de contribuir para o aperfeiçoamento do processo é de fundamental importância .

Os materiais em estudo , as espumas de PMMA , são na realidade projetadas como meio poroso intercomunicante , para atuarem como sistemas filtrantes com porosidade e permeabilidade homogênea . Entretanto no processamento podem ocorrer a presença de bolhas , causadas pela formação de gases durante a polimerização ( apresentam tamanho muito superiores aos poros ) . Essas bolhas além de apresentar um grande volume , deteriorando as propriedades mecânicas , podem estar conectadas aos poros e localizadamente apresentarem permeabilidade diversa da prevista e das demais partes . As espumas de PMMA , apresentam relativamente baixa densidade , e a utilização da tomografia de uso médico fornece imagem com boa resolução e isenta de “ artefatos ” ( anomalias inerentes ao processo de reconstrução de imagem ) . Outra vantagem é que permite analisar componentes com complexidade geométrica . O objetivo específico da utilização da Tomografia é obter-se uma análise qualitativa de diversas amostras , investigando a presença de bolhas , e redefinindo etapas do processo que interfiram diretamente sobre a presença desses defeitos .

#### 4.3.1 - Princípios Básicos

BERTIN e BURSHONG [ 70 , 71 ] descrevem a técnica de tomografia computadorizada baseando-se nos princípios de atenuação de raios- X , quando os mesmos atravessam um material . A atenuação é devida a dois fatores de interação : absorção e espalhamento . A absorção fotoelétrica é dependente da densidade de elétrons ou do número atômico efetivo do material e é o fenômeno predominante , quando a energia do feixe é menor do que 100 keV . O espalhamento de Compton é fortemente dependente da densidade do material e é predominante para níveis de energia acima de 100 keV . Portanto o coeficiente de atenuação é uma função da densidade e do número atômico efetivo do material e do nível de energia do feixe .

Nesta técnica a imagem digital obtida é composta por uma matriz de  $z$  linhas por  $y$  colunas. Cada elemento da matriz ( pixel ) contém uma atribuição numérica chamada CT em unidades Hounsfield , que representa a atenuação média sofrida pelo feixe de raios - X em cada elemento de volume ( voxel ) do material . A imagem é portanto , um mapeamento do coeficiente de atenuação do objeto , ponto a ponto , na seção escolhida . Hounsfield ( pioneiro no desenvolvimento da tomografia ) associou o valor -1.000 para o ar , 0 para a água , e +1.000 para ossos . Os tomógrafos médicos medem a atenuação dos raios - X , em unidades Hounsfield , e a relação entre o coeficiente de atenuação do material e o valor do coeficiente tomográfico medido ; portanto proporcionais à densidade em massa e à densidade de eletrons do material . Em termos de nível de cinza , os tons escuros na imagem correspondem aos CTs baixos e assim representam regiões de baixa densidade .

O carater qualitativo e quantitativo da tomografia computadorizada fez com que seu campo de aplicação atingisse diversas outras áreas listadas por COSHELL et all [ 72 ] , e DUNSMUIR [ 73 ] ; principalmente no âmbito da caracterização de materiais .

#### 4.4 - Propriedades dos Meios Porosos

Os meios porosos podem ser caracterizados por propriedades como : Porosidade , Tamanho Médio de Poros , Distribuição de Tamanho de Poros , Permeabilidade , Tortuosidade , etc .

##### 4.4.1 - Porosidade

Segundo AMIX et all [ 72 ] inúmeros métodos podem ser aplicados para a medição de porosidade dos materiais ; a escolha do mais apropriado deve levar em consideração se o volume de vazios da amostra restringe-se ao volume entre os grãos , ou se existe uma porosidade intragranular significativa .

O deslocamento de um fluido no interior de uma amostra , mensurado volumetricamente ou gravimetricamente permite a determinação da quantidade de vazios . No deslocamento do fluido , quando se utiliza um líquido , deve-se levar em consideração efeitos da tensão superficial , viscosidade do líquido e molhabilidade do material . Normalmente utiliza-se a intrusão e extrusão de mercúrio sob pressão , com relativo sucesso na determinação da Porosidade Total , do Tamanho Médio de Poros e da Distribuição de Tamanhos .

Precavendo-se dos inconvenientes da utilização de líquidos para a determinação da porosidade , outra técnica pode ser empregada . Trata-se da técnica de expansão de gases que permite a obtenção de resultados bastante reprodutíveis , onde normalmente o Hélio , a uma determinada pressão , volume e temperatura é liberado para uma câmara hermética , com volume conhecido e contendo a amostra . Pela variação da pressão , quando o gás é liberado para

a câmara contendo a amostra , e conhecendo-se o volume da amostra , pode-se calcular o volume dos poros .

#### 4.4.2 - Permeabilidade

A permeabilidade é a capacidade dos meios porosos em transmitir fluidos , ou seja é a medida da condutividade de um fluido através do material . Pode ser expressa em unidades de comprimento x comprimento , ou ainda utilizando-se a unidade Darcy ( referente a um dos precursores deste ensaio ) cuja definição apresenta maior significado físico : “ Um meio poroso apresenta uma permeabilidade de 01 Darcy , quando um fluido monofásico , com viscosidade de 01 centipoise , preenche completamente os vazios da amostra , sob condições de escoamento viscoso a uma taxa de 01 centímetro cúbico , por segundo , por centímetro quadrado da seção transversal da amostra , a uma pressão ou equivalente ao gradiente hidráulico de uma atmosfera”. Condições de “ escoamento viscoso ” , especificam que o fluido esco a uma taxa diretamente proporcional à pressão ou gradiente hidráulico aplicado . Esta definição implica no cuidado em certificar-se que a amostra encontra-se 100 % saturada com o fluido , antes de iniciar-se as medidas de permeabilidade , e que a pressão máxima estabelecida para o ensaio deve permitir um escoamento laminar do fluxo .

$$K = \frac{Q\mu}{A} \frac{L}{dP} \quad \text{eq. 4.2}$$

A eq. 4.2 é a equação de Darcy para permeabilidade , onde :  $Q$  é a vazão do fluxo (  $\text{cm}^3/\text{s}$  ),  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( mPas ) ,  $L$  é o comprimento da amostra ( cm ) ,  $A$  a seção transversal da amostra perpendicular ao fluxo (  $\text{cm}^2$  ) ,  $dP$  é o gradiente de pressão ao longo de  $L$  .

Utilizando-se um fluido gasoso e assegurando-se que sua expansão é isotérmica, a diferença de pressão em função do tempo na câmara de pressão, pode ser convertido em volume em função do tempo; e conhecendo-se as dimensões da amostra, o gradiente de pressão e a taxa de escoamento (volume / tempo) pode ser determinada a permeabilidade.

#### 4.4.3 - Tortuosidade

O parâmetro tortuosidade representa um fator geométrico dos poros, designados por comparações referentes a diferentes rochas (expressa por números adimensionais). Neste estudo, trata-se de uma comparação específica entre as amostras de diferentes espumas de PMMA; que por seu caráter essencialmente isolante, se saturadas com soluções salinas com resistividade conhecida, ao serem submetidas a uma diferença de potencial elétrico, irão acusar uma resistividade característica do efeito da geometria dos poros. Este foi o conceito utilizado no método de avaliação da Tortuosidade dos poros. O fator de formação dado por AMIX et al [ 74 ] em termos de propriedades elétricas, representa uma relação entre a resistividade da amostra ( $\Omega a$ ) e a resistividade da solução salina ( $\Omega w$ ). As amostras saturadas com uma solução salina com resistividade conhecida, sob uma determinada diferença de potencial elétrico apresentam uma resistência elétrica característica, que em função das dimensões de área da seção transversal e comprimento das amostras podem ser convertidas na resistividade das mesmas. AMIX et al [ 74 ] também apresentam as seguintes relações:

$$i) T = F.n \quad \text{eq. 4.3}$$

$$ii) F = n^{-m} \quad \text{eq. 4.4 ;}$$

onde F é o fator de formação medido pela relação de resistividade ( $\Omega a / \Omega w$ ), m varia de 1,8 a 2,0. Assumindo-se  $m = 2$  e utilizando-se as relações acima, obtem-se uma nova relação que pode ser verificada para validar os resultados obtidos. Ela relaciona a Tortuosidade ( T ) com a Porosidade ( n ) da seguinte maneira,  $T . n = 1$ .

## Capítulo 5

### Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada toda a metodologia utilizada , e está subdividido em três partes fundamentais : a obtenção de resina acrílica sólida , com a respectiva caracterização fisicoquímica , comparativamente a outras duas resinas ; a obtenção de espumas rígidas de Polimetilmetacrilato , a partir de três diferentes resinas sólidas , a respectiva caracterização quanto as propriedades mecânicas e a dos meios porosos , e as interrelações com os diferentes teores de monômeros ; a simulação do processo de colagem de barbotina sob pressão , utilizando-se de espumas das séries A , B , C e uma barbotina típica de louça sanitária .

#### 5.1 - Obtenção de Resina Acrílica Sólida ( em pó )

A técnica utilizada é a da polimerização em emulsão , que permite fundamentalmente o controle do tamanho das partículas de resina , por meio do controle das gotículas da emulsão ; a técnica permite também a obtenção de resinas com alto peso molecular , fatores importantes para a fabricação de moldes , e que podem ser complementados com outros estratégicos como ; a nacionalização de matéria prima , qualidade e custos .

Inicialmente preparou-se a emulsão ( EMU ) , com a seguinte composição :

Tabela 5.1 - Composição da Emulsão .

<i>% do componente</i>	<i>descrição do componente</i>
56,5	água destilada e deionizada
38,0	Polietileno Glicol ( grau técnico )
5,0	Nonilfenoletoxilado ( grau técnico )
0,5	Ácido Lático concentrado ( grau técnico)

Os materiais após terem sido pesados nas devidas proporções , e na quantidade total de 10 kg , foram misturados em agitador com haste tipo hélice de navio e rotação variável , a 1500 rpm , durante 10 minutos em temperatura ambiente de 25 ° C . Obteve-se um líquido de coloração creme leitosa , cuja opacidade se deve a presença de microbolhas não perceptíveis a olho nu .

Os aspectos mais importantes na composição desta mistura devem ser enfatizados como :

- i) a “fase óleo” foi obtida com um polímero de baixo peso molecular ( o Polietileno Glicol ) ;
- ii) o Nonilfenoletoxilado foi utilizado como agente tensoativo em uma quantidade superior ao que normalmente se recomenda ;
- iii) como agente antiespumante adotou-se o Ácido Lático concentrado .

À emulsão foi adicionado o percentual em peso de 25 % de monômero de Metilmetacrilato estabilizado com Hidroquinona e ativado com 2 % em peso de Peróxido de Benzoila e 1 % em peso de Dimetilnilina ( os dois últimos em relação ao total de monômero ) ; permanecendo sob

agitação constante de 20 rpm por um curto intervalo de tempo . Após esse período a suspensão foi mantida em repouso por 72 horas . Por precaução quanto à interferência da luz e da temperatura , realizou-se esta etapa em ambiente climatizado a 25 °C e recipiente opaco .

Após o período de tempo descrito acima , acrescentou-se à emulsão um volume de água destilada 20 vezes maior que o da emulsão , e manteve-se em repouso por 48 horas propiciando a decantação das partículas de resina ; o líquido sobrenadante foi descartado e o material sólido lavado diversas vezes em água morna destilada , e posteriormente com Alcool Etilico a 99 % , e finalmente retido em papel de filtro .

A resina após secagem a 60° C por 48 horas , foi submetida à caracterização e utilização na produção de espumas da série C , comparativamente a outras duas resinas ; a Plexidon MW ( importada , Rhöm ) e a Proquigel SL-20 ( nacional , Cia de Polímeros da Bahia ) .

### 5.1.1 - Identificação das Fases Presentes

Utilizou-se a técnica de Espectometria no Infravermelho , com Transformada de Fourier (FTIR) , Nicolet , Magna 550 e Espectometria de Ressonância Magnética Nuclear ( NMR ) , Unity-Plus , 400 Mhz , Varian ; do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais , UFSCar / UNESP - São Carlos - SP .

A Espectometria no Infravermelho propicia informações de absorção de radiação infravermelha para alguns grupos funcionais que absorvam nessa região , fornecendo o tipo de composto orgânico . A técnica de Ressonância Magnética Nuclear fundamenta-se na absorção seletiva de radiação eletromagnética , na faixa de rádio-frequência , em amostras sob o efeito de um campo magnético . Somente são sensíveis à técnica aquelas moléculas que apresentam

isótopos com spin nuclear diferente de zero , formando um “ momento nuclear ”, que revela a vizinhança do núcleo em estudo ; por exemplo indica a posição de hidrogênios nas moléculas dos compostos analisados , auxiliando na determinação da estrutura . Para análise de amostras das três resinas em estudo , foram obtidos filmes por dissolução das mesmas em Clorofórmio .

### 5.1.2 - Determinação do Peso Molecular

A técnica utilizada foi a Cromatografia de Permeação em Gel ( GPC ) , Waters Milipore GPC 150 CV , do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais , UFSCar/UNESP São Carlos - SP ; que por diferença de índice de refração e viscometria permite a separação das moléculas em solução , baseada na diferença de volume hidrodinâmico , determinando-se assim o Peso Molecular Médio ( PM ) e a Distribuição do Peso Molecular ( DPM ) .

A polimerização não é um processo homogêneo e o PM de um polímero exibe uma distribuição Gaussiana de tamanhos de cadeia . Até mesmo após a transformação , um polímero pode sofrer alterações no PM e na DPM , o que pode indicar falhas de processamento , com conseqüências sérias em suas propriedades .

A metodologia utilizada foi a construção de uma curva de calibração segundo os padrões do Polietileno monodisperso tipo “ narrow standard ” , em três colunas de Estireno Divinilbenzeno , Ultra Styragel 1.000 , 10.000 e 100.000 Å<sup>o</sup> , de dimensões 7,8 x 300,0 mm. . O solvente utilizado foi o Tetrahidrofurano à temperatura ambiente , numa vazão de 1,0 ml/min , volume de injeção de 100 µl ; corrida de 40 min. , temperatura de colunas de 30° C , e temperatura do forno de índice de refração de 35° C . Os detectores utilizados foram : índice de refração 410 e Photodyodearray PDA 996 , ambos Waters . A determinação do PM foi realizada por meio do software Millenium 2010 , que realizou a integração dos picos e a quantificação do PM com base na curva de calibração previamente construída .

### 5.1.3 - Distribuição Granulométrica

Cada resina foi dispersa previamente em água, na proporção de 100 g de resina em 1000 g de água e submetida à análise de Sieve em peneiras USS Tyler 50, 80, 100, 170, 200, e 325; sob fluxo de água corrente. Posteriormente determinou-se o material seco a 60° C por 24 horas, retido em cada uma das peneiras, e por diferença o mais fino que 45 µm (USS Tyler 325).

### 5.1.4 - Reatividade com o Monômero

Desenvolveu-se um método empírico para avaliação reatividade da resina sólida com o monômero do Metilmetacrilato, fator importante para previsão dos tempos de reação. O método consistiu em adicionar pequenas quantidades de resina sólida (5 g) em intervalos regulares de tempo, a cada 2 min., em uma quantidade fixa de 100 g de monômero, e observou-se macroscopicamente a partir de que adição ocorreu a formação de duas fases distintas, ou seja a resina sólida não reage mais com o monômero. Com a soma das adições determinou-se que percentual de resina sólida reagiu com o monômero.

## 5.2 - Obtenção de Espumas Rígidas de Polimetilmetacrilato

Os primeiros ensaios realizados visando a obtenção de espumas rígidas de PMMA, basearam-se em uma técnica inédita, que é a utilização do monômero do Metilmetacrilato como elemento de união de partículas sólidas de resina de PMMA, envoltos e direcionados por gotículas de uma emulsão estável.

O método de obtenção de artigos poliméricos porosos , com poros intercomunicantes , como no caso do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular ( UHMWPE ) , consiste na união de partículas do material por meio de compactação à quente . Algumas restrições a este método encontram-se na impossibilidade de obtenção de geometrias complexas ; necessidade de controles precisos de temperatura , tempo e pressão ; dificuldade de obtenção de produtos homogêneos quanto à porosidade e permeabilidade . Por outro lado , pela adição pura e simples do monômero ativado às partículas sólidas da resina , o mesmo enquanto procede a reação de polimerização , escoava para regiões inferiores do corpo de prova pela ação da força da gravidade , provocando também a presença de regiões completamente distintas quanto a porosidade e permeabilidade , descritas como :

- i) uma região de porosidade e permeabilidade praticamente nula , devido à alta concentração de monômero segregado para a região mais baixa ;
- ii) uma região de porosidade e permeabilidade variável , resultante da união das partículas sólidas da resina e o parcial preenchimento de seus interstícios pelo polímero novo ( resultante da polimerização do monômero ) ;
- iii) uma região composta de partículas sólidas da resina , praticamente sem união entre si , devido à fuga do monômero para as regiões inferiores do produto .

Para se resolver os problemas anteriormente descritos , desenvolveu-se a presente técnica , que consistiu em unir as partículas de resina sólida por meio da polimerização em emulsão do monômero do Metilmetacrilato ; onde as gotículas da emulsão além de transportar o monômero , posicionam-se nos interstícios entre as partículas , promovendo a união das mesmas e o preenchimento parcial dos interstícios de maneira uniforme , obtendo-se produtos homogêneos de diversos tamanhos e geometrias , uma vez que a emulsão evita a segregação do monômero . Evidentemente esta técnica restringe-se àqueles polímeros , cujos monômeros podem ser facilmente manuseados , e que a reação de polimerização possa ocorrer em meio aquoso , como no caso em questão .

### 5.2.1 - Adequação do Processo em Função das Análises Tomográficas

Nesta etapa já era evidente que a utilização de um percentual de resina sólida na composição, somente unidas pela reação do monômero; e que a utilização da polimerização via emulsão, seriam dois motivos suficientes para que a energia liberada durante a reação de polimerização, não elevasse a temperatura a ponto de provocar degradação das propriedades do polímero e deformações ou empenamento nos moldes. No entanto observou-se em regiões do molde, onde havia sido instalada uma tubulação de cobre, que ocorrera a formação de uma grande “bolha” (com aproximadamente 10 cm de diâmetro), deteriorando as propriedades mecânicas do referido. Constatou-se também a presença interna de inúmeras bolhas de menor tamanho, mas que sem dúvida muito superiores ao tamanho dos poros, provavelmente formadas pela gaseificação de algum componente da mistura. Definiu-se então por um ajuste final do processo, controlando-se a curva de temperatura de reação e examinando-se os produtos obtidos via Tomografia Computadorizada, em tomógrafo de uso médico visando a detecção de bolhas internas.

Utilizou-se um tomógrafo de 4ª geração, Toshiba, da ICON - Diagnósticos Médicos por Imagem, Hospital São Vicente de Paula, Jundiaí, SP; para análise de amostras de espuma rígida porosa. Observando-se a presença de bolhas internas, alterou-se o procedimento, substituindo na emulsão 50% da água por gelo. Um novo perfil de temperatura foi levantado, e após a análise tomográfica das novas amostras e da não detecção de bolhas internas, adotou-se este procedimento para a produção das demais amostras.

### 5.2.2 - Obtenção de Amostras

Uma vez que a técnica consiste em gotículas de emulsão, carregando o monômero ativado, alojarem-se nos interstícios entre partículas sólidas do mesmo material, e com o

decorrer da polimerização , obter-se a ligação entre partículas e o preenchimento parcial dos interstícios ; previu-se inicialmente variação das propriedades mecânicas e dos meios porosos , para diferentes teores de monômero , e diferentes interstícios entre partículas provenientes do diferente empacotamento de partículas das resinas com distribuições granulométricas distintas .

Objetivando primordialmente investigar as hipóteses levantadas , projetou-se o experimento utilizando diferentes teores de monômero e três resinas sólidas : Proquigel SL-20 ( na série A ) ; Plexidon MW-332 ( série B ) e a Resina Experimental ( série C ) .

Inicialmente procedeu-se separadamente a mistura de cada uma das resinas com a emulsão previamente preparada conforme descrita no item 5.1 , nas proporções apresentadas na Tab. 5.2 .

Tabela 5.2 - Composição das Misturas de Resina Sólida com Emulsão .

Material ( % )	Mistura A	Mistura B	Mistura C
Proquigel SL-20	64,50	-----	-----
Plexidon MW	-----	64,50	-----
Resina Obtida Experimental/e	-----	-----	64,50
Emulsão	35,50	35,50	35,50

A partir das misturas ; A , B e C preparou-se corpos de provas ( cinco cilindros e cinco discos em cada série e para cada teor de monômero ) , adicionando-se o monômero Metilmetacrilato , estabilizado com Hidroquinona e ativado com 2% em peso de Peróxido de Benzoila e 1% em peso do Metilanilina . Utilizou-se um agitador com haste tipo hélice de navio, 400 rpm , à temperatura ambiente de 25° C e temperatura das misturas de no máximo 12 °C .

Tabela 5.3 - Composição das Espumas de PMMA em Função do Teor de Monômero .

SÉRIE A			SÉRIE B			SÉRIE C		
C.P.	% Mist.	% Mon.	C.P.	% Mist.	% Mon.	C.P.	% Mist.	% Mon.
A1	72,0	28,0	B1	72,0	28,0	C1	72,0	28,0
A2	73,0	27,0	B2	73,0	27,0	C2	73,0	27,0
A3	74,0	26,0	B3	74,0	26,0	C3	74,0	26,0
A4	75,0	25,0	B4	75,0	25,0	C4	75,0	25,0
A5	76,0	24,0	B5	76,0	24,0	C5	76,0	24,0
A6	77,0	23,0	B6	77,0	23,0	C6	77,0	23,0
A7	78,0	22,0	B7	78,0	22,0	C7	78,0	22,0
A8	79,0	21,0	B8	79,0	21,0	C8	79,0	21,0
A9	80,0	20,0	B9	80,0	20,0	C9	80,0	20,0
A10	81,0	19,0	B10	81,0	19,0	C10	81,0	19,0
A11	82,0	18,0	B11	82,0	18,0	C11	82,0	18,0
A12	83,0	17,0	B12	83,0	17,0	C12	83,0	17,0

Após a mistura , o material foi vertido nos moldes , previamente untados com desmoldante à base de silicone , com as dimensões :  $L = 55\text{mm}$  e  $\phi = 28\text{ mm}$  para os cilindros e ,  $L = 60\text{ mm}$  e  $\phi = 10\text{ mm}$  para os discos . Decorridas 12 horas após a confecção das amostras , as mesmas foram destacadas , identificadas e submersas em água a  $45^{\circ}\text{C}$  por 48 horas , posteriormente foram lavadas com água em contra-fluxo , utilizando-se de uma bomba d'água com 6 bar de pressão . Após secas as amostras a  $60^{\circ}\text{C}$ . por 24 horas , os corpos de prova cilíndricos foram usinados para obtenção de corpos de prova com dimensões  $L = 50\text{ mm}$  e  $\phi = 24\text{ mm}$  . A Tabela 5.3 apresenta as composições das séries A , B e C .

### 5.2.3 - Medidas de Porosidade

Com o Gas Porosimeter Helium Core Lab. , Departamento de Engenharia do Petróleo , Faculdade de Engenharia Mecânica , UNICAMP , Campinas , SP ; determinou-se a densidade e a porosidade de três corpos de prova de cada composição e série . Com o intuito de comparar os valores de porosidade obtidos pela técnica de expansão de gases com as obtidas por intrusão / extrusão de mercúrio , ao mesmo tempo que determinar o tamanho médio de poros , utilizou-se o Porosizer 9320 Micromeritics , do Centro de Caracterização de Materiais , UFSCar/UNESP, São Carlos , SP , de amostras das composições : A1 , A6 , A9 , A12 , B1 , B6 , B9 , B12 , C1 , C6 , C9 e C12 . Em ambos os casos a porosidade avaliada refere-se à relação entre os vazios intergranulares e o volume total da amostra .

### 5.2.4 - Medidas de Permeabilidade

Com o Gas Permeameter Core Lab , Departamento de Engenharia do Petróleo , Faculdade de Engenharia Mecânica , UNICAMP , Campinas , SP ; determinou-se a permeabilidade a um fluxo gasoso , de três corpos de prova de cada composição e série .

### 5.2.5 - Avaliação da Tortuosidade

Utilizou-se para medida da resistividade o dispositivo de amostras Corexport , do Departamento de Engenharia do Petróleo , Faculdade de Engenharia Mecânica , UNICAMP , Campinas , SP , aliado a uma fonte de 1,0 V , 60 Hz . Foi utilizada uma solução salina de Cloreto de Sódio a 30.000 ppm , com resistividade  $\Omega_w = 0,16 \text{ Ohm.m}$  . Com as medições das resistências elétricas , as dimensões de comprimento e área da seção transversal de cada uma das

três amostras de cada composição e série determinou-se para cada amostra a respectiva resistividade ( $\Omega a$ ), o fator de formação ( $F$ ) e a Tortuosidade ( $T$ ).

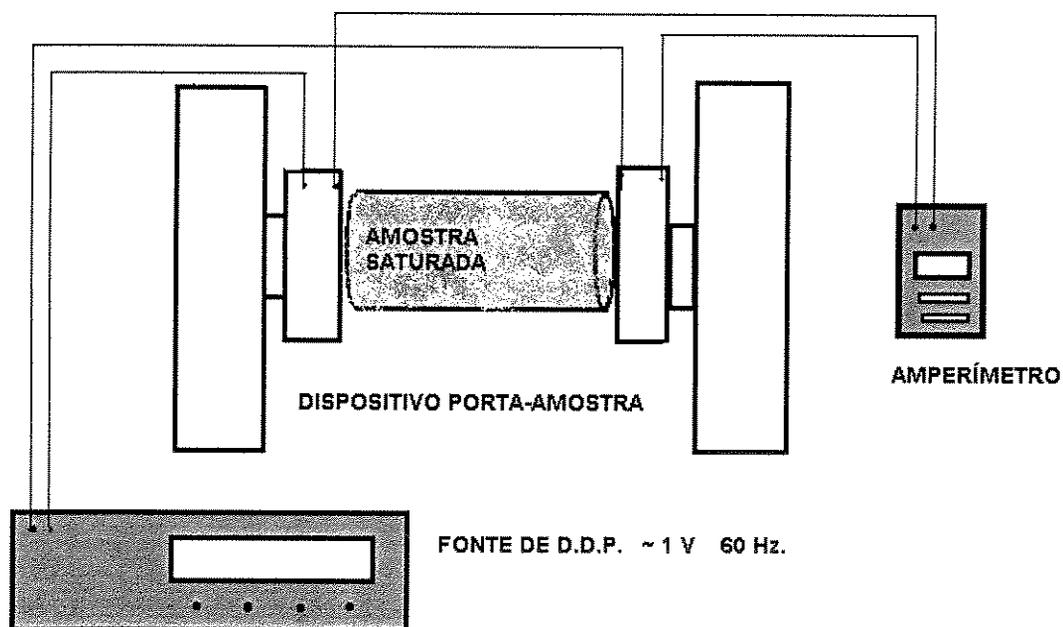


FIGURA 5.1 - Dispositivo para Medição da Resistividade Elétrica de Amostras de Espumas de PMMA .

### 5.2.6 - Isotropia Mecânica e Dureza Superficial

As diferentes amostras de cada composição e série foram analisadas quanto à isotropia mecânica por meio de medição da dureza superficial em diferentes regiões da amostra (longitudinal e transversal) designadas por M1, M2 e M3 conforme esquema da Fig. 5.2.

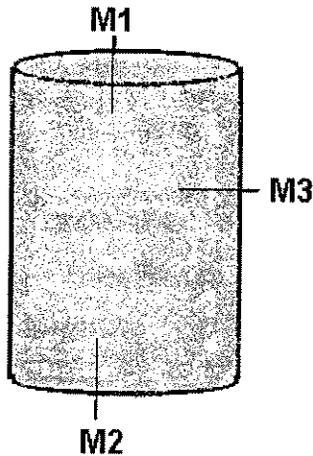


FIGURA 5.2 - Áreas M1 , M2 , M3 , para Avaliação da Isotropia Mecânica ( Dureza Superficial ) .

Utilizou-se de um medidor de dureza Zorn Stendall D.O.R. , portátil da Plastimolde , Jundiaí , SP ; com escala para dureza Shore A com o qual avaliou-se a isotropia mecânica das espumas , bem como a interdependência entre a dureza superficial e a composição .

### 5.2.7 - Módulo de Elasticidade e Deformação

Três corpos de prova de cada composição e série foram ensaiados quanto à compressão mecânica em equipamento MTS Test Star II , do Departamento de Engenharia de Materiais , Faculdade de Engenharia Mecânica , UNICAMP , Campinas , SP ; em condições de temperatura ambiente climatizada a 25° C , dimensões aproximadas de  $L= 50\text{mm}$  ,  $\phi = 24 \text{ mm}$  e velocidade de aplicação de carga de 50 N / s conforme condições previstas na Standard Test Method for

Compressive Properties of Rigid Plastics - ANSI/ASTM D695-77 [ 51 ].

Após ensaio dos primeiros corpos de prova até o colapso , identificando-se o perfil da curva Tensão / Deformação para composições com valores extremos de porosidade ( os mais altos e os mais baixos ) , os demais foram ensaiados até o início da região de deformação plástica, determinando-se então o Módulo de Elasticidade e a Deformação Elástica .

### 5.2.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Já de posse dos primeiros resultados de avaliação das propriedades mecânicas e a dos meios porosos , para as diversas amostras de espumas obtidas , iniciou-se a análise destes resultados postulando-se as primeiras hipóteses . Nesse momento tornou-se de vital importância a análise visual microscópica das células das espumas , ao menos de algumas composições , para o melhor entendimento dos resultados obtidos . Inicialmente pelos tamanhos de poros encontrados pelo método de intrusão/extrusão de mercúrio , acreditou-se que a microscopia ótica fosse suficiente para tal investigação . Posteriormente optou -se pela microscopia eletrônica de varredura em equipamento Jeol 840 JXA , do Departamento de Engenharia de Materiais , Faculdade de Engenharia Mecânica , UNICAMP , Campinas , SP ; em amostras com deposição de ouro coloidal para promover a condutividade elétrica necessária , e obtendo-se com maior nitidez fotos representativas das amostras ensaiadas .

### 5.3 - Simulação do Processo de Colagem de Barbotina

Inicialmente construiu-se o aparato ilustrado na Fig. 5.3 , adequado para ensaios de simulação de colagem de barbotina sob pressão , em diferentes condições de temperatura e pressão de barbotina , e diferentes corpos de provas de espumas de PMMA previamente caracterizados .

Elegeram-se as composições A1 , A6 , A9 , A12 , B1 , B6 , B9 , B12 , C1 , C6 , C9 , C12 , que foram submetidas a 100 ciclos sucessivos de 6 min à pressão de 12 bar e temperatura de barbotina de 25 °C com o objetivo de eleger uma das espumas para a produção de moldes . O objetivo consistiu em avaliar qualitativamente a “ torta ” obtida a cada ciclo , mas fundamentalmente a reprodutibilidade dos resultados em função do uso , identificando problemas de entupimento dos poros , destacamento ruim da “ torta ”, redução da velocidade de formação de parede com o decorrer dos ensaios .

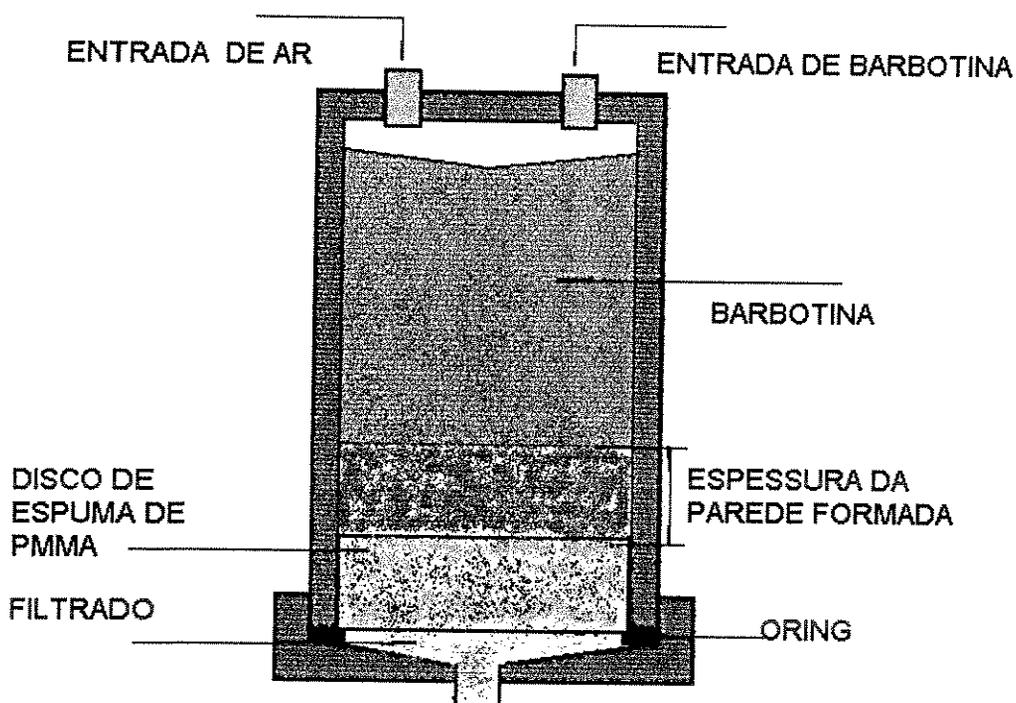


FIGURA 5.3 - Dispositivo para Simulação dos Testes de Colagem de Barbotina sob Pressão .

Detectando-se visualmente diferentes graus de impregnação de barbotina nas amostras de espumas , algumas já nos primeiros ciclos , procedeu-se uma análise quantitativa da impregnação , por meio da análise de perda ao fogo a 1000 °C , em mufla Ecil , da Tavares Pinheiro Industrial Ltda , Jundiaí , SP ; tomando-se como referência uma amostra de cada

composição não ensaiada na simulação do processo de colagem de barbotina sob pressão ( 0% de impregnação ) . Os ensaios de perda ao fogo foram realizados a cada 10 ciclos de simulação de colagem .

### 5.3.1 - Caracterização da Barbotina Utilizada

Uma composição de barbotina para a produção de louça sanitária , utilizando-se matérias primas comuns às indústrias de sanitários da região de Jundiaí , SP , foi preparada em moinho de bolas , com adição do defloculante Silicato de Sódio ( 0,87 % ) , com peso específico de 1.810 g/l e resíduo de 2% retido em peneira USS Tyler 325 .

Amostras de barbotina foram submetidas à caracterização química por Espectometria de Emissão por Plasma , ICP Atom Scan 25 - Termo Jarrel Ash , caracterização mineralógica por Difração de Raios-X , Siemens D 5.000 , e distribuição granulométrica de partículas por Atenuação de Raios-X , MicroScan II Quantachrome , todos do Centro de Caracterização de Materiais , UFSCar/UNESP , São Carlos , SP . A caracterização reológica foi realizada em viscosímetro Brookfield LVT analógico , Plastimolde , Jundiaí , SP , a 600 rpm em diferentes temperaturas .

### 5.3.2 - Ensaios de Colagem à Pressão Constante ( 12 bar )

Com o intuito de melhor compreender o efeito da temperatura da barbotina ( viscosidade do filtrado ) na cinética do processo de colagem sob pressão utilizou-se a composição B6 , na forma de disco com 1 cm de espessura e 6 cm de diâmetro , utilizado como filtro , retendo as partículas sólidas da barbotina e formando uma torta pelo empacotamento das mesmas . Tomou-

se o devido cuidado de utilizar um corpo de prova novo para cada ensaio , ou seja : um corpo de prova para cada temperatura da barbotina , e três tempos de colagem ( 4 , 6 e 8 min . ) ; portanto cada corpo de prova foi submetido a um total de 3 ciclos . As temperaturas foram eleitas considerando-se dois aspectos : temperaturas elevadas podem provocar a evaporação da água durante o ensaio e desta forma a concentração de sólidos não seria mantida constante ; da Tabela 5.4 observa-se também que em determinados intervalos de temperatura existe uma diferença considerável na viscosidade da água , e que portanto as temperaturas de 30 , 40 e 50 °C seriam apropriadas .

Tabela 5.4 - Viscosidade da Água em Função da Temperatura [ 74 ]

TEMPERATURA ( °C )	VISCOSIDADE ( cp )
0	1,79
10	1,31
20	1,00
30	0,801
40	0,656
50	0,549
60	0,469
70	0,406
80	0,357
90	0,313

Os resultados foram analisados em uma curva de espessura da torta em função da raiz quadrada do tempo de formação de parede . As espessuras da torta foram medidas a cada ensaio em diversas posições após : drenagem do excesso de barbotina ; 2 min de secagem no próprio dispositivo ; destacamento com ar comprimido a uma pressão de 3,5 bar em sentido contrário à torta ; e secas a 110 °C por 24 horas .

### 5.3.3 - Ensaio de Colagem à Temperatura Constante ( 40 °C )

A composição B6 foi utilizada para ensaio , em temperatura constante da barbotina de 40 ° C e pressões de 6 , 9 , 12 , e 15 bar , em três diferentes tempos de colagem ( 4 , 6 e 8 min. ) totalizando 4 ciclos para cada corpo de prova .

As medições de espessura da torta receberam igual tratamento do item anterior ; os resultados foram analisados por meio de uma curva de espessura da torta em função da raiz quadrada do tempo .

### 5.3.4 - Ensaio de Colagem à Pressão e Temperatura Constantes ( 12 bar , 40 °C )

O objetivo principal deste ensaio é analisar o efeito das diferentes composições de espumas de PMMA , com suas diferentes características de permeabilidade , e seu comportamento quanto ao ensaio de colagem de barbotina sob pressão . As composições eleitas foram a A6 , B6 e C6 . Cada amostra de cada composição foi submetida a três ciclos em três diferentes tempos de processo , ( 4 , 6 e 8 min. ) , com pressão constante de 12 bar e temperatura da barbotina de 40 °C . Os resultados foram obtidos e analisados de maneira idêntica aos dos itens anteriores , acrescentando-se porém as medições de umidade da torta para análise do efeito da permeabilidade e porosidade das espumas na permeabilidade e porosidade das tortas .

## Capítulo 6

### Resultados e Discussão

#### 6.1 - Caracterização da Resina Obtida Experimentalmente

O Polietileno Glicol utilizado como “ fase óleo ”, mostrou-se adequado para a preparação de emulsões com estabilidade macroscópica acima de 72 horas, garantindo um período de tempo, bem superior ao necessário para a completa polimerização do Metilmetacrilato. Evidentemente que além das características dos materiais, as respectivas quantidades empregadas garantem o sucesso da técnica. Exemplos representativos disto são: a quantidade de tensoativo utilizada (Nonilfenoletoxilado) bem superior às quantidades previstas em literatura; a utilização de um agente antiespumante para controlar o tamanho das gotículas da emulsão, o Ácido Lático além de evitar a formação de bolhas grandes ao redor da hélice do agitador e superfície do recipiente provavelmente também provoca o aumento do uso de tensoativos.

Ao se adicionar o monômero aditivado à emulsão, observa-se a redução abrupta da viscosidade da mistura. Uma vez que a viscosidade é um fator importante para a estabilidade de emulsões, estabeleceu-se empiricamente a relação de 25% de monômero e 75 % de emulsão,

mantendo-se elevada a viscosidade da mistura , mesmo sem ter sido realizado nenhum experimento comprovatório de sua importância no presente estudo .

Enfim , todos os cuidados e procedimentos descritos culminaram com a produção de uma resina sólida , com um excelente rendimento de reação ( 98,2 % ) .

### 6.1.1 - Identificação das Fases Presentes

A resina obtida experimentalmente e analisada por Espectrometria no Infravermelho acusou a presença predominante de Polimetilmetacrilato , com traços de Polietileno Glicol e Nonifenoletoxilado . Para as demais resinas testadas comparativamente , obteve-se o seguinte resultado : a resina Proquigel SL-20 indicou a presença de Polimetilmetacrilato e traços de uma substância não identificada , provavelmente algum ativador de reação ; e a resina Plexidon MW indicou somente a presença de um copolímero do Metilmetacrilato .

Para os objetivos em questão a presença de traços de Polietileno Glicol e Nonifenoletoxilado na resina experimental , não é relevante uma vez que os mesmos materiais são adicionados à mistura para a obtenção de espumas rígidas de PMMA ; e para outras aplicações de engenharia , poderia haver até alguma vantagem tecnológica , pois o Polietileno Glicol atua como plastificante , auxiliando processos de conformação como os de extrusão e injeção . No entanto para outras aplicações como o uso em dispositivos médicos ( cimento ortopédico , filtros , sistemas de liberação controlada de drogas , etc ) a etapa de lavagem e purificação deverá ser melhorada sensivelmente .

### 6.1.2 - Determinação do Peso Molecular

Na determinação do Peso Molecular por Cromatografia Líquida de Permeação em Gel , o peso molecular como indicativo do grau de polimerização deixa de fazer sentido na comparação entre os resultados obtidos para a resina Plexidon MW com as demais , por se tratar de um copolímero do Metilmetacrilato , mas de não identificação precisa ; apesar de o resultado ter sido praticamente dez vezes inferior ao da resina experimental . A situação é diversa se comparados os pesos moleculares da resina Proquigel SL-20 e da obtida experimentalmente ; a enorme diferença encontrada deve favorecer muito as propriedades mecânicas e dificultar o processamento para casos de extrusão , injeção e sopro . Os resultados também comprovam a eficiência da polimerização em emulsão , para a obtenção de polímeros com alto peso molecular.

Tabela 6.1 - Peso Molecular das Três Resinas em Estudo Obtidos por GPC .

RESINA	PESO MOLECULAR
OBTIDA EXPERIMENTALMENTE	2.517.440
PROQUIGEL SL - 20	351.650
PLEXIDON MW	241.560

No decorrer deste ainda poderão ser analisadas as propriedades mecânicas conferidas às resinas , em função da diferença de PM , no entanto os resultados restringir-se-ão a polímeros na forma expandida ( espumas ) .

### 6.1.3 - Distribuição Granulométrica

O resultado da Análise de Sieve das resinas , vem comprovar uma diferença entre as granulometrias já perceptível a olho nu , e que desde o início justificou a utilização de

diferentes resinas na produção de espumas rígidas de PMMA , para a investigação do efeito da granulometria nas propriedades mecânicas e dos meios porosos ( porosidade , permeabilidade , etc) . A distribuição granulométrica obtida para a resina experimental comprova a eficiência da agitação mecânica e dos componentes da emulsão , e do controle efetivo da reação de polimerização em emulsão , provocando o aparecimento de grandes quantidades de gotículas de tamanho pequeno , e estáveis até o final programado para a reação de polimerização . Aparentemente não se desenvolve nenhum dos fenômenos de : aglutinação , floculação ou sedimentação das gotículas .

Tabela 6.2 - Distribuição Granulométrica das Partículas das Resinas .

DIÂMETRO DE PARTÍCULAS ( $\mu\text{m}$ )	(%)RESINA EXPERIMENTAL	( %) PROQUIGEL SL-20	( %) PLEXIDON MW
$d > 300$	0,5	4,0	0,5
$200 < d < 300$	1,0	78,0	1,0
$150 < d < 200$	2,0	7,0	1,5
$90 < d < 150$	4,0	5,0	3,0
$74 < d < 90$	6,5	6,0	5,0
$45 < d < 74$	8,0	0,0	63,0
$d < 45$	78,0	0,0	26,0

#### 6.1.4 - Reatividade com o Monômero

Tabela 6.3 - Reatividade da Resina Sólida com o Monômero do Metilmetacrilato .

RESINA	( %) REAGIDA
EXPERIMENTAL	53,5
PROQUIGEL SL-20	13,0
PLEXIDON MW	47,4

O resultado desta análise empírica não traz à luz grandes revelações , ao contrário mostra-se bastante coerente com as informações já obtidas anteriormente , quanto à distribuição granumétrica , apontando a reatividade com o monômero como um caso clássico de reações de superfície . No entanto desperta a atenção para fatores como o tempo disponível para a mistura dos componentes , na etapa de fabricação de espumas . Enquanto a resina Proquigel SL-20 requer inicialmente 40 s de agitação para ser incorporada ao monômero , as outras duas são instantâneas . É plausível supor que na fabricação de espumas , utilizando-se a resina Proquigel SL-20 , o monômero ao ser adicionado à mistura seja adsorvido pelas gotículas da emulsão , com pouco tempo hábil para reagir com as partículas sólidas da resina , atuando então , apenas como um elemento de união entre partículas com o decorrer da reação de polimerização , e totalmente direcionado pelas gotículas da emulsão . No caso das outras duas é plausível supor , que antes do monômero ser adsorvido pelas gotículas da emulsão e iniciar a polimerização , parte do monômero que permanece disperso na fase aquosa , reaja parcialmente com as partículas sólidas da resina .

A obtenção da resina de PMMA pode ser descrita pela teoria de Haskins , onde a composição da emulsão e a agitação mecânica controlam o tamanho das gotículas que posteriormente se transformam em “ sítios ” para a polimerização do monômero . No entanto o tamanho das partículas da resina obtida , não parece muito superior ao das gotículas da emulsão, o que poderia ser explicado pela atuação em conjunto de dois fatores : o Polietileno Glicol forma realmente um filme resistente para conter o monômero ativado sem se romper , até algum estágio próximo ao final da reação de polimerização ; quando este filme se rompe , a quantidade de monômero existente na emulsão deve ser propositalmente muito pequena , provocando o término da reação e o crescimento das partículas .

## 6.2 - Obtenção de Espumas Rígidas de PMMA

Na obtenção das espumas , utilizando-se dos mesmos materiais constituintes da emulsão , foram adicionadas para cada série , grandes quantidades da respectiva resina de PMMA .

Pressupõe-se que quando o filme de Polietileno Glicol se rompe próximo ao término da reação de polimerização, as novas partículas de polímero em crescimento encontrem as partículas de PMMA previamente adicionadas, promovendo a união entre as mesmas. Provavelmente quanto maior a quantidade de monômero ativado for adicionado, maior também será o preenchimento dos interstícios entre as partículas pré-existentes e em consequência maior será a densidade das espumas.

### 6.2.1 - Tomografia Computadorizada e Ajuste do Processo

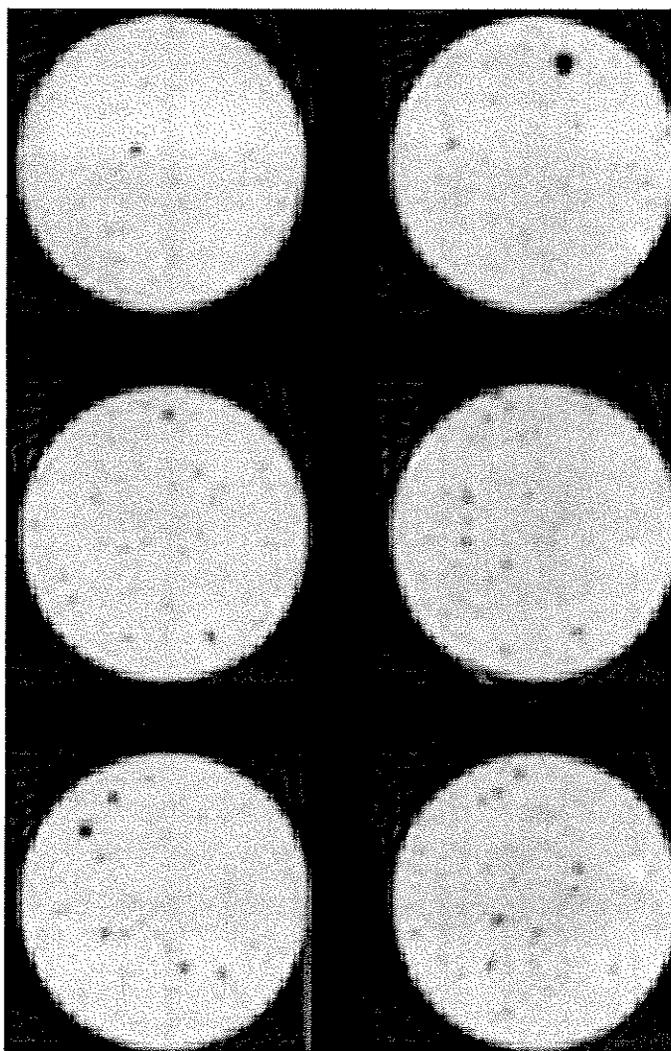


FIGURA 6.1 - Tomografia Computadorizada das Amostras Iniciais.

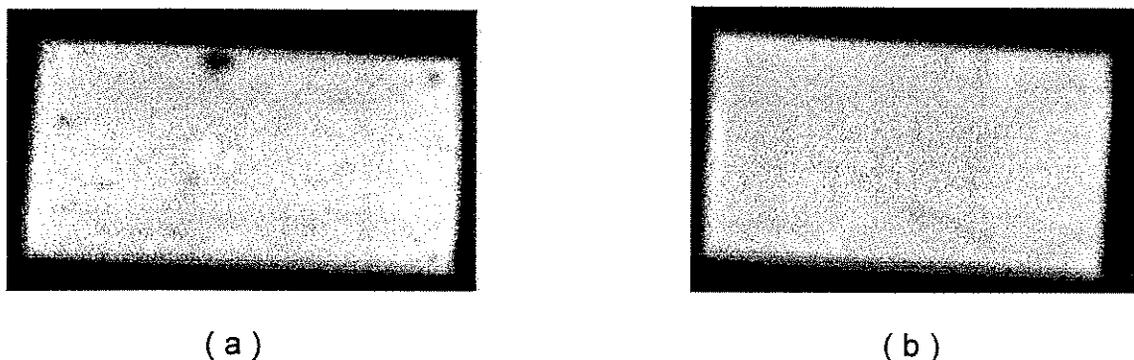


FIGURA 6.2 - Amostras de Tomografia Computadorizada : a ) Sem controle da Temperatura Inicial da Emulsão ; b ) Com Controle da Temperatura Inicial da Emulsão com Gelo Substituindo Parcialmente a Água .

#### CURVA TEMPERATURA vs TEMPO

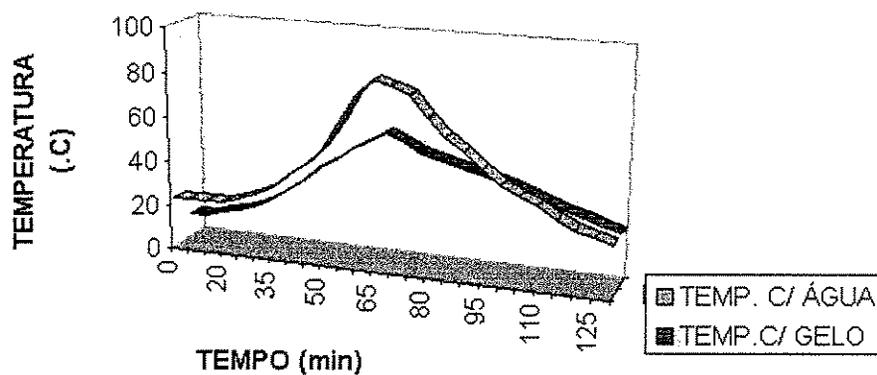


FIGURA 6.3 - Curva dos Perfis de Temperatura da Reação de Polimerização para Emulsão com Água e Emulsão com Gelo .

A adição de gelo substituindo igual parte de água na preparação da emulsão foi eficiente , e permitiu definir-se um novo parâmetro de controle para qualquer quantidade de espuma a ser

preparada . A temperatura de 12 °C , foi estabelecida como limite máximo de temperatura da mistura antes da adição do monômero aditivado , e garantindo assim a eliminação da ocorrência de bolhas .

A Fig. 6.3 mostra a evolução da temperatura de reação de polimerização com o decorrer do tempo , em regiões situadas no centro das amostras .

### 6.2.2 - Medidas de Porosidade

Os resultados mostrados a seguir referem-se à Porosidade e Tamanho de Poros obtidos pela técnica de Intrusão/Extrusão de Mercúrio ; Porosidade e Densidade obtidos pela técnica de Expansão de Gases .

Tabela 6.4 - Resultados de Porosidade , por Intrusão/Extrusão de Mercúrio , Valores Individuais, Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média .

AMOSTRAS	R1(%)	R2 (%)	R3(%)	RM(%)	DESV.	Desv. %
A1	21,9	23,1	22,3	22,4	0,6	2,7
A6	24,9	26,4	25,9	25,7	0,8	3,1
A9	30,5	32,3	31,7	31,5	0,9	2,8
A12	42,8	44,2	43,6	43,6	0,8	1,8
B1	19,7	20,4	20,7	20,3	0,5	2,5
B6	24,2	23,9	24,3	24,1	0,2	0,8
B9	26,5	26,9	25,9	26,4	0,5	1,9
B12	39,7	41,3	40,7	40,6	0,8	2,0
C1	15,9	16,7	16,5	16,4	0,4	2,4
C6	22,8	23,6	22,9	23,1	0,4	1,7
C9	25,4	24,6	25,7	25,2	0,6	2,4
C12	30,8	31,8	32,1	31,6	0,7	2,2

Os resultados de porosidade apresentados são bastante bons , no sentido de que o desvio padrão percentual entre 0,8% e 3,1 % são considerados baixos para este tipo de ensaio . Alia-se o fato de nenhum resultado ter sido descartado ou refeito , e principalmente mostram uma diferença significativa entre as características das espumas de PMMA em função do teor de monômero .

Tabela 6.5 - Resultados de Tamanho Médio de Poros , por Intrusão/Extrusão de Mercúrio, Resultados Individuais , Média , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média .

AMOSTRAS	R1( $\mu\text{m}$ )	R2( $\mu\text{m}$ )	R3( $\mu\text{m}$ )	RM( $\mu\text{m}$ )	DESV.	DESV. (%)
A1	102	88	98	96	7	7,3
A6	104	114	108	109	5	4,6
A9	126	110	128	121	8	6,6
A12	156	147	162	155	8	5,2
B1	61	59	67	62	4	6,4
B6	69	73	84	75	8	10,6
B9	91	79	81	84	6	7,1
B12	91	99	102	97	6	6,2
C1	32	42	36	37	5	13,5
C6	43	37	41	40	3	7,5
C9	52	47	43	47	4	8,5
C12	58	61	49	56	6	10,7

Quanto à determinação do diâmetro médio de poros , nota-se um desvio padrão percentual maior para os menores tamanhos . Provavelmente porque na técnica de intrusão/extrusão de mercúrio existem limitações do tipo : poros muito grandes são interpretados como superfícies ; o diâmetro dos poros é calculado assumindo-se que são formados por cilindros de diâmetro constante , o que não corresponde à realidade ; existe uma dificuldade natural de penetração do mercúrio em poros muito pequenos ( não consegue por exemplo medir poros internamente aos grãos ) .

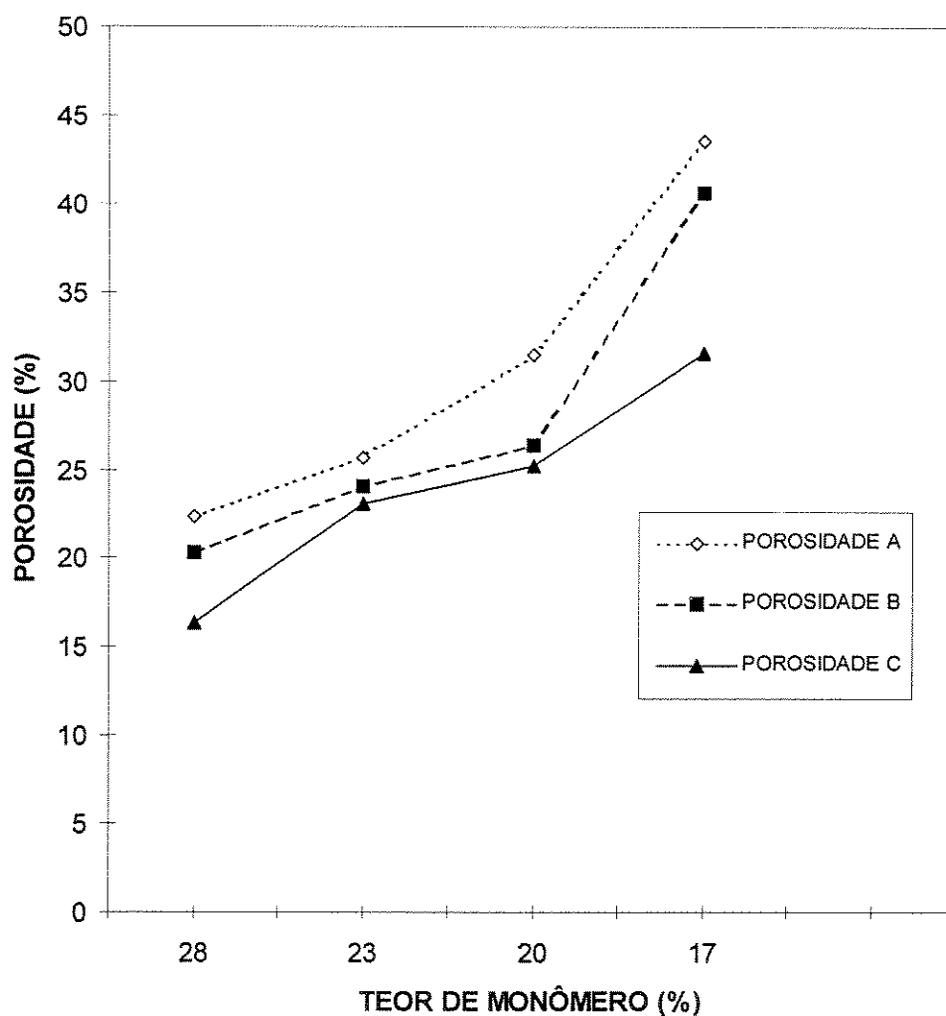


FIGURA 6.4 - Porosidade por Intrusão/Extrusão de Mercúrio , em Função do Teor de Monômero para Composições das Séries A , B e C .

A variação da porosidade em função do teor de monômero , Fig. 6.4 mostra claramente a relação entre ambos . No entanto o tamanho de poros apresenta uma relação mais evidente com a granulometria das resinas sólidas utilizadas em cada uma das séries A , B e C ; Fig. 6.5 .

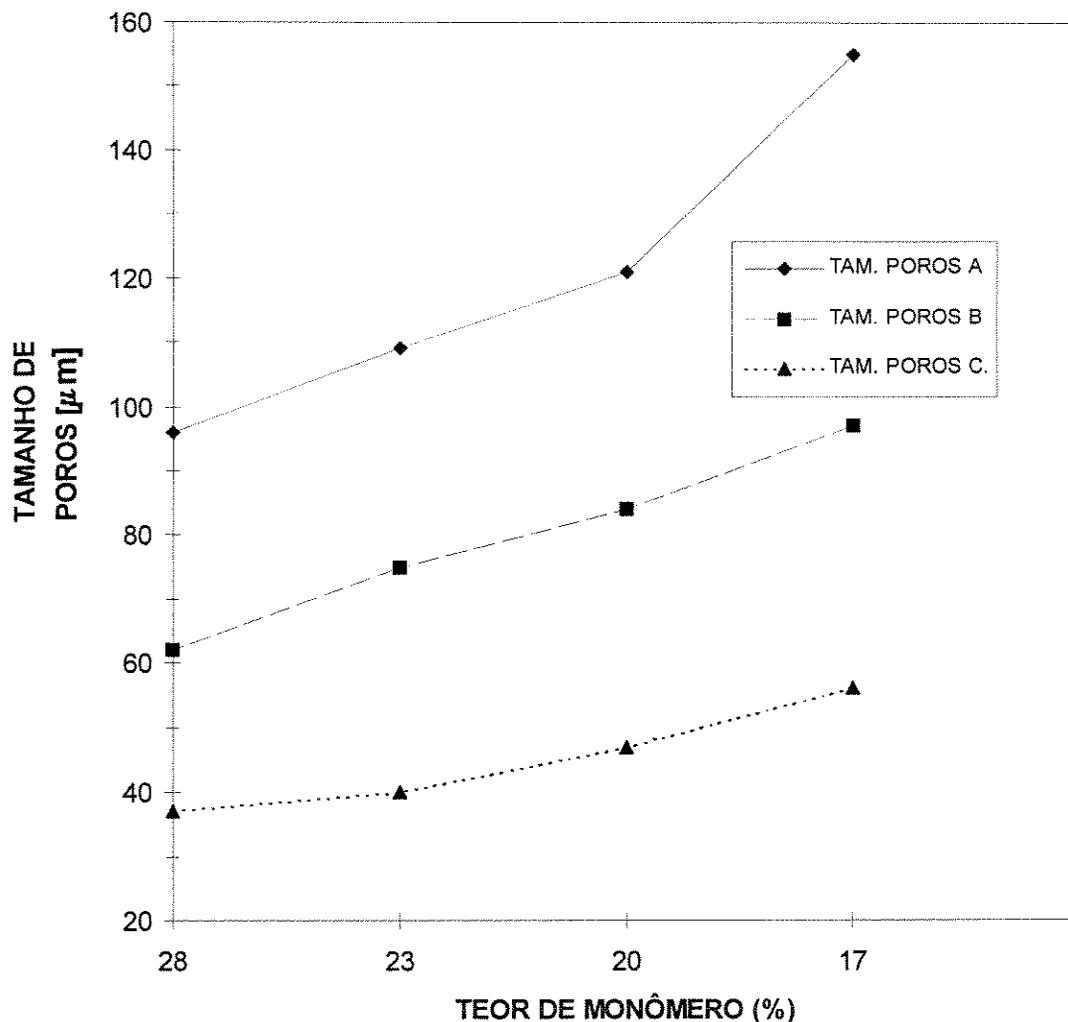


FIGURA 6.5 - Tamanho Médio de Poros por Intrusão/Extrusão de Mercúrio em Função do Teor de Monômero para Composições das Séries A , B e C .

Embora a variação percentual em torno da média para a medida de tamanho de poros seja relevante , ainda pode-se supor que a adequação do processo em termos da temperatura da emulsão foi bastante significativa , uma vez que vazios muito grandes ( bolhas ) são “ visualizados ” como superfícies na técnica de intrusão/extrusão de mercúrio , e portanto poderiam ter gerado resultados com maiores variações , ou até mesmo incompreensíveis .

Tabela 6.6 - Resultados de Porosidade por Expansão de Gases , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série A .

AMOSTRAS	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	RM (%)	DESV.	Desv. %
A1	19,8	20,4	20,7	20,3	0,5	2,5
A2	20,6	21,2	21,4	21,1	0,4	1,9
A3	21,8	22,3	22,7	22,3	0,4	1,8
A4	22,9	23,4	23,7	23,3	0,4	1,7
A5	23,7	24,6	23,9	24,0	0,5	2,1
A6	24,2	25,2	24,4	24,6	0,5	2,0
A7	24,7	25,8	25,3	25,3	0,6	2,4
A8	25,9	26,7	26,1	26,2	0,4	1,5
A9	26,9	27,7	27,5	27,4	0,4	1,4
A10	29,1	28,7	28,2	28,7	0,4	1,4
A11	34,5	33,2	35,1	34,3	1,0	2,9
A12	44,6	43,2	42,9	43,6	0,9	2,1

Tabela 6.7 - Resultados de Porosidade por Expansão de Gases , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série B .

AMOSTRAS	R1	R2	R3	RM	DESV.	Desv. %
B1	17,6	17,9	19,1	18,2	0,8	4,4
B2	20,3	19,1	19,6	19,7	0,6	3,0
B3	22,4	22,1	21,2	21,9	0,6	2,7
B4	24,2	23,6	23,1	23,6	0,6	2,5
B5	25,9	24,4	25,1	25,1	0,8	3,2
B6	26,2	24,8	25,7	25,6	0,7	2,7
B7	26,8	27,1	28,0	27,3	0,6	2,2
B8	28,1	27,6	27,3	27,7	0,4	1,4
B9	27,9	28,6	28,4	28,3	0,4	1,4
B10	30,1	29,7	29,3	29,7	0,4	1,3
B11	34,8	36,3	33,6	34,9	1,3	3,7
B12	37,2	37,6	38,1	37,6	0,4	1,1

As variações encontradas e referidas como desvio percentual em relação à média são sensivelmente maiores para a técnica de expansão de gases, do que a intrusão/extrusão de mercúrio, indicando que a última apresenta-se como mais precisa para o estudo em questão, apesar da primeira ter sido realizada para um maior número de corpos de prova.

Tabela 6.8 - Resultados de Porosidade, por Expansão de Gases, Valores Individuais, Valor Médio, Desvio Padrão, Desvio Percentual em Relação à Média para a Série C.

AMOSTRAS	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	RM(%)	DESV.	Desv. %
C1	16,9	17,3	17,4	17,2	0,3	1,7
C2	17,8	17,9	18,5	18,0	0,4	2,2
C3	21,3	21,0	19,6	20,6	0,9	4,4
C4	23,0	22,6	22,5	22,7	0,3	1,3
C5	25,1	24,1	24,7	24,6	0,5	2,0
C6	25,2	24,9	25,8	25,3	0,5	2,0
C7	25,8	26,4	26,1	26,1	0,3	1,1
C8	28,1	27,6	27,2	27,6	0,4	1,4
C9	28,4	29,0	27,9	28,4	0,6	2,1
C10	29,1	29,6	28,7	29,1	0,5	1,7
C11	33,1	32,7	32,3	32,7	0,4	1,2
C12	33,9	33,3	34,5	33,9	0,6	1,8

A seguir são apresentadas as curvas de porosidade e densidade da espuma em função do teor de monômero. Os resultados de densidade confirmam o mesmo comportamento observado para as medições de porosidade em função do teor de monômero.

A diferença de precisão e a diferença entre o número de amostras analisadas em cada uma das técnicas empregadas, não impediu a obtenção de resultados coerentes entre si.

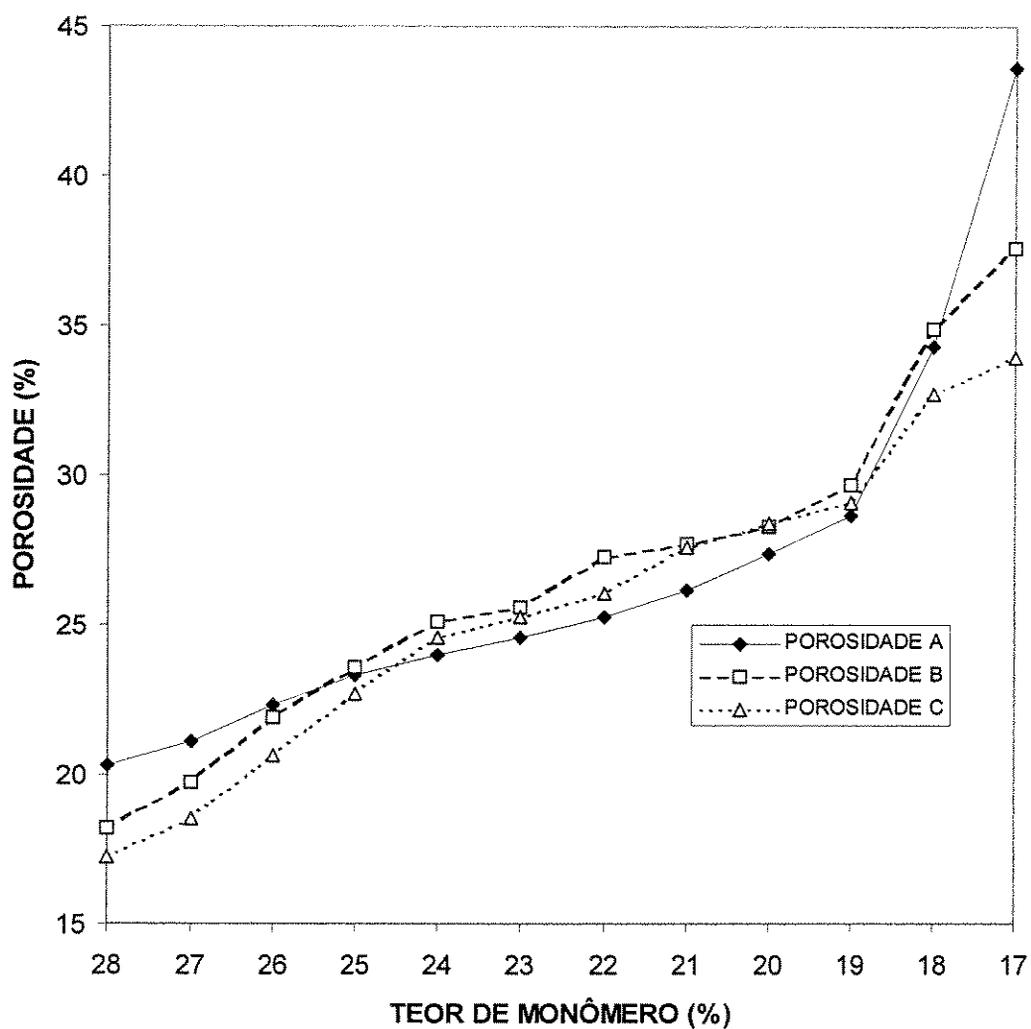


FIGURA 6.6 - Porosidade por Expansão de Gases , em Função do Teor de Monômero para Amostras das Séries A , B e C .

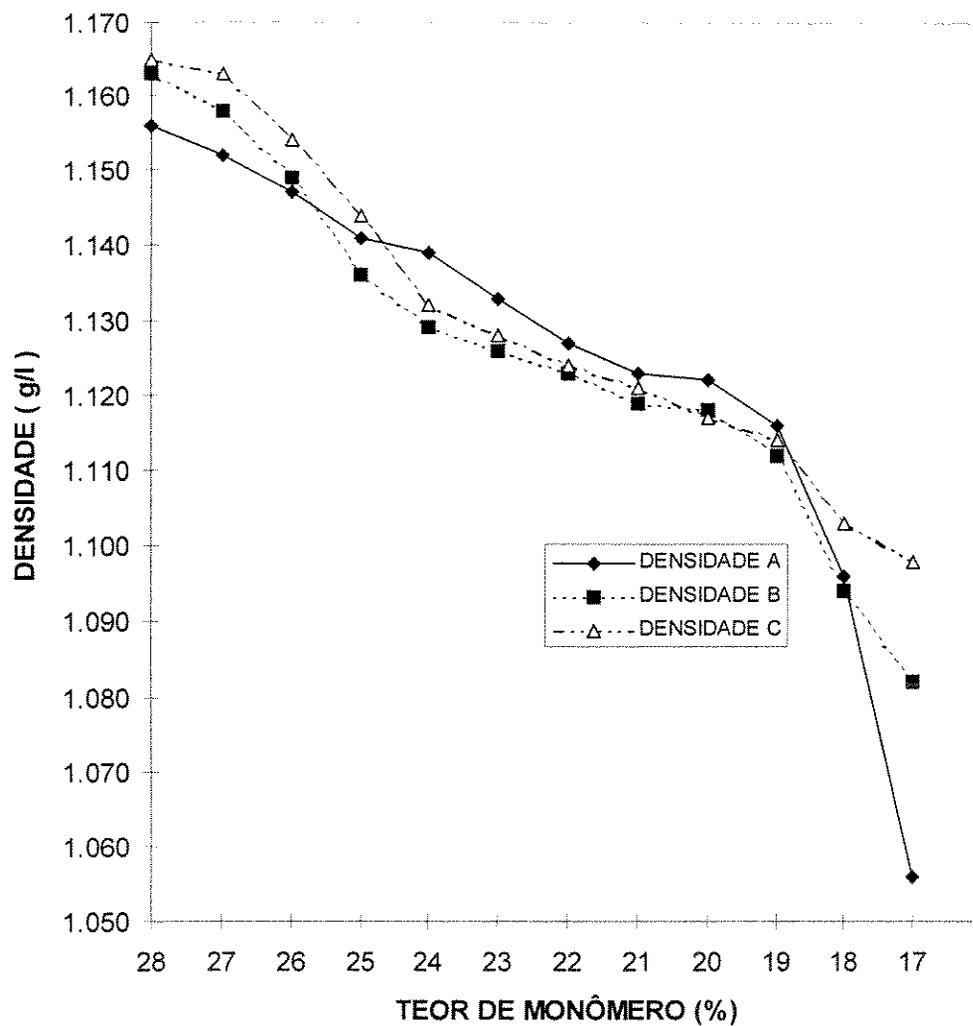


FIGURA 6.7 - Densidade por Expansão de Gases , em Função do Teor de Monômero para Amostras das Séries A , B e C .

### 6.2.3 - Medidas de Permeabilidade

Os resultados referem-se a permeabilidade das espumas à um fluxo gasoso .

Tabela 6.9 - Resultados de Permeabilidade por Fluxo Gasoso , Valores Individuais , Valor Médio, Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série A .

AMOSTRAS	R1 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	R2 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	R3 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	RM ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	DESV.	Desv. %
A1	0,73	0,77	0,74	0,75	0,02	3,1
A2	1,08	0,94	0,96	0,99	0,07	7,5
A3	1,21	1,07	1,10	1,13	0,07	6,3
A4	2,28	2,31	2,19	2,26	0,07	3,2
A5	3,72	3,47	3,50	3,57	0,14	3,8
A6	4,77	4,92	4,89	4,86	0,08	1,6
A7	7,36	7,84	7,61	7,60	0,24	3,2
A8	9,87	10,74	10,43	10,35	0,44	4,3
A9	11,97	13,34	13,16	12,83	0,74	5,8
A10	17,26	14,78	14,64	15,56	1,47	9,5
A11	20,85	17,97	18,12	18,98	1,62	8,5
A12	31,12	28,94	29,45	29,84	1,14	3,8

A técnica em si não mostra grande precisão nos resultados , no entanto o rigor técnico e as inúmeras medições fornecem subsídios para a análise dos mesmos . O gráfico da Fig. 6.8 mostra a relação existente entre a permeabilidade das espumas e o teor de monômero . Na Fig. 6.9 pode-se analisar as relações entre a permeabilidade , porosidade e tamanho de poros .

Tabela 6.10 - Resultados de Permeabilidade por Fluxo Gasoso , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série B.

AMOSTRAS	R1 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	R2 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	R3 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	RM ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	DESV.	Desv. %
B1	0,48	0,51	0,53	0,51	0,02	4,9
B2	0,81	0,76	0,72	0,77	0,04	5,8
B3	1,20	1,18	1,01	1,13	0,10	9,2
B4	1,29	1,41	1,37	1,36	0,06	4,6
B5	1,87	1,81	1,94	1,88	0,06	3,5
B6	1,97	2,11	2,24	2,11	0,13	6,3
B7	2,99	3,34	3,76	3,37	0,38	11,4
B8	4,81	5,24	4,39	4,82	0,42	8,8
B9	5,97	5,54	5,12	5,55	0,42	7,7
B10	5,98	6,37	6,75	6,37	0,38	4,2
B11	7,20	7,11	7,49	7,27	0,20	2,8
B12	10,24	7,97	9,11	9,11	1,13	12,5

Tabela 6.11 - Resultados de Permeabilidade por Fluxo Gasoso , Valores Individuais , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série C .

AMOSTRAS	R1 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	R2 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	R3 ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	RM ( $10^{-8}\text{cm}^2$ )	DESV.	Desv. %
C1	0,27	0,43	0,38	0,36	0,08	22,5
C2	0,59	0,68	0,62	0,62	0,05	7,4
C3	0,97	1,13	0,92	1,01	0,11	11,1
C4	1,71	1,37	1,49	1,52	0,17	11,3
C5	1,79	1,84	1,66	1,77	0,09	5,2
C6	1,93	2,34	2,13	2,14	0,21	9,8
C7	2,59	3,15	2,89	2,87	0,28	9,7
C8	3,35	4,13	3,82	3,76	0,39	10,4
C9	4,12	4,74	4,23	4,37	0,33	7,6
C10	5,76	4,90	5,07	5,24	0,45	8,7
C11	6,13	5,79	5,81	5,91	0,19	3,2
C12	7,38	7,13	7,99	7,50	0,45	6,0

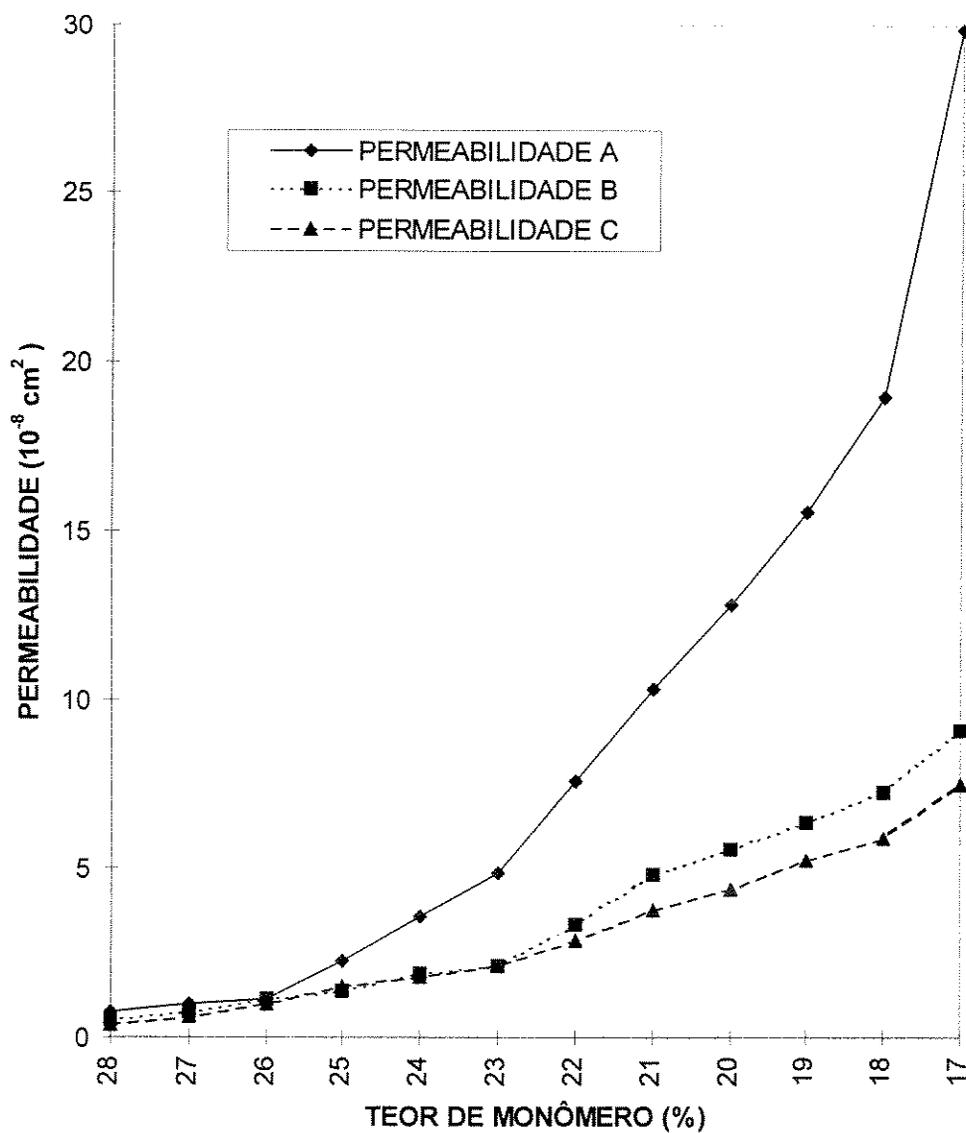


FIGURA 6.8 - Permeabilidade por Fluxo Gasoso, em Função do Teor de Monômero (%), para Amostras de Espumas de PMMA das Séries A, B e C.

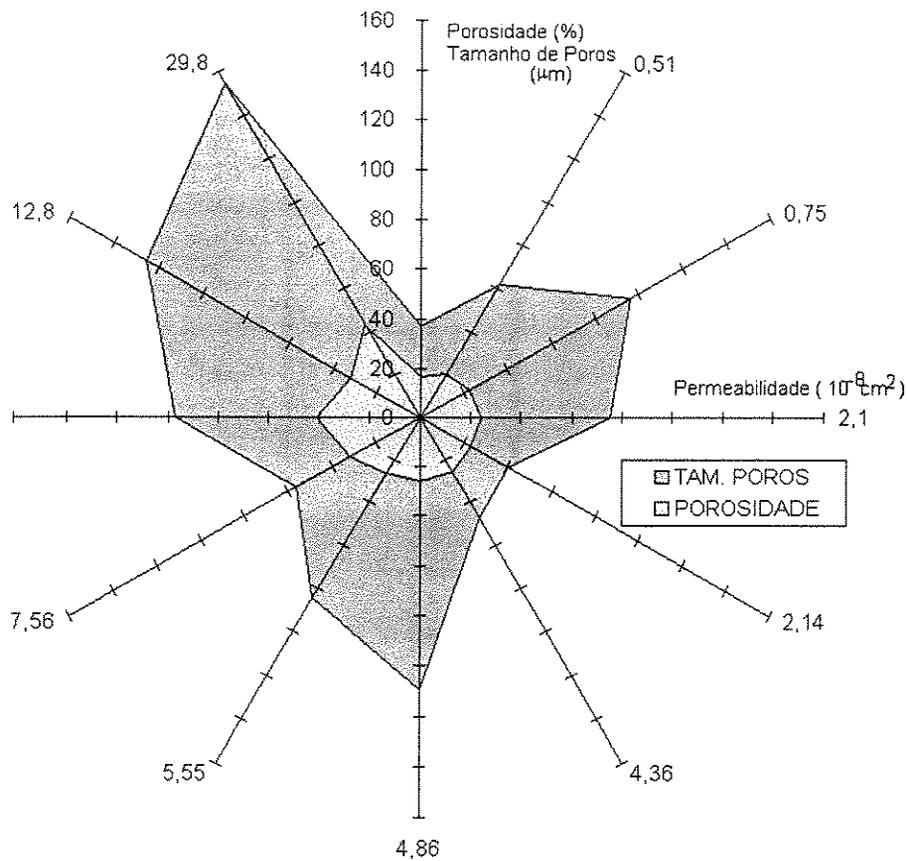


FIGURA 6.9 - Permeabilidade por Fluxo Gasoso , em Função da Porosidade e do Tamanho de Poros Obtidos por Intrusão/Extrusão de Mercúrio para Amostras das Séries A , B e C .

As interrelações entre a permeabilidade , a porosidade e o tamanho de poros são mais evidentes no gráfico da Fig. 6.9 . Observa-se uma maior dependência da permeabilidade com o tamanho de poros do que com a porosidade , isto porque relembrando a eq. 2.7 observa-se que a permeabilidade (  $k$  ) é proporcional à porosidade (  $n$  ) e inversamente proporcional  $S_p^2$  que representa a área superficial por volume de poros . Mas considerando-se os poros como cilindros de diâmetros constantes obtem-se uma nova expressão para  $S_p$  :

$$S_p = \frac{\sum \text{área dos poros}}{\sum \text{volume dos poros}} = \frac{\sum 2 \pi r L}{\sum \pi r^2 L} \quad \text{eq. 6.1}$$

e portanto a partir da nova equação , obtem-se que a permeabilidade é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro dos poros .

#### 6.2.4 - Avaliação da Tortuosidade dos Poros

Tabela 6.12 - Tortuosidade das Amostras de Espumas das Séries A , B e C .

AMOSTRA	TORTUOS .	AMOSTRA	TORTUOS .	AMOSTRA	TORTUOS .
A1	4,4	B1	4,9	C1	5,6
A2	4,2	B2	4,7	C2	5,3
A3	4,2	B3	4,5	C3	5,1
A4	4,1	B4	4,3	C4	4,9
A5	3,9	B5	4,1	C5	4,6
A6	3,7	B6	3,9	C6	4,3
A7	3,5	B7	3,7	C7	4,1
A8	3,3	B8	3,3	C8	3,9
A9	3,3	B9	3,1	C9	3,7
A10	3,2	B10	2,8	C10	3,5
A11	2,9	B11	2,7	C11	3,3
A12	2,4	B12	2,6	C12	3,2

Três amostras de cada série A , B e C foram medidas quanto à resistência elétrica , quando saturadas com uma solução salina com resistividade conhecida . A média das três medições foi calculada para posterior cálculo do fator de formação ( F ) . Em seguida utilizou-se das médias encontradas nas medidas de Porosidade por Expansão de Gases para cálculo da Tortuosidade .

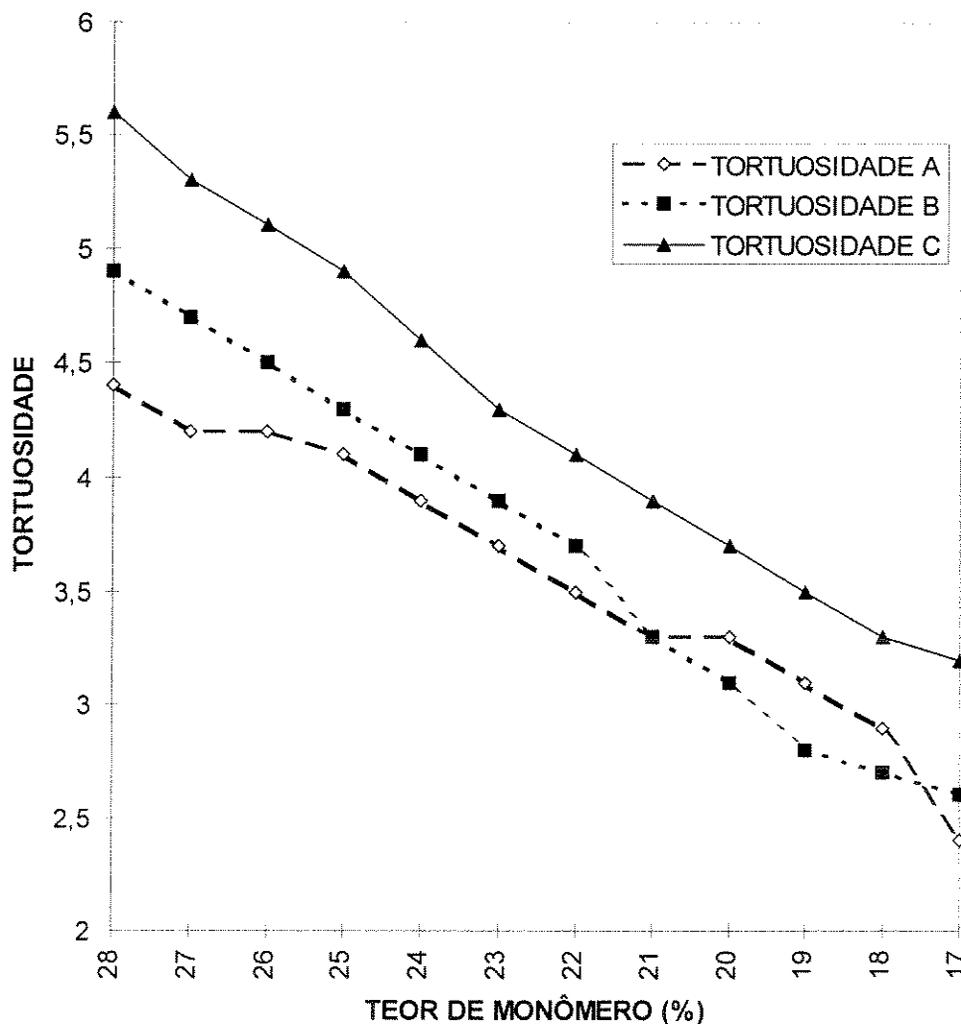


FIGURA 6.10 - Tortuosidade em Função do Teor de Monômero para Amostras das Séries A , B e C .

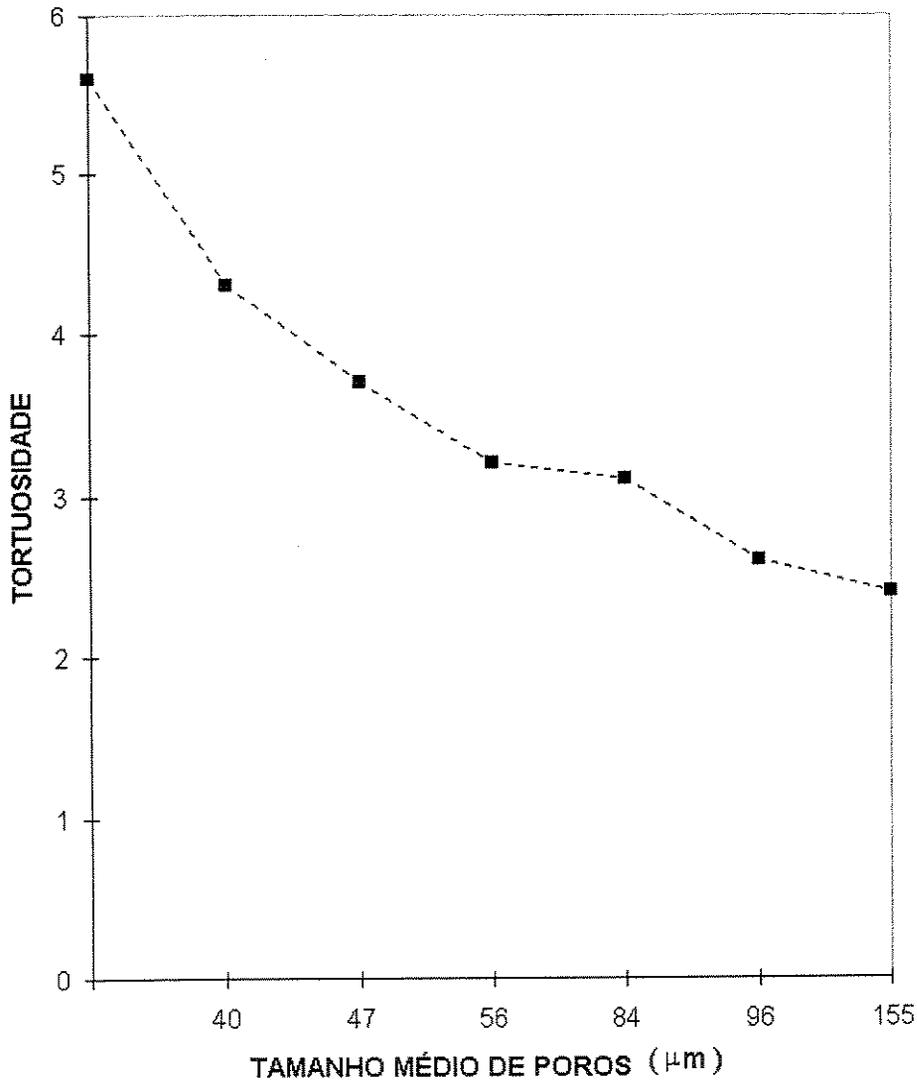


FIGURA 6.11 - Tortuosidade em Função do Tamanho Médio de Poros .

Pode-se observar para todos os ensaios de medidas de características dos meios porosos , o melhor comportamento das composições da série C , sistematicamente apresentando os menores desvios .

Na análise em questão verifica-se uma forte correlação entre a Tortuosidade e o Tamanho Médio de Poros , o que pode ser evidenciado pela Fig.6.11 . Na Fig. 6.10 observa-se a correlação entre a Tortuosidade e o Teor de Monômero , ou intrinsecamente a Porosidade , conforme prevista pela relação  $T = F.n$  (eq . 4.3) , a tortuosidade é diretamente proporcional à porosidade.

Para verificação dos resultados experimentais quanto às relações e hipóteses assumidas , construiu-se a Tab. 6.13 , com os valores do produto experimental de  $n.T$  , para cada amostra das composições das séries A , B e C .

Tabela 6.13 - Produto  $n.T$  para as composições das séries A , B e C .

SÉRIE A	n . T	SÉRIE B	n . T	SÉRIE C	n . T
A1	0,893	B1	0,892	C1	0,963
A2	0,886	B2	0,926	C2	0,954
A3	0,937	B3	0,985	C3	1,051
A4	0,955	B4	1,015	C4	1,112
A5	0,936	B5	1,029	C5	1,132
A6	0,910	B6	0,998	C6	1,088
A7	0,885	B7	1,010	C7	1,074
A8	0,865	B8	0,914	C8	1,076
A9	0,904	B9	0,877	C9	1,051
A10	0,918	B10	0,832	C10	1,018
A11	0,995	B11	0,942	C11	1,079
A12	1,046	B12	0,978	C12	1,094

Observa-se na Tab. 6.13 que as composições da série C , novamente apresentam os resultados mais próximos ao valor previsto .

### 6.2.5 - Isotropia Mecânica e Dureza Superficial

A isotropia das propriedades mecânicas foi avaliada por meio da medição da Dureza Superficial ( Shore A ) , em três pontos de três regiões distintas de cada amostra , definidas na Fig. 5.2 . Os resultados médios são apresentados na Tabelas: 6.14 , 6.15 e 6.16 .

Tabela 6.14 - Resultados de Dureza , Valores Individuais por Região , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série A .

AMOSTRAS	M1(ShoreA)	M2(ShoreA)	M3(ShoreA)	M(ShoreA)	DESV.	Desv. %
A1	95	96	96	95,7	0,6	0,6
A2	94	95	96	95,0	1,0	1,0
A3	93	95	95	94,3	1,1	1,2
A4	92	94	94	93,3	1,1	1,2
A5	91	93	94	92,7	1,5	1,6
A6	91	92	93	92,0	1,0	1,1
A7	90	92	92	91,3	1,1	1,3
A8	88	91	90	89,7	1,5	1,7
A9	89	91	91	90,3	1,1	1,3
A10	87	89	90	88,7	1,3	1,5
A11	85	87	88	86,7	1,5	1,8
A12	84	86	86	85,3	1,1	1,3

Considerando-se as dimensões das amostras (  $L= 50 \text{ mm}$  e  $\phi = 24 \text{ mm}$  ), as diferenças obtidas nas regiões M1 , M2 , M3 , não são tão significativas . A região M1 que se caracteriza por ser uma região onde existe a possibilidade do monômero expandir-se , apresenta valores ligeiramente inferiores aos das demais regiões . Mesmo assim pode-se afirmar que o processo de fabricação em estudo permite a obtenção de espumas homogêneas quanto a suas características mecânicas . Na fabricação dos moldes para colagem de barbotina esta região coincide com a região posterior do molde , e de acordo com o roteiro de fabricação descrito anteriormente , é usinada para obtenção da planicidade adequada ao bom fechamento da bateria de moldes , retirando-se uma camada de 6 a 10 mm . Para outras aplicações , pode-se valer do mesmo conceito ; constroi-se o produto ligeiramente maior na região de enchimento e promove a posterior retirada do material em excesso .

Tabela 6.15 - Resultados de Dureza Shore A , Valores Individuais por Região , Valor Médio , Desvio Padrão , Desvio Percentual em Relação à Média para a Série B .

AMOSTRAS	M1(ShoreA)	M2(ShoreA)	M3(ShoreA)	M(ShoreA)	DESV.	Desv. %
B1	95	98	98	97,0	1,7	1,8
B2	95	97	98	96,7	1,5	1,6
B3	95	96	96	95,7	0,6	0,6
B4	94	96	96	95,3	1,1	1,2
B5	94	95	96	95,0	1,0	1,1
B6	93	95	95	94,3	1,1	1,2
B7	92	94	95	93,7	1,5	1,6
B8	90	93	94	92,3	2,1	2,2
B9	90	91	93	91,3	1,5	1,7
B10	89	89	90	89,3	0,6	0,7
B11	88	89	90	89,0	1,5	1,7
B12	87	89	90	88,0	1,0	1,2

Os resultados mostram a diminuição da dureza superficial, com a redução do teor de monômero, ou seja com a redução da densidade da espuma. Além deste resultado bastante óbvio, pode-se notar também que a série C apresenta os melhores resultados. Dois fatores podem estar influenciando no resultado: o menor tamanho dos poros e o maior peso molecular da resina sólida constituinte. No gráfico da Fig. 6.12 os resultados podem ser melhor analisados.

Tabela 6.16 - Resultados de Dureza, Valores Individuais por Região, Valor Médio, Desvio Padrão, Desvio Percentual em Relação à Média para a Série C.

AMOSTRAS	M1(ShoreA)	M2(ShoreA)	M3(ShoreA)	M(ShoreA)	DESV.	Desv. %
C1	96	99	99	98,0	1,7	1,8
C2	95	98	99	97,7	2,1	2,2
C3	95	98	99	97,3	2,1	2,1
C4	95	98	97	96,7	1,9	1,9
C5	94	97	97	96,0	1,7	1,8
C6	94	96	97	95,7	1,5	1,6
C7	93	96	95	94,7	1,0	1,0
C8	93	94	95	94,0	2,0	1,1
C9	92	94	94	93,3	1,1	1,2
C10	91	93	94	92,7	1,5	1,6
C11	91	93	92	92,0	1,0	1,1
C12	91	92	92	91,7	0,6	0,6

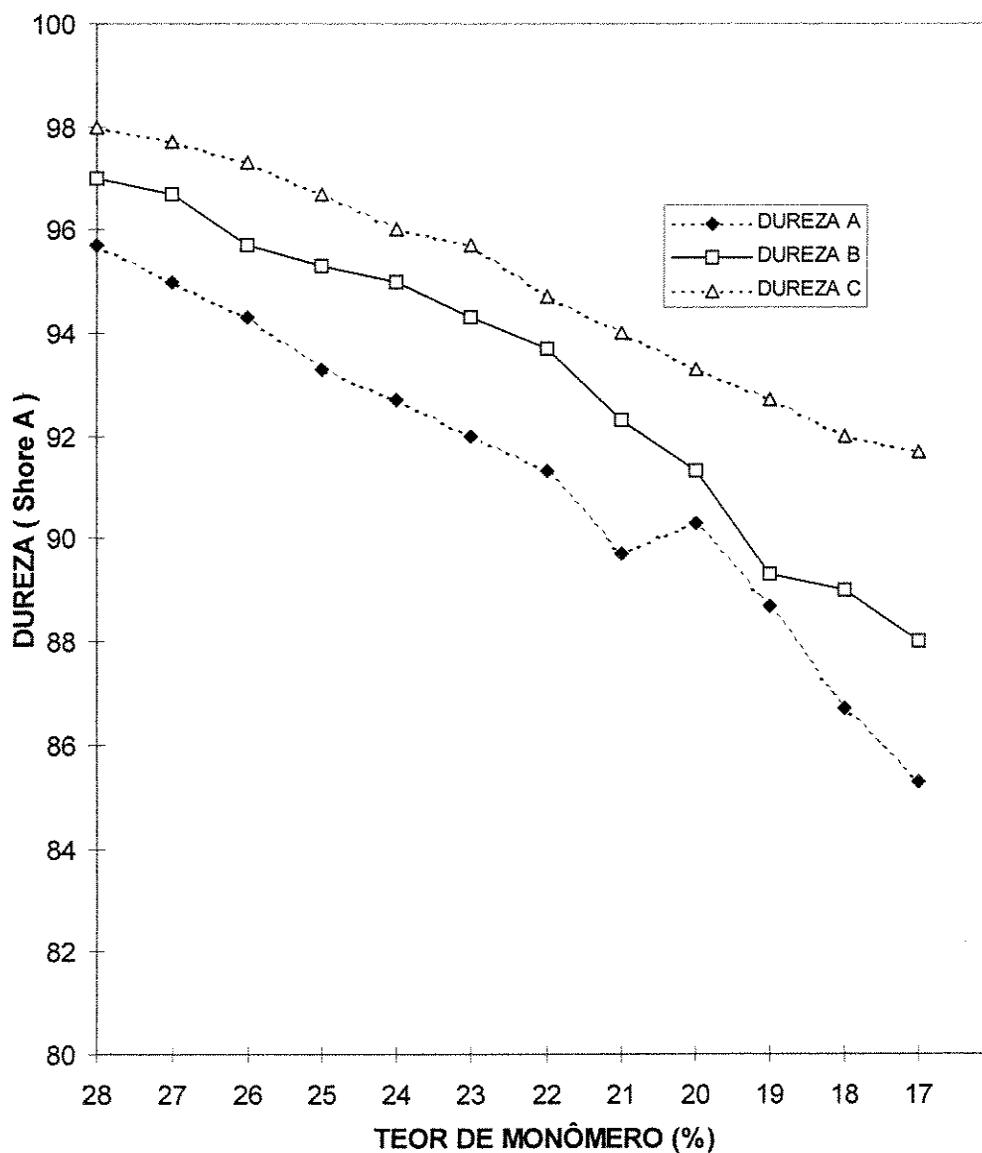


FIGURA 6.12 - Dureza Superficial de Três Regiões Distintas das Amostras das Séries A , B e C em Função do Teor de Monômero .

### 6.2.6 - Deformação Elástica e Módulo de Elasticidade

A Fig. 6.13 apresenta uma curva de ensaio de compressão típica , para espumas de PMMA. Assim como no ensaio das demais amostras , a região de deformação elástica é bem visível ; permitindo a obtenção de resultados satisfatórios para o Módulo de Elasticidade e Deformação Elástica . Com exceção das amostras da composição A12 , coincidentemente as de maiores porosidades , o perfil das curvas de ensaios são praticamente réplicas da curva apresentada na Fig.6.13 .

Não foi detectado o comportamento mecânico previsto para espumas de baixa densidade , caracterizado por apresentar duas regiões de deformação elástica : a primeira onde as paredes das células ainda não foram destruídas , e outra após deformação plástica e acomodação das paredes das células para posterior deformação elástica da espuma compactada . A composição A12 , na Fig.6.14 , poderia ser a única representante desta classe se tivesse sido investigada com mais rigor , principalmente com maior número de corpos de provas e diferentes velocidades de aplicação de carga .

Na fabricação de moldes para o processo de colagem de barbotina sob pressão , é importante o conhecimento prévio do Módulo de Elasticidade da espuma selecionada , no sentido de prevenir contra deformação permanente dos moldes pelo efeito das forças de : fechamento do pistão e pressão interna da barbotina . O equipamento a ser utilizado pode conter 15 moldes ou mais , com aproximadamente 60 cm de espessura e que pressionados pelo pistão , apresentarão um deslocamento significativo quando fechados ; portanto o conhecimento prévio da deformação elástica de cada composição é também de extrema importância .

A Tabela 6.17 apresenta a média de cinco corpos de prova de cada composição , utilizadas para a medição do Módulo de Elasticidade . Os desvios percentuais apresentados mostram que à medida que aumenta a porosidade das espumas , além do Módulo Elástico diminuir , aumenta a dispersão em torno da média .

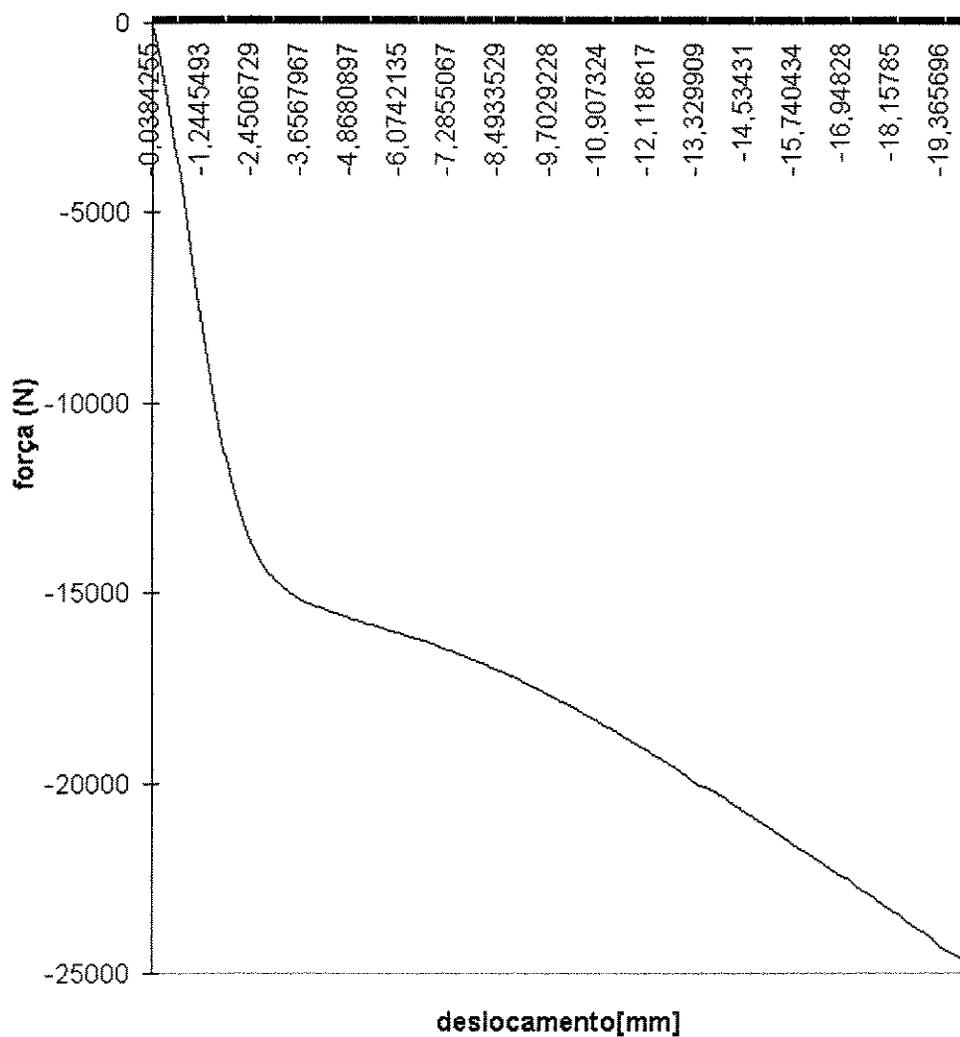


FIGURA 6.13 - Curva Típica Obtida no Ensaio de Compressão para as Amostras de Espumas de PMMA .

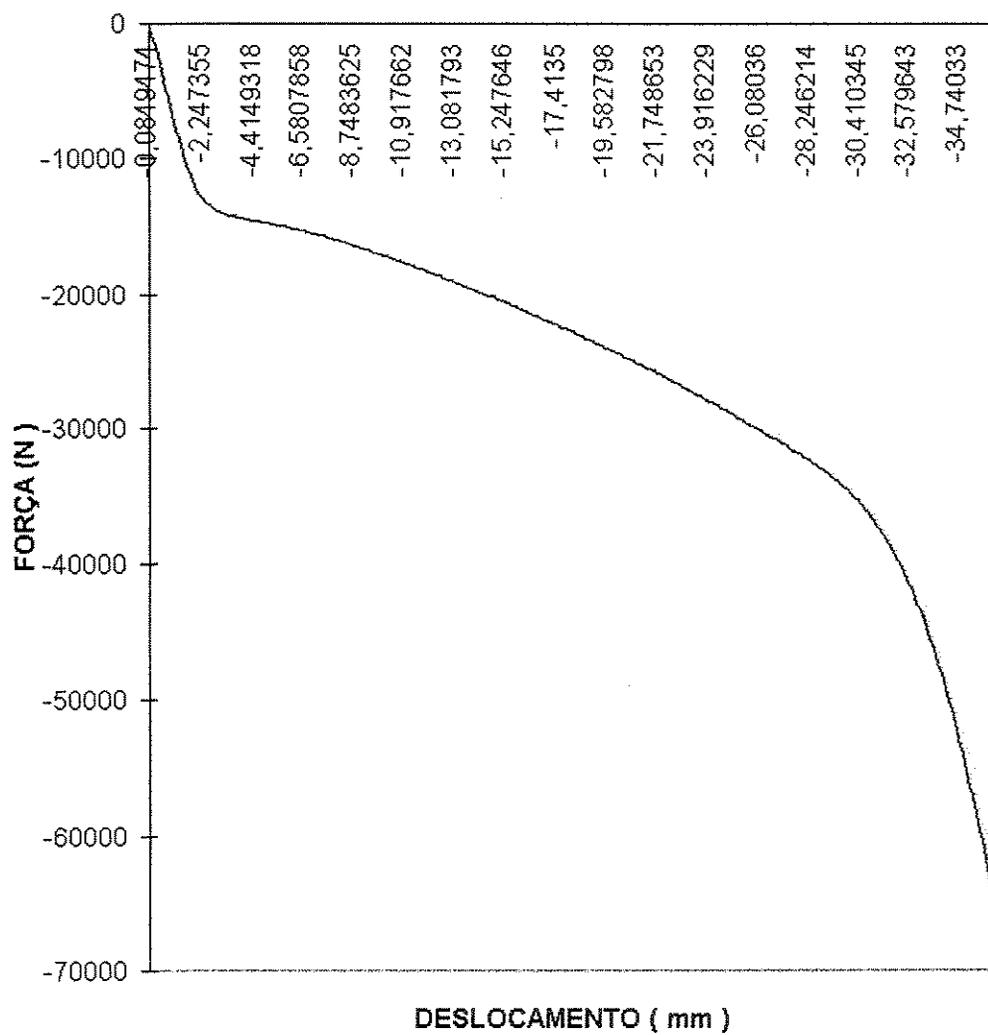


FIGURA 6.14 - Curva Obtida no Ensaio de Compressão da Amostra A12 .

Tabela 6.17 - Módulo de Elasticidade  $E$  ( valor médio ), Desvio Padrão e Desvio Percentual para Composições das Séries A , B e C .

<i>Composição</i>	<i>SÉRIE A</i>			<i>SÉRIE B</i>			<i>SÉRIE C</i>		
	E (kgf/cm <sup>2</sup> )	DESV.	Desv. %	E (kgf/cm <sup>2</sup> )	DESV.	Desv. %	E (kgf/cm <sup>2</sup> )	DESV.	Desv. %
1	653	21	3,2	723	26	3,6	914	31	3,4
2	613	19	3,1	664	25	3,8	856	30	3,5
3	568	20	3,5	615	26	4,2	819	30	3,7
4	527	22	4,2	603	24	4,0	776	29	3,7
5	492	24	4,9	554	23	4,1	748	30	4,0
6	441	22	5,0	528	24	4,5	717	29	4,0
7	414	20	4,8	482	22	4,6	683	27	3,9
8	394	16	4,1	465	21	4,5	654	28	4,3
9	352	17	4,8	417	20	4,8	617	28	4,5
10	309	15	4,8	338	18	5,3	582	27	4,6
11	262	13	5,0	319	16	5,0	524	26	5,0
12	227	11	4,8	268	13	4,8	448	23	5,1

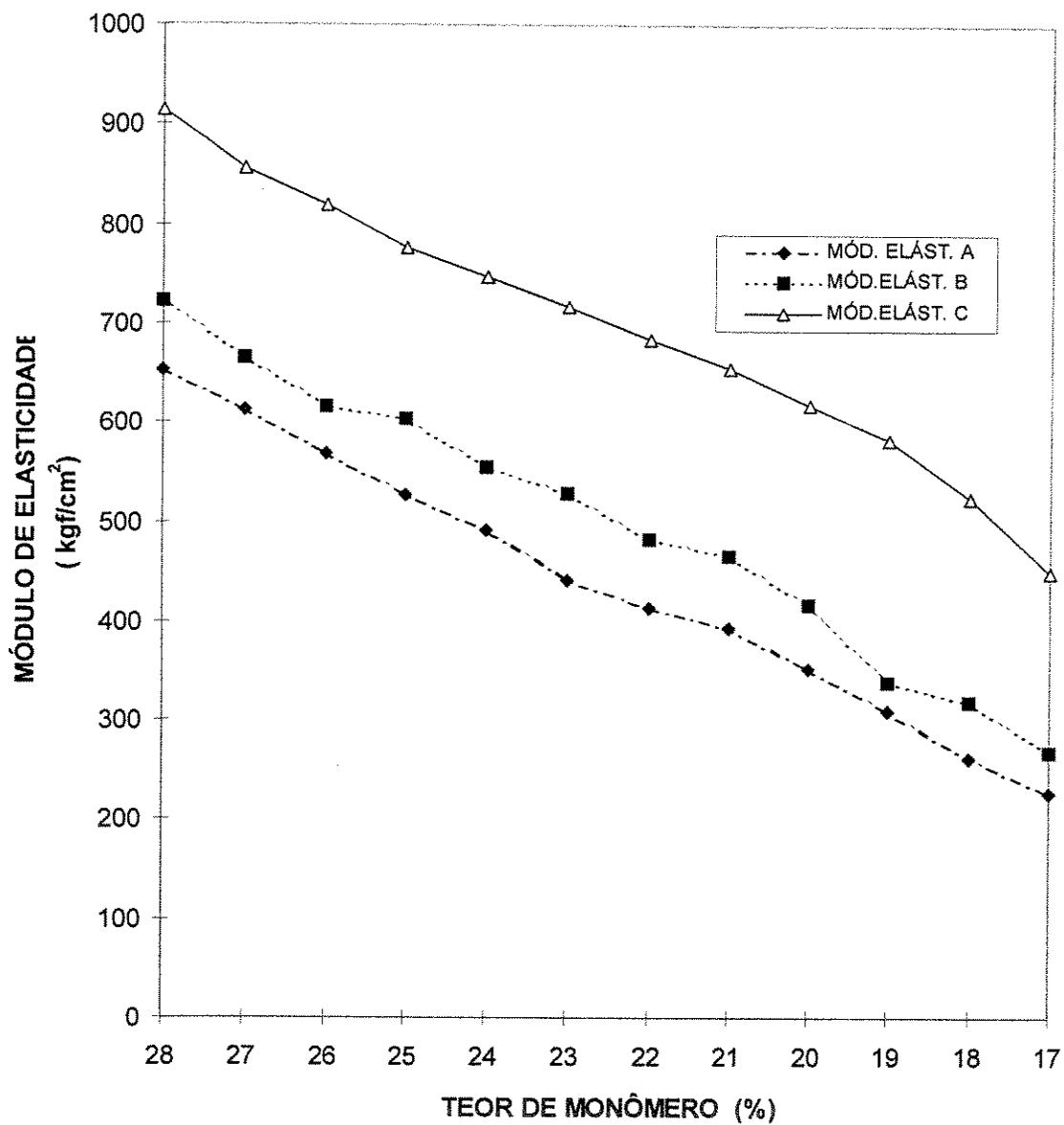


FIGURA 6.15 - Módulo de Elasticidade em Função do Teor de Monômero para Composições das Séries A, B e C.

Tabela 6.18 - Deformação Elástica ( valor médio ) , Desvio Padrão e Desvio Percentual para Composições das Séries A , B e C .

Composição	SÉRIE A			SÉRIE B			SÉRIE C		
	Def. (%)	DESV.	Desv. %	Def. (%)	DESV.	Desv. %	Def. (%)	DESV.	Desv. %
1	4,14	0,17	4,1	3,34	0,13	3,9	1,75	0,07	4,0
2	3,73	0,16	4,3	2,96	0,12	4,0	1,56	0,06	3,8
3	3,54	0,15	4,2	2,58	0,11	4,3	1,43	0,06	4,2
4	3,51	0,14	4,0	2,37	0,09	3,8	1,28	0,05	3,9
5	3,37	0,14	4,1	2,19	0,09	4,1	1,19	0,05	4,2
6	2,96	0,13	4,4	2,07	0,09	4,3	1,07	0,05	3,7
7	2,78	0,13	4,7	1,74	0,08	4,6	1,01	0,04	4,0
8	2,53	0,11	4,3	1,38	0,06	4,3	0,96	0,04	5,2
9	2,34	0,10	4,3	1,45	0,06	4,1	0,84	0,05	4,8
10	2,19	0,09	4,1	1,53	0,08	5,2	0,79	0,04	5,1
11	1,95	0,09	4,6	1,27	0,06	4,7	0,62	0,03	4,8
12	1,79	0,08	4,5	0,93	0,04	4,3	0,51	0,02	3,9

A Tabela 6.18 apresenta os valores médios de Deformação Elástica para composições das séries A , B e C . Os desvios percentuais em relação à média são caracterizados pela grande concordância com aqueles obtidos para o Módulo de Elasticidade , e também são maiores para as amostras mais porosas . Novamente as propriedades mecânicas das composições da série C, como mostrado nas Figs. 6.15 e 6.16 , são bem superiores às das outras duas , evidenciando a influência do alto Peso Molecular da resina obtida experimentalmente e utilizada nas composições de espumas desta série .

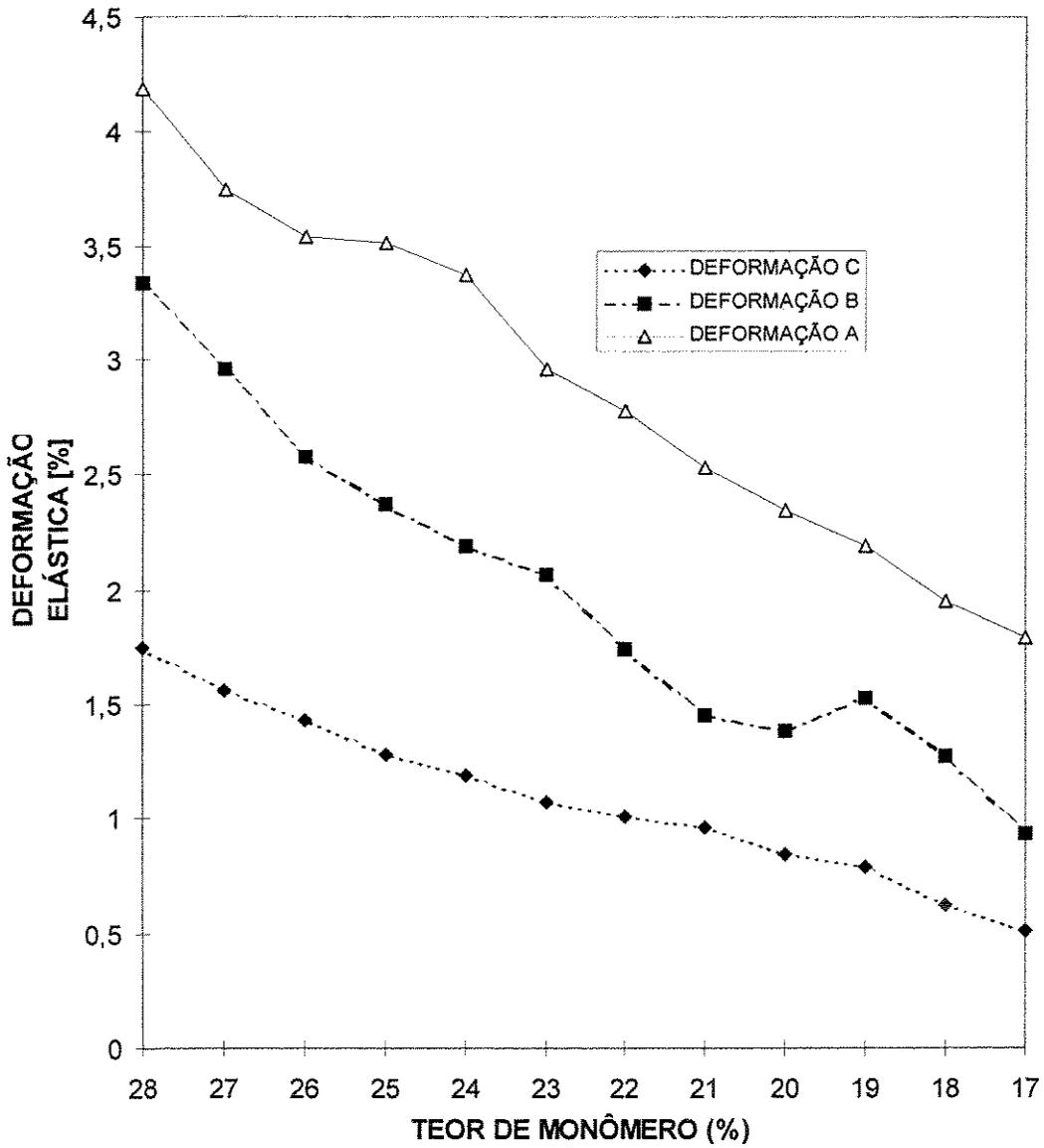


FIGURA 6.16 - Deformação Elástica em Função do Teor de Monômero para Composições das Séries A , B e C .

### 6.2.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura

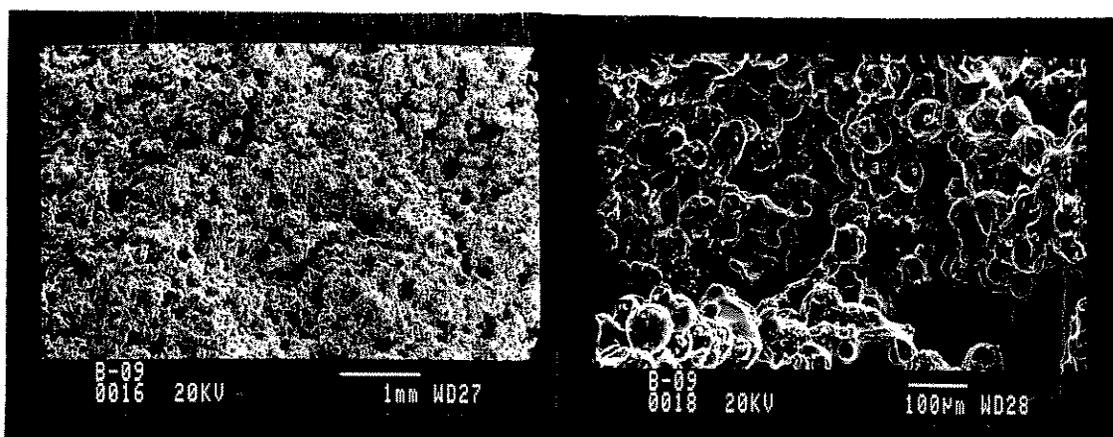


FIGURA 6.17 - Micrografia Típica de uma das Composições de Espuma ( B9 ), com Dois Aumentos ( 20x e 100x ).

A Fig.6.17 permite visualizar a microestrutura típica de uma das composições de espumas de PMMA . Aliada às demais micrografias obtem-se melhor compreensão dos resultados anteriormente descritos .

As amostras utilizadas para Microscopia Eletrônica de Varredura , por terem sido retiradas do interior dos corpos de prova e praticamente por não apresentarem a ocorrência de “ bolhas ” , reforça a validade da adequação do processo realizada com auxílio da Tomografia Computadorizada .

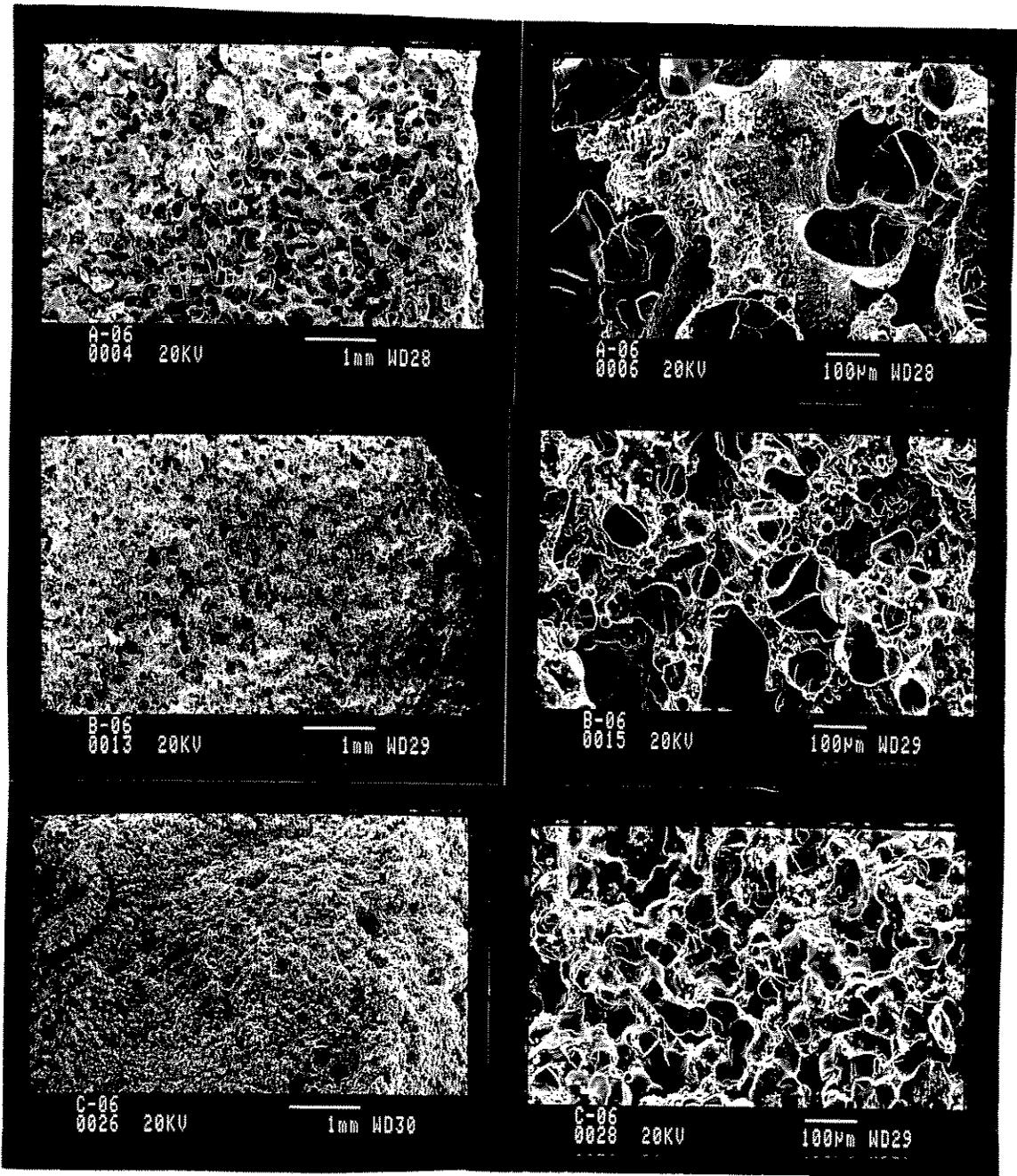


FIGURA 6.18 - Micrografia das Composições A6 , B6 e C6 , com dois diferentes aumentos ( 20x e 100x ).

A Fig. 6.18 mostra a diferença básica em relação às três séries A , B e C , constituídas por resinas sólidas com diferentes granulometrias de partículas .

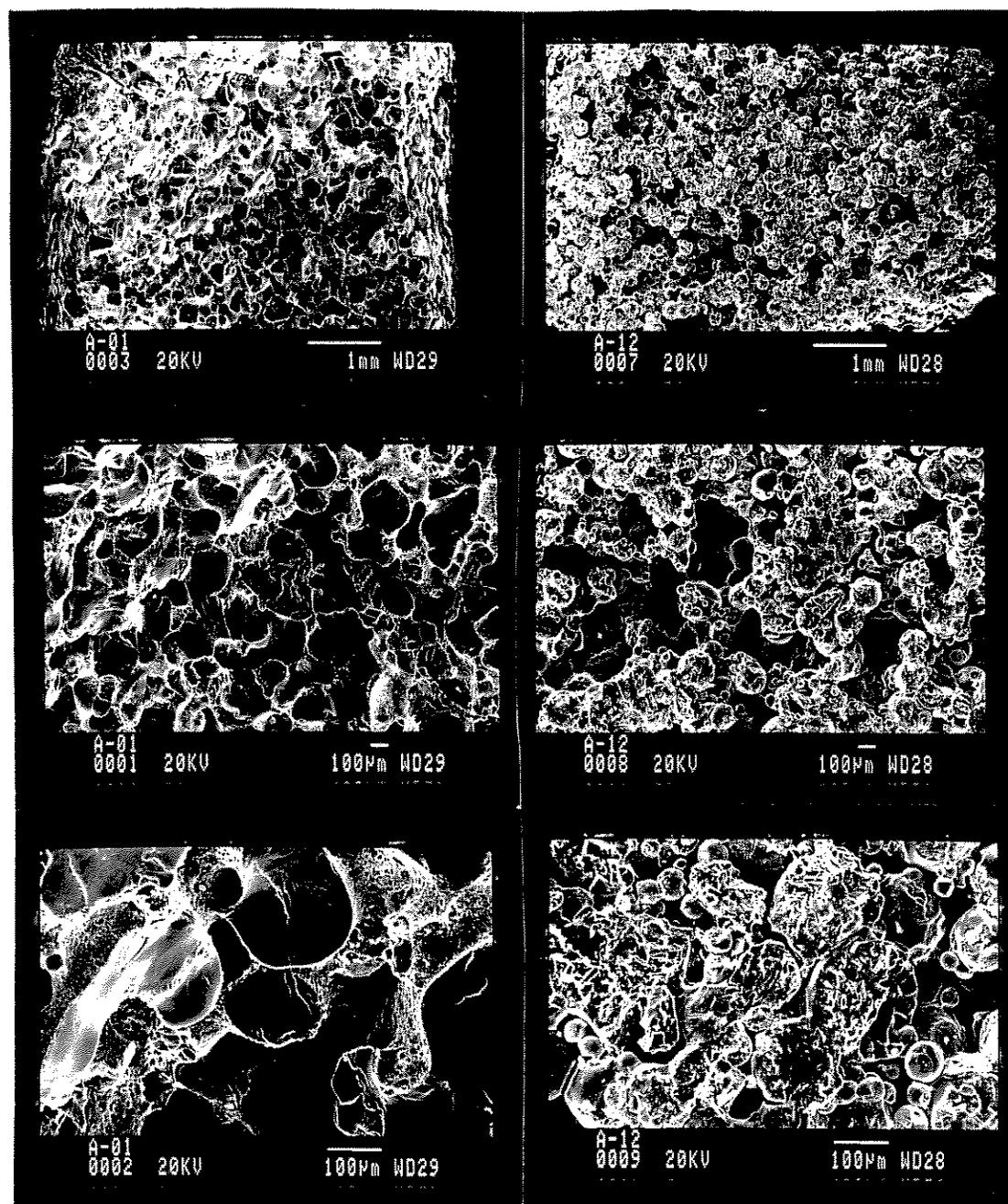


FIGURA 6.19 - Micrografia das Composições A1 e A12 com Diferentes Aumentos ( 20x , 50x e 100x ).

A Fig. 6.19 mostra a diferença de microestrutura para composições da série A , com menor ( A12 ) e maior ( A1 ) teor de monômero .

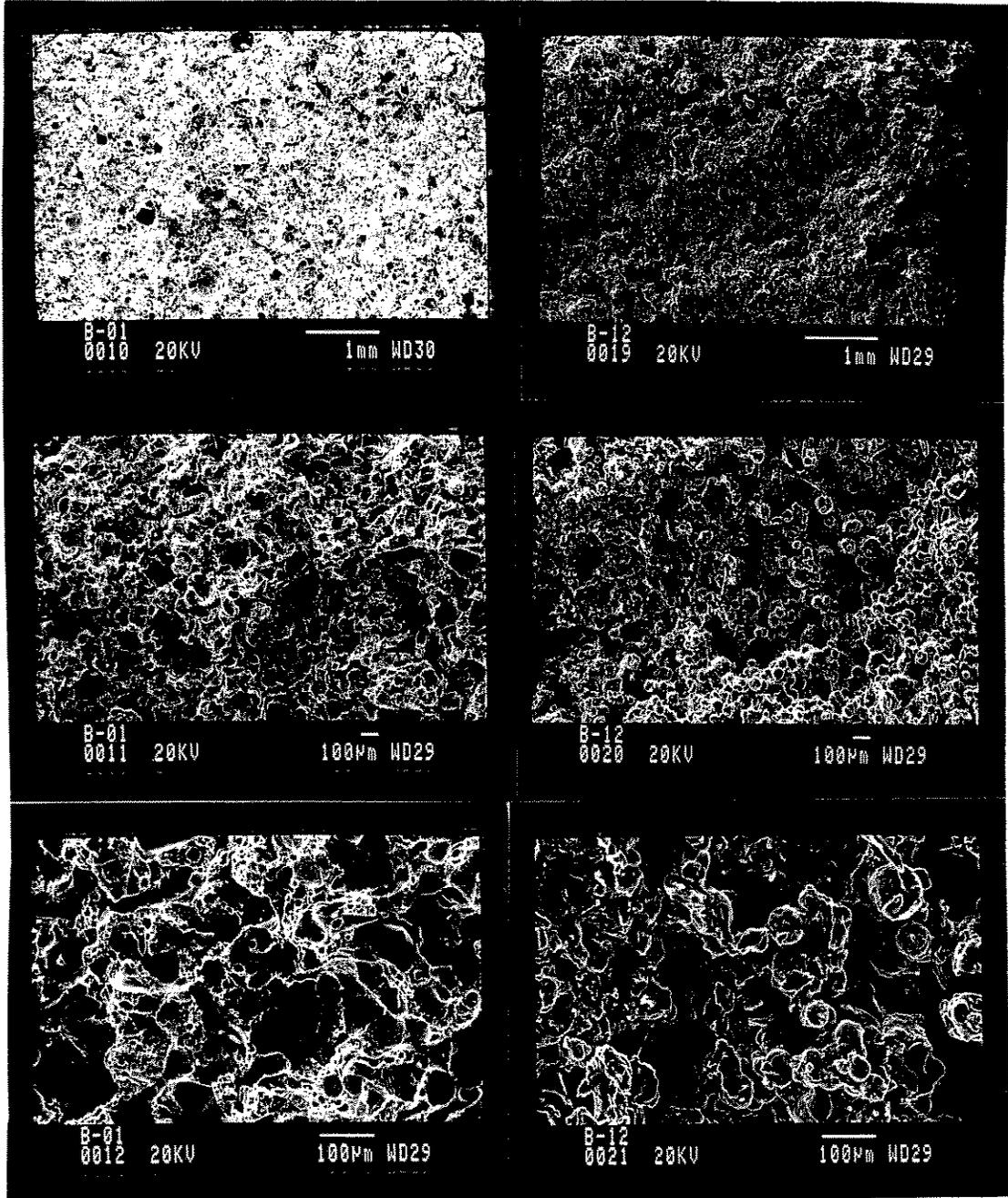


FIGURA 6.20 - Micrografias das Composições B1 e B12 com diferentes aumentos ( 20x , 50x e 100x ) .

A Fig. 6.20 mostra as diferenças das microestruturas para composição da série B com menor ( B12 ) e maior ( B1 ) teor de monômero .

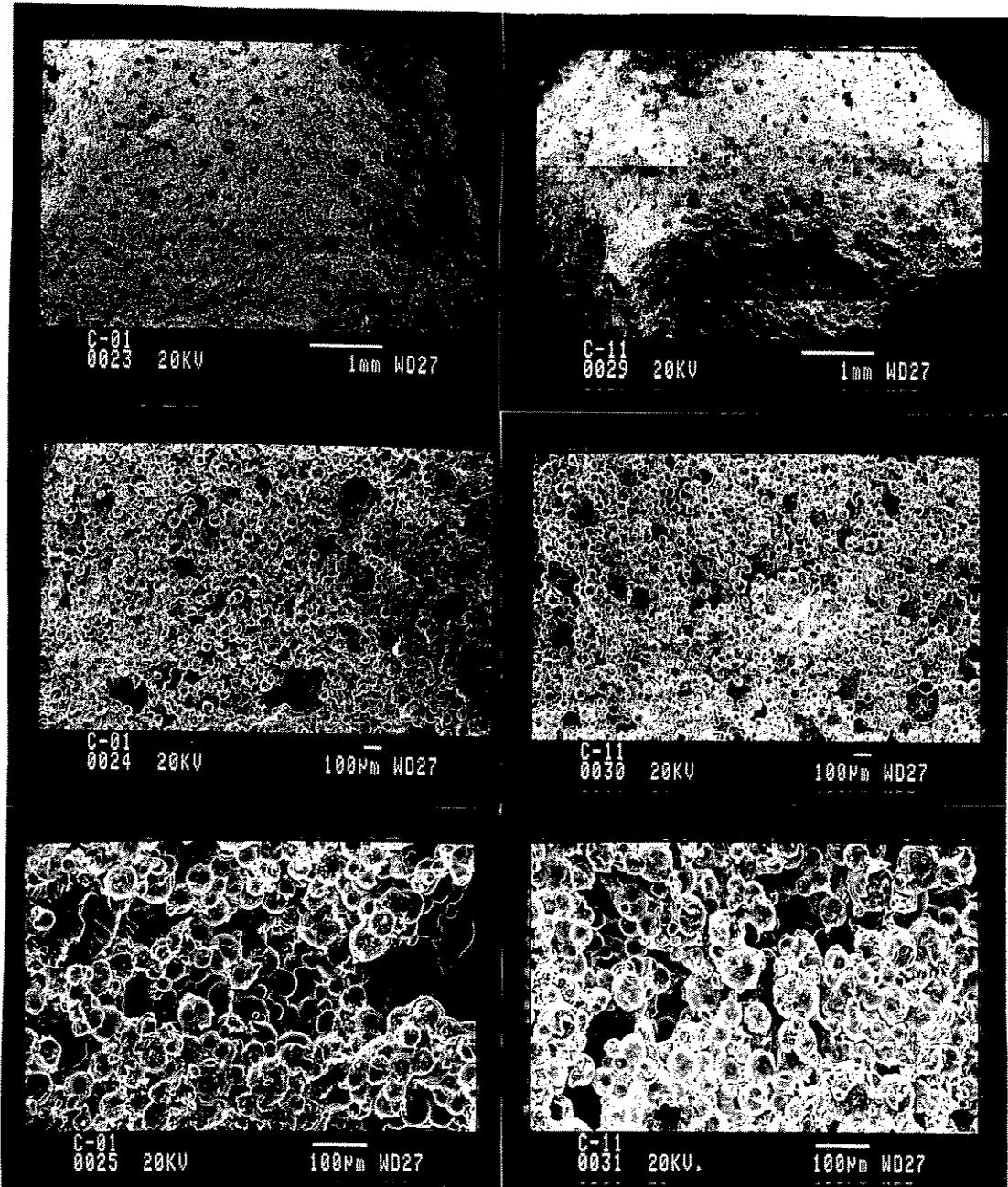


FIGURA 6.21 - Micrografias das Composições C1 e C11 com Diferentes Aumentos ( 20x , 50x e 100x ).

A fig. 6.21 mostra a diferença de microestrutura em função do teor de monômero para as composições C1 e C11 , com maior e menor teor de monômero respectivamente .

O conjunto de micrografias evidencia as diferenças de tamanhos de poros em função da granulometria da resina sólida utilizada . Não se observa diferença visual entre os grãos das resinas sólidas adicionadas e os formados pela polimerização do monômero para micrografias das séries B e C , porém na série A a diferença entre os grãos da resina sólida adicionada e o polímero novo é mais evidente .

### 6.3 - Simulação do Processo de Colagem de Barbotina sob Pressão

#### 6.3.1 - Caracterização da Barbotina

Tabela 6.19 - Análise Química da Barbotina .

ÓXIDOS	(%)
SiO <sub>2</sub>	67,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,40
K <sub>2</sub> O	2,96
Na <sub>2</sub> O	2,64
CaO	0,26
MgO	0,17
TiO <sub>2</sub>	0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48
Perda ao Fogo	5,26
TOTAL	99,70

Tabela 6.20 - Análise Mineralógica da Barbotina .

MINERAIS	( % )
MICA	3,65
CAULINITA	20,40
QUARTZO	29,64
FELDSPATO	32,76
MATÉRIA ORGÂNICA	0,46
TOTAL	99,37

Tabela 6.21- Distribuição Granulométrica de Partículas da Barbotina .

Partículas Menor que :	( % )
53 $\mu\text{m}$	100,0
30 $\mu\text{m}$	89,0
20 $\mu\text{m}$	76,0
10 $\mu\text{m}$	52,0
05 $\mu\text{m}$	38,0
03 $\mu\text{m}$	29,0
02 $\mu\text{m}$	24,0
01 $\mu\text{m}$	18,0

Tabela 6.22 - Características Reológicas da Barbotina .

<i>CARACTERÍSTICA</i>					
PESO ESPECÍFICO ( g/cm <sup>3</sup> )	1.808	1.808	1.810	1.810	1.810
TEMPERATURA ( ° C)	25	30	45	40	45
CONSUMO DEFLOCULANTE (%)	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
VISCOSIDADE ( cp ) a 600 rpm	960	895	765	675	610

### 6.3.2 - Avaliação da Impregnação de Barbotina nas Espumas

O valor percentual de resíduo de barbotina ( partículas finas que impregnaram os poros) , encontrado nas amostras de corpos de prova de espumas de PMMA após calcinação a 1000 °C , e ensaiados por 100 ciclos a uma pressão de 12 bar e 6 min de tempo de espessura podem ser visualizados na Fig 6.22 .

Durante a execução destes testes observou-se que amostras das composições A1 , A6 , A12 e B12 apresentaram valores acumulativos a cada 10 ciclos , estabilizando-se somente próximo aos 100 ciclos . Outra informação não quantificada porém com aspecto qualitativo relevante é a facilidade de destacamento da torta , e descrita da melhor para a pior na seguinte ordem : C1, C6, B1 , C12 , B6 , B12 , A1 , A6 , A12 .

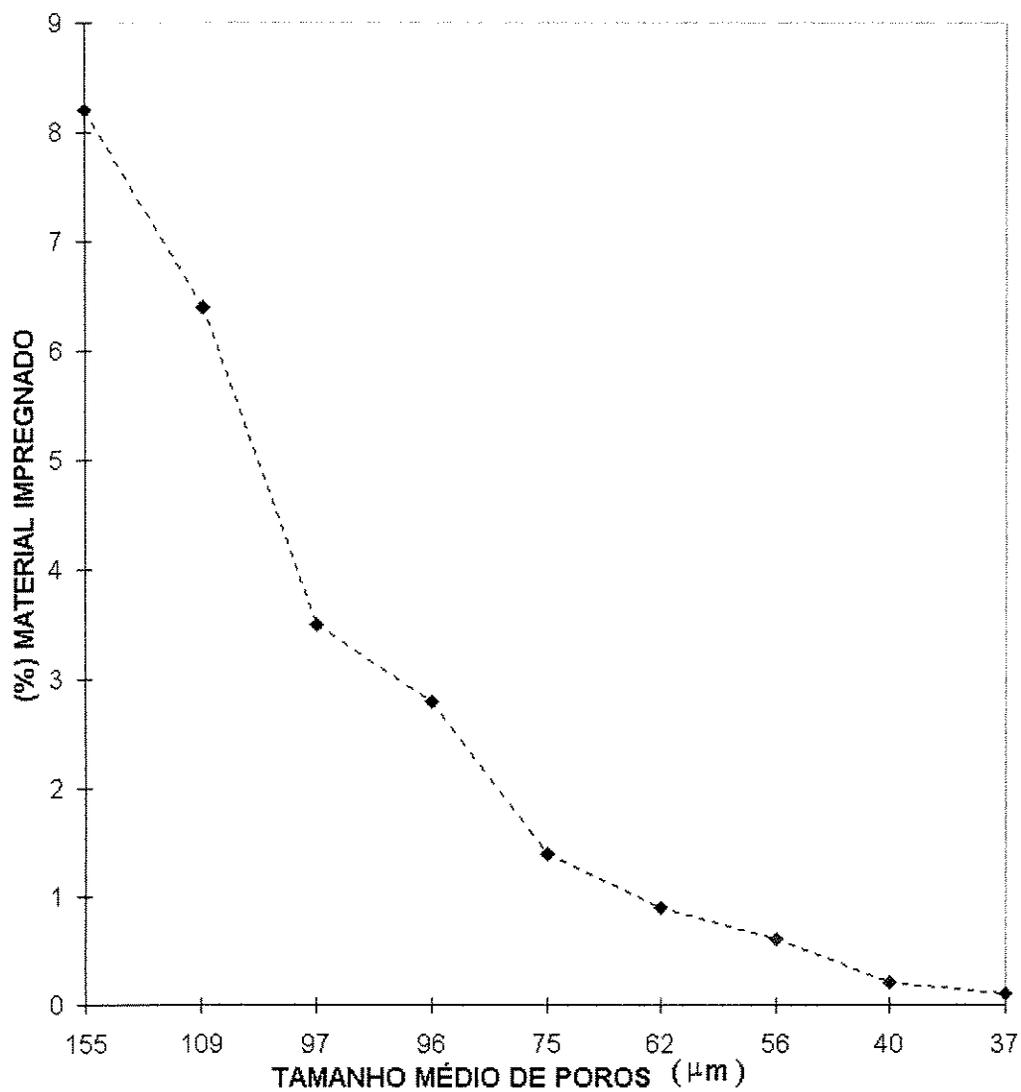


FIGURA 6.22 - Porcentagem de Material Impregnado em Corpos de Prova de Espumas de PMMA , em Função do Tamanho Médio de Poros das Espumas .

### 6.3.3 - Colagem de Barbotina à Pressão Constante ( 12 bar ) para a Composição B6

Tabela 6.23 - Valores de Espessura da Torta , Tempo de Formação de Espessura , Temperatura da Barbotina , para Ensaio da Composição B6 à Pressão Constante de 12 bar .

Esp. Torta ( mm )	Tempo ( min.)	Temperatura( °C )	Pressão ( bar )	Composição
7,2	4	30	12	B6
9,1	6	30	12	B6
9,9	8	30	12	B6
7,5	4	40	12	B6
9,4	6	40	12	B6
10,3	8	40	12	B6
8,4	4	50	12	B6
10,9	6	50	12	B6
11,9	8	50	12	B6

Os resultados da Tabela 6.23 e o gráfico da Fig. 6.23 mostram o efeito significativo da redução da viscosidade do filtrado ( água ) com o aumento da temperatura , e do consequente aumento da velocidade de filtração .

Utilizando-se da eq. 2.5 e dos valores de viscosidade da água apresentados na Tab. 5.4 pode-se verificar o grau de concordância com as relações referidas é muito bom para os pares de temperatura de 30 e 40 °C , e apresenta maior dispersão entre os pares 30-50 e 40-50 °C . Ainda na Fig. 6.23 nota-se que para a temperatura de 50 °C a velocidade de formação de espessura é muito superior à prevista pela diminuição da viscosidade da água . Provavelmente a velocidade de filtração está sendo influenciada , não só pela redução da viscosidade do filtrado , como também por um aumento da permeabilidade das espumas em função da temperatura .

Apesar do resultado extremamente positivo, observado para a velocidade de filtração na temperatura de 50 °C, deve-se levar em consideração que se as propriedades dos meios porosos, principalmente a permeabilidade, estiver realmente sendo alterada em função da temperatura, é provável que as propriedades mecânicas também estejam. Portanto, no sentido de evitar-se deformações plásticas nos moldes e a redução da vida útil, é conveniente adotar-se temperaturas inferiores de trabalho.

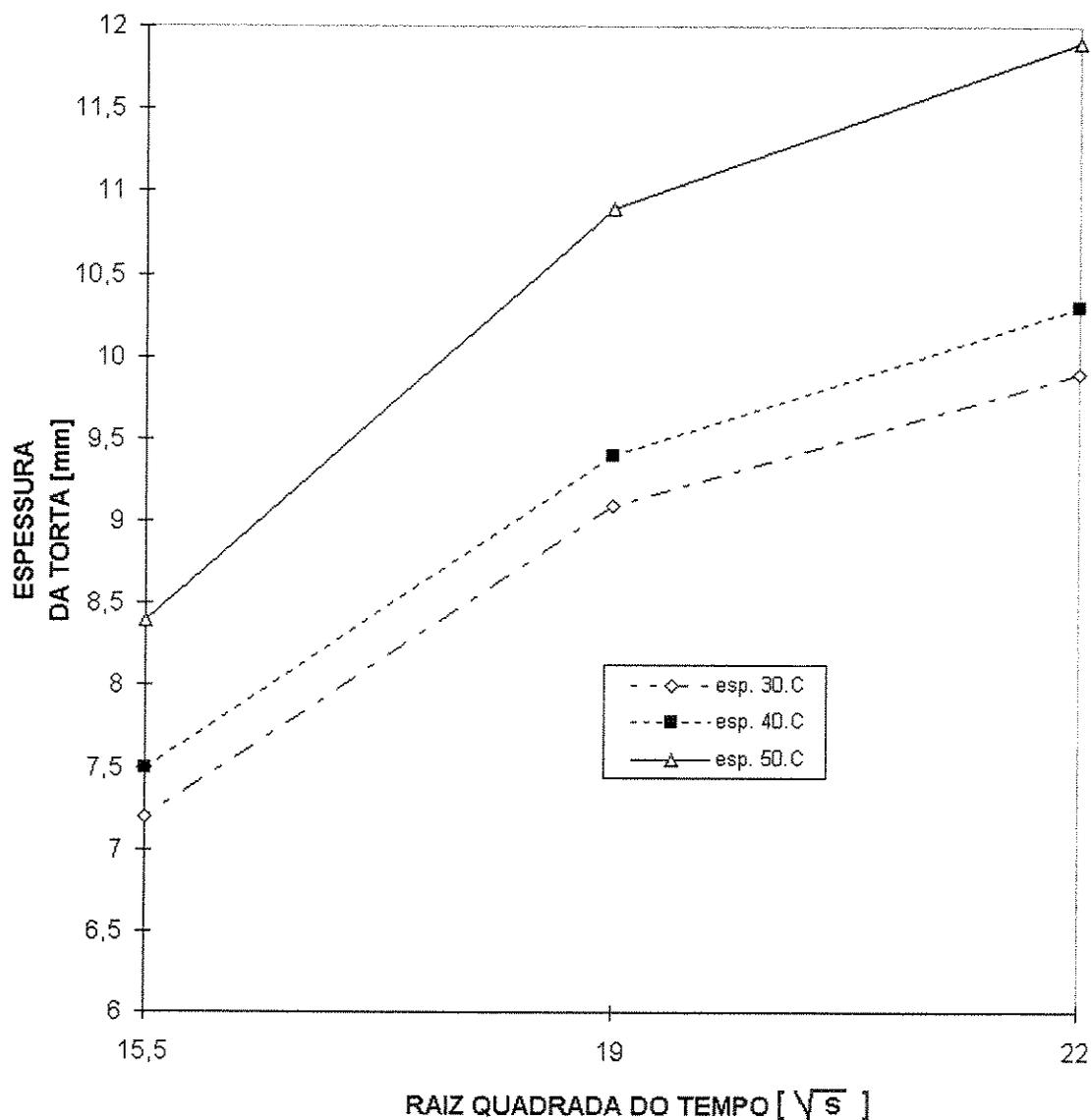


FIGURA 6.23 - Efeito da Temperatura da Barbotina na Velocidade de Filtragem.

### 6.3.4 - Colagem de Barbotina à Temperatura Constante ( 40 °C ) para a Composição B6 .

Os resultados apresentados na Tab. 6.24 , representam o efeito da pressão da barbotina sobre a velocidade de filtração .

Tabela 6.24 - Valores de Espessura da Torta , Tempo de Formação de Espessura , Pressão da Barbotina , para Ensaio da Composição B6 à Temperatura Constante de 40 °C .

Esp. Torta ( mm )	Tempo ( min.)	Temperatura( °C )	Pressão ( bar )	Composição
4,3	4	40	6	B6
6,9	6	40	6	B6
8,1	8	40	6	B6
6,7	4	40	9	B6
8,4	6	40	9	B6
9,6	8	40	9	B6
7,5	4	40	12	B6
9,4	6	40	12	B6
10,3	8	40	12	B6
8,4	4	40	15	B6
10,7	6	40	15	B6
11,6	8	40	15	B6

A Tabela 6.24 e a Fig.6.24 mostram o efeito da pressão de barbotina na velocidade de formação da espessura da torta , ou velocidade de filtração . Observa-se que os valores experimentais apresentam uma boa concordância em relação à eq. 2.4 para o conjunto de pressões 9-12 bar , e melhor ainda para o conjunto 12-15 bar . Já para os pares 6-9 , 6-12 e 6-15 as relações previstas não são atendidas satisfatoriamente . Observando-se ainda a Fig. 6.24 , nota-se uma discrepância muito grande na curva da velocidade de filtração em função do tempo ,

para a pressão de 6 bar , em relação às demais . Uma vez que este comportamento não encontra justificativa na teoria de filtração , é possível identificar a interferência de outro mecanismo ; como por exemplo mecanismos de reações químicas de superfície entre : colóides , eletrólitos e água .

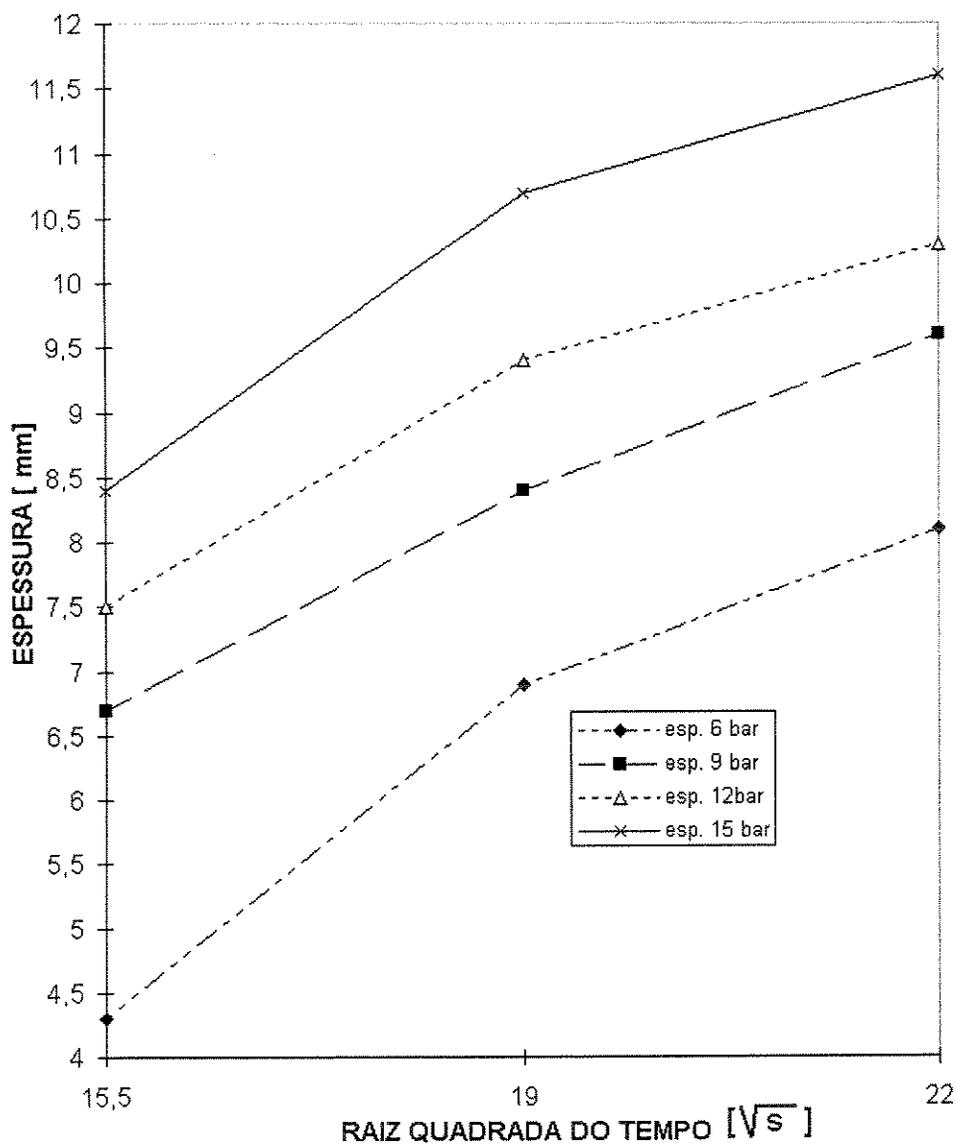


FIGURA 6.24 - Efeito da Pressão de Barbotina na Velocidade de Filtragem .

As Fig. 6.23 e Fig. 6.24 , apresentam uma redução significativa da velocidade de filtragem com o passar do tempo . Uma vez que a impregnação dos poros por partículas de barbotina podem ser desprezadas devido ao pequeno número de ciclos a que cada corpo de prova foi submetido , pode-se afirmar que o efeito observado se deve a compressibilidade da torta no decorrer do ensaio . Assim confirma-se que a hipótese assumida na dedução da eq. 2.2 , na realidade não é verdadeira .

### 6.3.5 - Colagem de Barbotina à Pressão e Temperatura Constantes

Tabela 6.25 - Valores de : Espessura da Torta , Umidade , Tempo de Formação de Espessura , Composições das Espumas ; para Ensaio à Pressão e Temperatura Constantes ( 12 bar , 40 °C ) .

Espessura ( mm)	Umidade (%)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (bar )	Composição
8,8	16,8	4	40	12	A6
11,2	16,2	6	40	12	A6
12,3	15,8	8	40	12	A6
7,5	18,7	4	40	12	B6
9,4	17,6	6	40	12	B6
10,3	17,1	8	40	12	B6
7,1	19,3	4	40	12	C6
9,2	18,4	6	40	12	C6
10,0	17,8	8	40	12	C6

As relações entre as permeabilidades e porosidades das espumas e a das tortas previstas pelas eqs. 2.7 e 2.8 podem ser observadas mais claramente pelas Fig.6.25 e Fig. 6.26 .

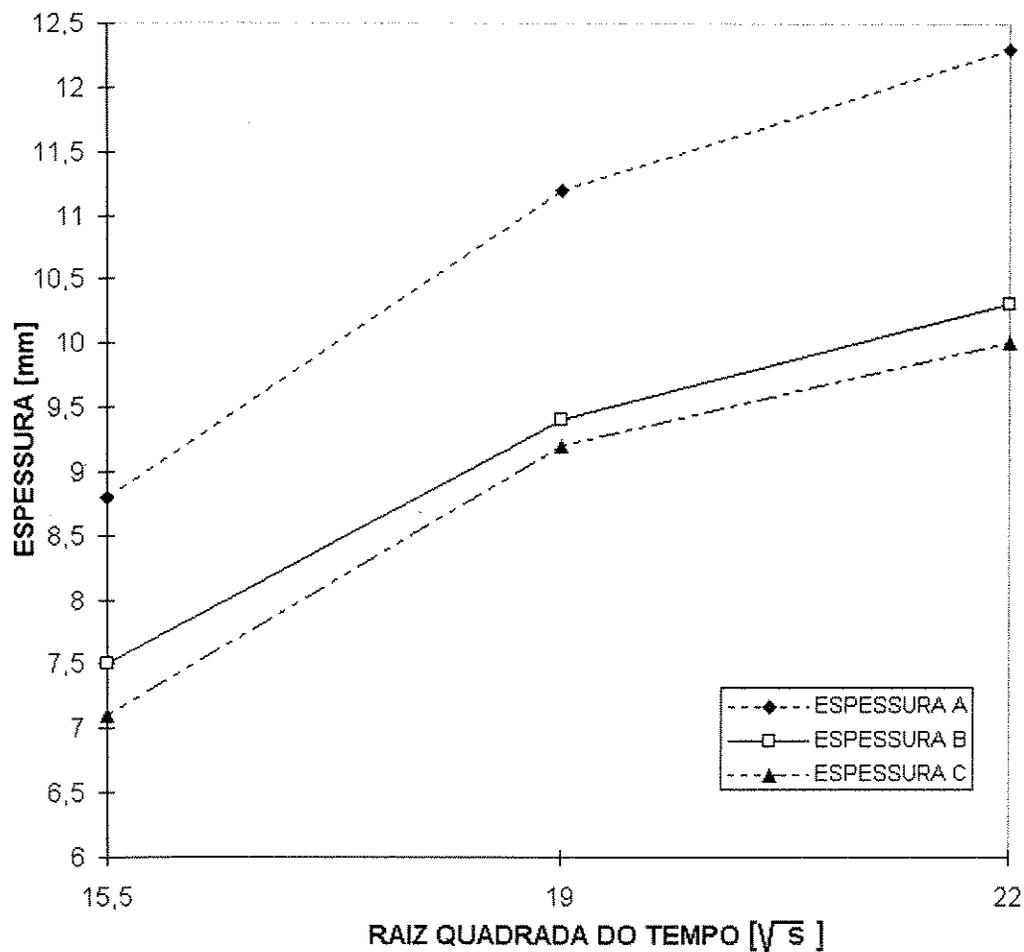


FIGURA 6.25 - Efeito da Composição da Espuma na Velocidade de Filtragem .

De fato as composições B6 e C6 apresentaram um comportamento muito semelhante quanto às características de permeabilidade e porosidade . Os resultados superiores obtidos pela composição A6 não são tão animadores se relembradas as demais características , principalmente a impregnação dos poros .

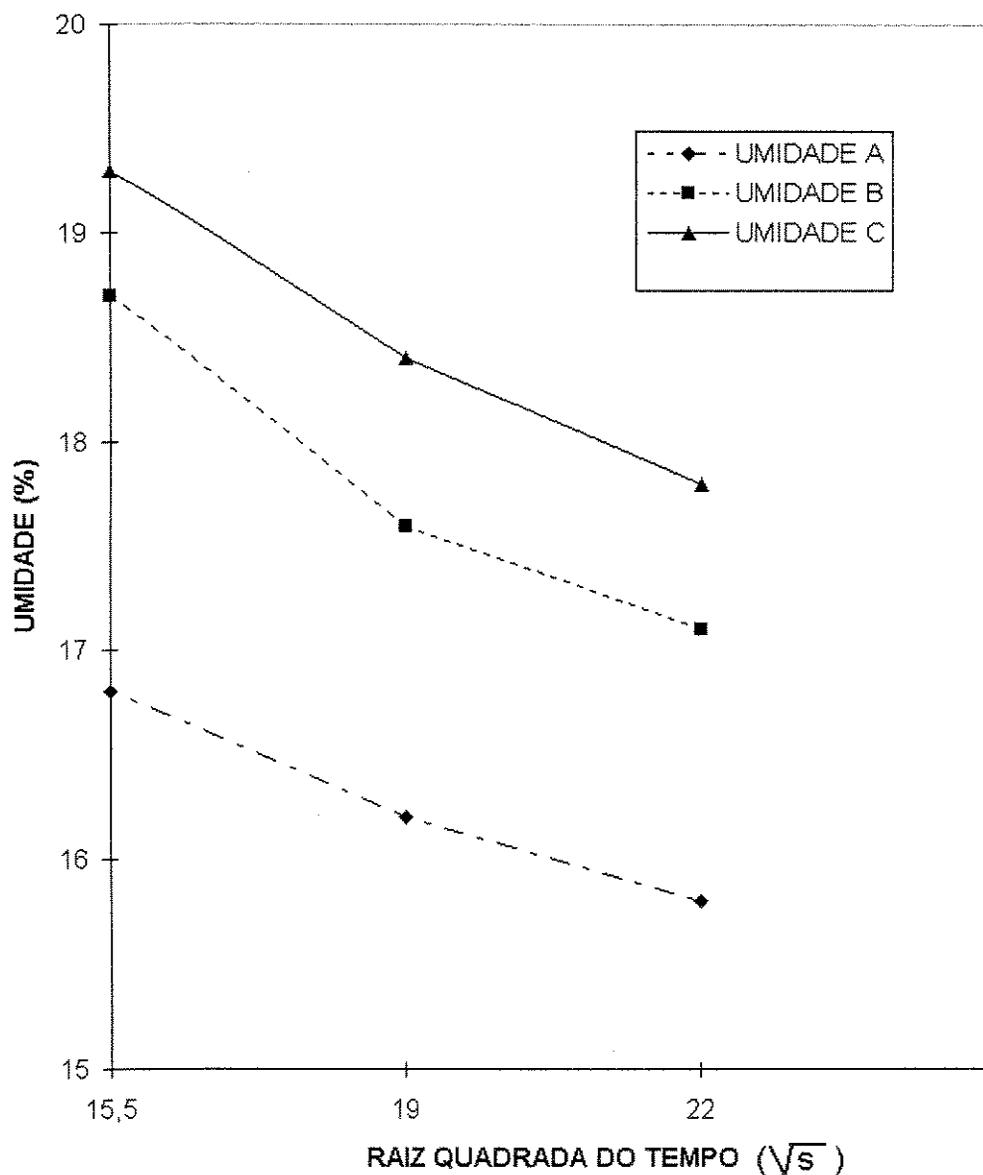


FIGURA 6.26 - Efeito da Composição da Espuma ( porosidade e permeabilidade ) na umidade residual da torta .

Em suma , os ensaios de simulação do processo de colagem de barbotina sob pressão , foram bastantes elucidativos e concordantes com a teoria de filtração , como apontado por uma grande parte dos pesquisadores nesta área , principalmente no tocante à pressão aplicada e à viscosidade do filtrado . Além disto permitiram analisar os diferentes comportamentos das diferentes composições de espuma , não só quanto aos ensaios de caracterização das propriedades dos meios porosos , mas também quanto à aplicação específica prevista ( moldes ) .

O efeito observado nas características das espumas , sobre a velocidade de filtração e o teor de umidade das tortas , pode afetar , entre outras características , a microestrutura do corpo cerâmico. Assim , com a tecnologia desenvolvida , é possível que num futuro próximo a fabricação de cerâmicas especiais ,levando em conta os aspectos de densidade e microestrutura a cru no controle das propriedades pós queima ; permita a aplicação deste processo com outros objetivos que não o de redução de custos e aumento de produtividade .

## Capítulo 7

### **Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos**

A estabilidade da emulsão obtida para o conjunto de materiais e processos descritos foi um fator essencial para o êxito da técnica de Polimerização em Emulsão, tanto para a produção de resinas sólidas como na produção de espumas rígidas. Na produção de resina sólida, além de um excelente rendimento de reação, mostrou-se bastante eficaz para a obtenção de uma granulometria característica e elevado peso molecular. O material tornou-se um insumo essencial para a produção de espumas rígidas, com poros intercomunicantes, e com relevante contribuição para a obtenção de melhores propriedades mecânicas e baixa impregnação de poros por partículas sólidas da barbotina; razões tecnológicas que podem justificar a sua produção em escala industrial.

Na fabricação de espumas, a partir da polimerização em emulsão do Metilmetacrilato, obtendo-se espumas rígidas e com poros intercomunicantes, além do caráter inédito, a possibilidade de controlar as principais características. Mais especificamente constatou-se a possibilidade de se controlar o tamanho médio de poros, por meio da distribuição granulométrica da resina; e a porosidade, por meio do teor de monômero adicionado. A conjunção de ambos os fatores, permitiu controlar ainda: a permeabilidade, a tortuosidade dos poros, e as propriedades mecânicas das espumas.

As propriedades mecânicas das espumas de PMMA, em sua grande maioria, atingiram níveis suficientes para a utilização na fabricação de moldes para o processo de colagem de

barbotina sob pressão . Aos resultados obtidos somam-se uma constatação importante , que é a interdependência das propriedades mecânicas com dois aspectos fundamentais : as características das espumas , principalmente a porosidade e o tamanho médio de poros ; e as propriedades intrínsecas do polímero , neste caso o alto peso molecular da resina obtida experimentalmente . Alia-se a isto , a boa isotropia mecânica alcançada , e os valores individuais das durezas superficiais . O Módulo de Elasticidade foi decisivo para evidenciar as melhores propriedades mecânicas das espumas da série C , obtidas a partir da resina experimental e justificado pela influência do seu alto peso molecular ; mesmo porque as demais propriedades são bastante similares para as demais composições .

A Tomografia Computadorizada mostrou-se totalmente aplicável às espumas em estudo , na detecção de bolhas internas . A sua pronta interpretação dos resultados forneceram subsídios para a adequação do processo , de maneira rápida e precisa .

Os ensaios de simulação do processo de Colagem de Barbotina sob Pressão , foram bastante conclusivos para a adoção do modelo de filtração , como representante da cinética do processo e para a escolha de composições de espumas que apresentem as melhores características de durabilidade e velocidade de filtragem . Além disto as variáveis de : temperatura da barbotina e pressão de trabalho e composição das espumas tiveram seus comportamentos analisados , frente à teoria de filtração , apresentando boa concordância . Além disto estes ensaios reforçaram o grande potencial do processo , obtendo-se velocidades de formação de espessura de parede da peça cerâmica , em torno de 10 vezes superior ao processo convencional .

Constatou-se que o tamanho médio de poros das espumas atua principalmente em dois aspectos : propicia o melhor ou pior destacamento da peça cerâmica ; e define a vida útil dos moldes , pela rapidez com que os poros são impregnados por partículas sólidas da barbotina . Por outro lado a permeabilidade da espuma e a pressão de trabalho são os principais determinantes da velocidade de filtragem ; mesmo a partir do momento em que a permeabilidade da parede formada e a sua compressibilidade reduzem a velocidade de filtragem , os valores finais são bem superiores àqueles obtidos em moldes de gesso e baixas pressões .

A análise dos parâmetros envolvidos permitiu definir a composição B6 , com propriedades mecânicas satisfatórias , pequena impregnação de poros , velocidade de filtragem grande o suficiente para aceleração do processo de conformação , com longa vida útil prevista , e possibilidade de trabalho durante 24 hs/dia sem a saturação do meio poroso . Esta última em função também , do método construtivo e operacional dos moldes , aqui apresentado e objeto do pedido de Patente MU 7.501.070 - INPI . Evidentemente que nesta escolha optou-se por uma composição que além de atender as necessidades , seja produzida com material existente no mercado , e permita a fabricação imediata dos referidos moldes , pois do contrário as composições da série C , que apresentaram os melhores resultados , no tocante às propriedades mecânicas , seriam sem dúvida as eleitas .

As diversas composições de espumas apresentadas , os resultados obtidos , e a certeza do domínio das características dos meios porosos , viabilizam também a possibilidade de adequação da espuma às características da barbotina a ser utilizada , buscando-se uma otimização entre a granulometria da barbotina , o tamanho médio dos poros , a permeabilidade , e as propriedades mecânicas das espumas . Tudo isto , sem dúvida , deverá permitir a extensão do processo de colagem de barbotina sob pressão , para outros tipos de materiais cerâmicos , como por exemplo : os refratários e as cerâmicas especiais .

Os resultados também constituem um acervo tecnológico para futuros estudos em duas áreas distintas : i) A síntese de polímeros em emulsão , que demonstrou sua validade tecnológica na produção de resinas com alto peso molecular , permitindo aplicações não convencionais principalmente no tocante às propriedades mecânicas ; ii) a produção de artigos de cerâmica técnica ( carbetos, nitretos , óxidos ) por meio da Colagem de Barbotina sob Pressão , cujo interesse tecnológico situa-se na alta compactação a cru , microestrutura homogênea , isenta de defeitos de formação , e geometria complexa .

## Referências Bibliográficas

- [ 1 ] FELLETTI , G. D . , CONSTANTINI , S. ; **Tecnologia ed Impianti Ceramici : Passato , Presente e Futuro** . *Ceramica Informazione* , v 361 , p. 203 - 211 , Maggio 1996 .
- [ 2 ] LABROZZI , E. ; **Castings from the Beginning up to Present-Day Technology** . *Ceram. Eng. Sci.* , v15 , p. 93 - 97 , 1994 .
- [ 3 ] NÜENBERGER , G. ; ZIMMERMANN , H. ; **Pressure Casting -The State of the Art** . *Interceram.* , v 3 , p. 46 - 48 , 1988 .
- [ 4 ] NETZSCH Co. ; **Pressure Casting Advances into Sanitaryware** . *Ceramic Industries International* , v 105 , No. 110 , p. 18 , 1995 .
- [ 5 ] KRAUS , J. ; **Pressure Casting in Silicate Ceramics** . *Industries Forum* , v 70 , No.5, p. 219 - 221 , 1993 .
- [ 6 ] KRAPUNOV, O.G. ; SHULIN , V.A. ; **Production Line for Casting Ceramics Components** . *Plenum Publishing Corporation* , p. 264 - 266 , 1991 .
- [ 7 ] SACMI Co ; **Sacmi Production Plant for Sanitaryware** . *L'Industrie Céramique* , v 6 , No.88 , p. 408 , 1995 .
- [ 8 ] KORANSHA Co ; **Slip Casting Process for Ceramics**. *Technical Ceramics International* , p. 8 , 1991 .
- [ 9 ] SAKAMOTO , M. ; et al ; **Development of the Sponge Cast Aluminum and its Application to the slip Casting Mold** . *Journal of Japan Institute of Light Metals* , v 4 , No. 7 , p. 459 - 464 , 1991 .

- [ 10 ] KONDO , Y.; et al ; **Porous Alumina Ceramics for Slip Casting Molds** . *Kagawa Industrial Technology Center Journal* , v 1 , No. 1 , p. 69 - 74 , 1995 .
- [ 11 ] KONDO , Y.; et al ; **Slip Casting of Alumina Using Porous-Alumina Mold** . *Journal of Ceramic Society of Japan* , v 101 , No. 1176 , p. 928 - 931 , 1993 .
- [ 12 ] KAWASAKI STEEL Co .; **Super High-Pressure Slip Casting Facility for Ceramics** . *High Tech. Ceramics News* , p. 6 , 1991 .
- [ 13 ] FRASSEK , L. ; HENNICKE , H.W.; **Some Aspects Relative to Pressure Slip Casting of Suspensions Free of Clay** . *Dtsh Keram* , v 5 , No. 2 , p. 61 - 72 , 1989 .
- [ 14 ] FRASSEK , L. ; HENNICKE , H.W.; **Some Aspects of Pressure Slip Casting with Non-Clay Suspensions** . *Ceramic Forum International* , v 6 , No. 10 , p. 443 -446 , 1990 .
- [ 15 ] OSAKA FUJI KOGYO Co ; **High Pressure Slip Casting Method for Ceramics** . *High Performance Ceramic* , v 2 , No. 6 , p. 16 , 1990 .
- [ 16 ] GRAZZINI , H.H. ; WILKINSON , D.S. ; **Slip Casting under Pressure** . *Ceram. Eng. Sci. Proceedings* , v 13 , No. 7 - 8 , p. 528 - 535 , 1992 .
- [ 17 ] BERGER , I. ; SEIDEMANN , I. ; BAUMGARTEN , A. ; **Formation of Casting Pores in Slip Casting Products - Means Prevention** . *DKG* , v 67 , No. 6 , p. 239 - 244 , 1990 .
- [ 18 ] DORST Co ; **Pressure Casting** . *Dorst Catalogue* , Germany , 1994 .
- [ 19 ] BRÖTZ , F.J. ; **Modern Technologies in the Production of Sanitaryware** . *Interceram.* , v 44 , No. 6 , p. 419 - 421 , 1995 .
- [ 20 ] NASSETTI ETTORE SpA ; **Impianto de Pressa Colaggio ad Alta Pressione IPA con Forme in Resina Microporosa** . *Nassetti Catalogue* , Italy , 1994 .
- [ 21 ] PORVAIR CERAMICS LTD ; **Benefits of the Porvair Pressure Casting System for Sanitaryware Production** . *Porvair Catalogue* , U.K. , 1994 .
- [ 22 ] PORVAIR CERAMICS LTD ; **Porvair Pressure Casting Increases Production in Sanitaryware** . *Porvair Catalogue* , U.K. , 1995 .

- [ 23 ] HAMPTON , J.H.D. ; SAVAGE , S.B. ; DREW , R.A.L. ; **Experimental Analysis and Modeling of Slip Casting** . *J. Am Ceramic Soc.*, v 71 , No. 12 , p.1040 - 1045 , 1988 .
- [ 24 ] HAMPTON , J.H.D. ; SAVAGE , S.B. ; DREW , R.A.L. ; **Experimental Analysis of Fine-Particle Migration During Ceramic Processes** . *J. Am. Ceramic Soc.*, v 75 , No. 10 , p. 2726 - 2732 , 1992 .
- [ 25 ] LI , C.H. ; MANCINI , K. ; ROBINSON , G.C. ; **Improved Casting Slip Properties with Extended Particle-Size Distribution and Change in Defloculation** . *Ceram. Eng. Sci.Proceedings* , v 15 , No. 1 , p.1 - 15 , 1994 .
- [ 26 ] KOSTIC , B. ; GASIC , M. ; **Influence of Temperature and Solid Content on Fused Silica Slip-Casting Kinetics** . *Ceramics International* , v 18 , p. 65 - 68 , 1992 .
- [ 27 ] FRASSEK , L. ; HENNICKE , H.W. ; **Some Aspects of Pressure Slip Casting with Nonclay Suspensions** . *DKG Symposium "Modern Ceramic Shapes Method* , Bayreuth , Nov. 1989 .
- [ 28 ] ITO , H. ; MATSUMOTO , A. ; **Mould Used in Pressure Casting Ceramic Articles** . *United States Patent* , No. 4884959 , Dec. 1989 .
- [ 29 ] ITO , H. ; MATSUMOTO , A. ; **Method of Making Mold Used in Slip Casting Process** . *U.K Patent Application* , No. 2195941 A , Apr. 1988 .
- [ 30 ] ITO , H. ; MURATA , K. ; KOHMURA , K. ; **Sliping Cast Molds** . *United States Patent* , No. 5046937 , Sept. 1991 .
- [ 31 ] ITO , H. ; MATSUMOTO , A. ; **Porous Mold for Pressure Slip Casting** . *United States Patent* , No.4874304 , Oct. 1989 .
- [ 32 ] ITO , H. ; MURATA , K. ; KOHMURA , K. ; **Divisible Slip Casting Molds** . *United States Patent* , No. 5020903 , Jun. 1991 .
- [ 33 ] MURATA , K. ; ITO , H. ; **Porous Layer for a Pressure Casting Molds** . *European Patent Application* , No. 0463375 A2 , May 1991 .

- [ 34 ] WILL , G. ; **Mold for Molding Ceramics Materials** . *United States Patent* , No.5033950 , Jul. 1991 .
- [ 35 ] WILL , G.; **Porous Mould Materials , Their Production and Their Use for Forming Ceramic Castings** . *European Patent Application* , No . 0516224 A1 , May, 1992 .
- [ 36 ] NASSETTI , R. ; **Manufacturing Method and Mould Made According to Such Method for Moulding Ceramic Articles** . *European Patent Application* , No. 0496471 A1 , Jan. 1991 .
- [ 37 ] GALHARDI , A.C.; **Processo de Fabricação de Moldes Plásticos Porosos para Utilização na Produção de Produtos Cerâmicos Conformados por Fundição sob Pressão e Moldagem Plástica** . *INPI - Brasil* , No. MU 7501070 , Jun. , 1995 .
- [ 38 ] GUITIAN , R. ; **Evolução dos Conceitos de Polímeros e de Polimerização** . *Química e Derivados* , p.32 - 40 , 1994 .
- [ 39 ] **Matérias Primas : Características e Aplicações de Materiais Plásticos na Indústria** . *Mundo Mecânico* , p. 23 - 30 , Dez. 1985 .
- [ 40 ] KINLOCH , A.J. ; YOUNG , R.J. ; **Fracture Behaviour of Polymers** . *Chapman & Hall* , 496 p. , London , 1995 .
- [ 41 ] **Matérias Primas : Características e Aplicações de Materiais Plásticos na Indústria** . *Mundo Mecânico* , p.22 - 27 , Fev. 1986 .
- [ 42 ] **Matérias Primas : Características e Aplicações de Materiais Plásticos na Indústria** . *Mundo Mecânico*, p. 50 - 53 , Jul. 1986 .
- [ 43 ] **Matérias Primas : Características e Aplicações de Materiais Plásticos na Indústria** . *Mundo Mecânico* , p. 29 - 32 , Set. 1986 .
- [ 44 ] **Matérias Primas : Características e Aplicações de Materiais Plásticos na Indústria** . *Mundo Mecânico* , p. 46 - 48 , Out. 1986 .
- [ 45 ] **Matérias Primas : Características e Aplicações de Materiais Plásticos na Indústria** . *Mundo Mecânico*, p. 58 - 62 , Março 1986 .

- [ 46 ] NIELSEN , L.E. ; **Mechanical Properties of Polymers and Composites** . *Marcel Dekker Inc.* , 556 p. , N.Y. 1974 .
- [ 47 ] TARGER , A. ; **Physical Chemistry of Polymers** . *MIR Publishers* , 653 p. , Moscow , 1978 .
- [ 48 ] YOUNG , R.J. ; LOVELL , P.A. ; **Introduction to Polymers** . *Chapman & Hall* , 443 p. , London 1995 .
- [ 49 ] SEYMOUR , R.B. ; **Modern Plastics Technology**. *Reston Publishing Co.*, p.120 - 121 , USA , 1975 .
- [ 50 ] **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics** . *ANSI / ASTM* , D 638 - 77 a , Aug. 1977 .
- [ 51 ] **Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics** . *ANSI / ASTM* , D 695 - 77 , Nov. 1977 .
- [ 52 ] **Standard Recommended Practice for Testing Stress - Relaxation of Plastics** . *ANSI / ASTM* , D 2991 - 71 , reaproved 1978 .
- [ 53 ] **Standard Test Methods for Tensile , Compressive and Flexural Creep and Creep - Rupture of Plastics** . *ANSI / ASTM* , D 2990 - 77 , Jan. 1978 .
- [ 54 ] **Plásticos Rígidos - Determinação das Propriedades à Flexão** . *ABNT* , 10027 NB 7447 , Julho 1982 .
- [ 55 ] **Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials** . *ANSI / ASTM* , D 256 - 78 , Dec. 1978 .
- [ 56 ] MANO , E.B. ; **Polímeros como Materiais de Engenharia** . *Ed. Edgard Blücher Ltda* , p.9 - 17 , SP , 1991 .
- [ 57 ] ALFREY , T. ; **Polímeros Orgânicos** . *Ed. Edgard Blücher Ltda* , p.105 - 109 , SP , 1971 .
- [ 58 ] SHARMA , M.K. ; SHAH , D.O. ; **Introduction to Macro and Microemulsions** . *American Chemical Society* , p.1 - 18 , 1985 .

- [ 59 ] MATSUMOTO , S. ; **Formation and Stability of Water-in-Oil Emulsion** .  
*American Chemical Society* , p. 416 - 436 , 1985 .
- [ 60 ] SHARMA , M.K. ; SHAH , D.O. ; **Macro and Microemulsion in Enhanced Oil Recovery** . *American Chemical Society* , p.149 - 172 , 1985 .
- [ 61 ] MELIK , D.H. ; FOGLER , H.S. ; **Colloidal Stability Comparison of Sedimentation with Sedimentation-Flocculation** . *American Chemical Society* ,  
p.461 - 464 , 1985 .
- [ 62 ] CARNALI , J.O. ; FOWKES , F.M. ; **Micellar Structure and Equilibria in Aqueous Microemulsions of Methylmetacrylate** . *American Chemical Society* , p.287 - 302 ,  
1985 .
- [ 63 ] FRIBERG , S.E. ; FLAIM , T.O. ; PLUMMER , P.L.M. ; **Stability of Premicellar Aggregates in Water-in-Oil Microemulsion Systems** . *American Chemical Society* ,  
p.33 - 39 , 1985 .
- [ 64 ] FLORENCE , A.T. ; WHITEHILL , D. ; **Stability and Stabilization of Water-in - Oil Multiple Emulsion** . *American Chemical Society* , p.359 - 380 , 1985 .
- [ 65 ] **Emulsion Polymerization** . *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* ,  
John Wiley & Sons , USA , v 6 , p.1 - 51 , 1965 .
- [ 66 ] MASCHIO , C. ; ARRUDA , A.C.F. ; LOTUFO , R.A. ; **Tomografia Computadorizada de Raios-X em Ensaaios não Destrutivos de Materiais Aeroespaciais** . *XV Congresso Nacional de Ensaaios Não Destrutivos* . Anais do XV , SP , p.68 - 78 , 1996 .
- [ 67 ] BANSAL , A. ; ISLAM , M.R. ; **State of the Art - Review of Nondestructive Testing with Computer-Assisted Tomography** . *Society of Petroleum Engineers* ,  
Alaska , May , 1991 .
- [ 68 ] BATHIAS , C ; WU , T. ; POTTER , F. ; **Defect Characterization in Composite Materials Using X-Ray Computer Assisted Tomography** . *In Proceedings of the 1.994 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* . *American Society of mechanical Engineers , Aerospace Division* , N.Y , AD 43 , p.37 - 74 ,  
1994 .

- [ 69 ] BATHIAS , C. ; CAGNASSO , A. ; **Application of X-Ray Tomography to the Nondestructive Testing of High Performance Polymer Composites** . *Damage Detection in Composite Materials* , ASTM STP 1128 , J. E. Masters Ed. , American Society for Testing and Materials , Philadelphia , p.3554 , 1992 .
- [ 70 ] BERTIN , E.P. ; **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis** . *Plenum Press* , N.Y. , 679 p. , 1970 .
- [ 71 ] BUSHONG , S.C. ; **Radiologic Science for Technologists** . *Mosby Year Book* , 5<sup>a</sup>. Ed. , St. Louis , 714 p. , 1993 .
- [ 72 ] COSHELL , L. ; McIVER , R.G. ; CHANG , R. ; **X-Ray Computed Tomography of Australian Oil Shales : Non-Destructive Visualization and Density Determination** . *Fuel* , v 73 , No. 8 , p.1317 - 1321 , 1994 .
- [ 73 ] DUNSMUIR , J.H.; et al ; **X-Ray Microtomography . A New Tool for the Characterization of Porous Media** . *Society of Petroleum Engineer* , Dallas , Oct. 1991 .
- [ 74 ] AMIX , J.W.; et al ; **Petroleum Reservoir Engineering - Physical Properties** . *McGraw Hill Book Co.*, N.Y . p. 43 - 101 , 1960 .