

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CÂMPUS CURITIBA

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA

CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MARIANA PISKORZ PALUCH

**OBTENÇÃO DE ESPUMA MICROPOROSA PARA USO EM
MOLDE DE COLAGEM SOB PRESSÃO DE PEÇAS CERÂMICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

(Tcc2 - Nº de Inscrição - 10)

CURITIBA

2015

MARIANA PISKORZ PALUCH

**OBTENÇÃO DE ESPUMA MICROPOROSA PARA USO EM
MOLDE DE COLAGEM SOB PRESSÃO DE PEÇAS CERÂMICAS**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

.

Orientadora: Profa. Ph.D. Márcia Silva de Araújo

CURITIBA

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "OBTENÇÃO DE ESPUMA MICROPOROSA PARA USO EM MOLDE DE COLAGEM SOB PRESSÃO DE PEÇAS CERÂMICAS", realizado pela aluna Mariana Piskorz Paluch, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof.Ph.D. Márcia Silva de Araújo

Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva

Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Marcos Flávio de Oliveira Schiefler Filho

Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 30 de novembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

À professora Márcia Silva de Araújo, pela paciência e o compartilhamento de seus vastos conhecimentos essenciais para a conclusão desta monografia.

Aos familiares e amigos, pelo incentivo e pelo apoio constante.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura física, equipamentos, equipe de professores e estagiários.

RESUMO

PALUCH, Mariana Piskorz (aluna). Obtenção de Espuma Microporosa para Uso em Molde de Colagem Sob Pressão de Peças Cerâmicas. 2015. 72 f. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal Paraná. Câmpus Curitiba, 2015.

A conformação de peças cerâmicas por colagem de barbotina é um dos processos tradicionalmente mais difundidos nas indústrias e que demanda uma grande quantidade de moldes de gesso e mão de obra. Como alternativa, estudou-se a confecção de molde poroso em resina epóxi, usado para o método de colagem sob pressão, que quando é comparado aos métodos tradicionais apresenta maior produtividade. O resultado do estudo experimental tem como objetivo encontrar opções para elaborar moldes de espuma epóxi com carga mineral. Para isso, foram analisadas diversas misturas com diferentes quantidades de emulsão (água+óleo+surfactante), já que a resina epóxi possui sua proporção fixa na mistura, assim como a carga mineral. Para caracterizar as espumas obtidas foram realizadas medidas de densidade, análise em microscopia eletrônica de varredura, ensaios de compressão e de capacidade de absorção de água. Os resultados mostraram que com menor quantidade de água maior é a densidade, menor é a quantidade de poros, maior é o módulo de elasticidade, menor é a deformação numa tensão de 1,5 MPa, menor é a deformação permanente e é menor a capacidade em absorver água. Com base nesses estudos e em estudos complementares, em busca de aperfeiçoamento das composições, será possível utilizá-la na indústria cerâmica de louças de mesa brasileira futuramente.

Palavras-chave: resina epóxi, colagem sob pressão, espuma microporosa.

ABSTRACT

PALUCH, Mariana Piskorz (aluna). Obtenção de Espuma Microporosa para Uso em Molde de Colagem Sob Pressão de Peças Cerâmicas. 2015. 72 f. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal Paraná. Câmpus Curitiba, 2015.

The conformation of ceramic pieces by slip casting is one of the processes more traditionally widespread in industries that demand a lot of plaster casts and workmanship. Alternatively, we study the production of porous mold in epoxy resin used for high pressure casting, which when compared to traditional methods has increased productivity for a given company. The results of the experimental study aim to find options to prepare epoxy foam molds with mineral filler. For this purpose, it analyzed several mixtures containing different amounts of emulsion (oil + water + surfactant), since the epoxy resin has a fixed proportion in the mixture as well as the filler. To characterize the foams obtained were carried out density measurements, scanning electron microscopy, compression test and water absorption capacity. The results showed that with a lower amount of water is the highest density, lower porosity, higher modulus of elasticity, lower permanent deformation and worse capacity to absorb water. Based on these studies and further studies in search of improvement of the compositions, in the future you can use it in Brazilian industry of ceramic tableware.

Keywords: epoxy resin, slip casting under pressure, microporous foam.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molde para colagem sob pressão com objeto de estudo indicado	13
Figura 2 – Fluxograma do Processamento de Materiais Cerâmicos	15
Figura 3 – Princípio de funcionamento da colagem de barbotina.....	17
Figura 4 – Etapas da colagem de barbotina sólida	18
Figura 5 – Etapas da colagem de barbotina com drenagem.....	18
Figura 6 – Princípio de funcionamento da colagem sob pressão.....	19
Figura 7 – Grupos de Epoxi.....	22
Figura 8 – Exemplo de resina epóxi à base de Bisfenol A	23
Figura 9 – Exemplo de resina epóxi de Bisfenol F	23
Figura 10 – Exemplo de resina epóxi bromada	24
Figura 11 – Exemplo de resina epóxi flexível.....	24
Figura 12 – Classificação reológica dos fluidos viscosos.....	28
Figura 13 - Comportamento reológico dos fluidos.....	30
Figura 14 – Sequências para a mistura de espumas com emulsão em sua composição	35
Figura 15 – Molde de silicone para produção das espumas	37
Figura 16 – Equipamento para medição de permeabilidade ao ar	38
Figura 17 – Amostras submetidas ao ensaio de difusão por capilaridade	39
Figura 18 – Espumas feitas com carbonato de amônia como agente expensor	43
Figura 19 – Composições 1 e 2.....	43
Figura 20 – Composições 3 e 4.....	44
Figura 21 – Composições 5, 6 e 7.....	44
Figura 22 – Secção transversal de espuma com poros não conectados	45
Figura 23 – Espuma com presença de poros interconectados.....	47

Figura 24 – Duas espumas com diferentes quantidades de carga mineral.....	48
Figura 25 – Espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para duas partes de emulsão.....	51
Figura 26 – Espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para uma parte de emulsão	51
Figura 27 – Espuma com proporção volumétrica uma parte de resina para 0,75 partes de emulsão.....	52
Figura 28 – Espumas no início de processo de cura.....	53
Figura 29 – Espuma expelindo água e óleo após compressão	54
Figura 30 – Espumas em corte no sentido axial.....	55
Figura 31 – Espumas em corte no sentido radial	55
Figura 32 – Medição da “parede vermelha” após 24 horas em contato com água....	64
Figura 33 – Imagem analisada por MEV da região que foi analisada pelo EDS da espuma microporosa.....	65
Figura 34 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,25 de emulsão	66
Figura 35 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,50 de emulsão	67
Figura 36- Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,60 de emulsão	67
Figura 37 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,70 de emulsão	67
Figura 38 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,75 de emulsão	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações da resina epóxi e agente de cura.....	31
Tabela 2 – Composições de espumas com carbonato de amônia.....	33
Tabela 3 – Composição de espuma utilizando água.....	34
Tabela 4 – Composições das emulsões e condições de preparação.....	36
Tabela 5 - Composições para elaboração de espumas em partes mássicas.....	36
Tabela 6 – Composição de espuma com aumento de carga mineral.....	45
Tabela 7 – Composições com variações na quantidade de carga mineral	47
Tabela 8 – Composições de emulsões	48
Tabela 9 – Comparação da densidade aparente antes e após lavagem.	54
Tabela 10 – Densidade Aparente.....	56
Tabela 11 – Deformação a 1,5 MPa.....	58
Tabela 12 – Módulo de Elasticidade	60
Tabela 13 – Deformação permanente.....	63
Tabela 14 – Composição química da espuma microporosa.....	66

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Log da tensão de cisalhamento em função do Log da taxa de cisalhamento	41
Gráfico 2 – Velocidade de cura com variação da quantidade do Tween 80.....	42
Gráfico 3 – Volume de poros devido à quantidade de Tween 80 e água	49
Gráfico 4 – Densidade aparente versus proporção de emulsão na espuma	57
Gráfico 5 – Deformação a 1,5 MPa versus proporção de emulsão na espuma	59
Gráfico 6 – Módulo de elasticidade devido à proporção de emulsão na mistura.....	61
Gráfico 7 – Tensão versus deformação	62
Gráfico 8 – Deformação permanente versus proporção de emulsão na espuma.....	63
Gráfico 9 – Espessura da camada de absorção da água com corante em relação a proporção volumétrica de emulsão na mistura.....	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação das espumas com diferentes sequências de elaboração ..	46
Quadro 2 - Comparação da deposição líquida das espumas de emulsão	50
Quadro 3 - Porosidade devida à quantidade de água e Tween 80	50
Quadro 4 - Acompanhamento do ensaio de difusão por capilaridade.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

APL – *Arranjo produtivo local*

DGEBA - *Éter diglicidílico do bisfenol-A*

FINEP – *Financiadora de Estudos e Projetos*

ICMS - *Operações relativas à Circulação de Mercadorias e sobre Prestações de Serviços de Transporte Interestadual e Intermunicipal e de Comunicação*

MEV – *Microscopia Eletrônica de Varredura*

MCT – *Ministério da Ciência e Tecnologia*

N – *Newton*

Pa – *Pascal*

PR - *Paraná*

PIB - *Produto Interno Bruto*

PVC – *Poli(cloreto de vinila)*

RPM – *Rotação por minuto*

SEBRAE – *Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas*

UTFPR - *Universidade Tecnológica Federal do Paraná*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	Colagem sob pressão	14
2.1.1	Processamento de Materiais Cerâmicos	14
2.1.2	Princípio de funcionamento da colagem sob pressão.....	17
2.1.3	Vantagens e desvantagens da colagem sob pressão em relação à colagem de barbotina	20
2.1.4	Tipos de moldes	21
2.2	Resina Epóxi.....	22
2.2.1	Composição de espumas de epóxi e o papel de cada componente	24
2.2.2	Variáveis de controle que influenciam no tamanho e na distribuição de poros	26
2.2.3	Reologia	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	Materiais	31
3.2	Caracterização Reológica	32
3.3	Composições da espuma com carbonato de amônia	32
3.4	Composições da Espuma a partir de Emulsão.....	34
3.4.1	Teste Preliminar	34
3.4.2	Emulsão	35
3.4.3	Espuma	36
3.5	Obtenção de Moldes de Silicone.....	37
3.6	Densidade Aparente	38
3.7	Permeabilidade ao Ar	38
3.8	Ensaio de Difusão por Capilaridade	39
3.9	Resistência à Compressão	40
3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
4	RESULTADOS.....	41
4.1	Ensaio Reológico	41
4.2	Espumas a partir de Carbonato de Amônia.....	42
4.3	Espumas a partir de Emulsão	46
4.3.1	Ensaio preliminar.....	46
4.3.2	Emulsão	48
4.3.3	Espumas de emulsão	51
4.4	Obtenção de Corpos de Prova.....	52
4.5	Densidade Aparente	53
4.6	Permeabilidade ao ar	57
4.7	Ensaio de Compressão.....	57
4.8	Difusão por capilaridade	63
4.9	Análise por microscopia de varredura	65
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O termo “cerâmica” surge da palavra de origem grega *keramikus* que significa matéria queimada, assim, material cerâmico pode ser definido como materiais de construção obtidos pela secagem e cozimento (VIEIRA, 2006). A cerâmica tem um papel de importância desde a civilização antiga, quando começou a surgir a necessidade de armazenar alimentos. No período mais recente, o conhecimento sobre os materiais cerâmicos e as técnicas para obtê-los foram aprimorados, sendo possível o desenvolvimento de cerâmicas de alto desempenho, utilizadas nas indústrias aeroespacial e eletroeletrônica (SOUSA, 2005).

Segundo (BUSTAMANTE e BRESSIANI, 2000) o Brasil é um país com grande importância na fabricação de peças cerâmicas, correspondendo a 1% do PIB brasileiro (2000), tendo produtos de alta qualidade e preços competitivos em nível mundial. Um dos principais motivos é que o Brasil possui em abundância praticamente todas as matérias-primas e recursos técnicos necessários. A cidade de Campo Largo, localizada na região Metropolitana de Curitiba no Estado do Paraná, possui uma série de empresas do setor cerâmico que produzem desde porcelana elétrica até revestimentos de piso e parede. O setor cerâmico nessa cidade é responsável pela geração de aproximadamente 12 mil empregos diretos, arrecadando 60% do ICMS para o município (CARVALHO e BARBOZA, 2012).

A conformação de peças cerâmicas por colagem de barbotina é um processo difundido nas indústrias que demanda uma grande quantidade de moldes e mão de obra. Como alternativa, a confecção de molde poroso em resina epóxi, usado no método de colagem sob pressão, é uma área de conhecimento da engenharia dos materiais que merece ser estudada. A colagem é largamente usada para confecção de louça de mesa, louça sanitária, peças técnicas e artísticas, pois se obtém peças de diversos tamanhos, podendo ser maciças ou ocas além de permitir a confecção de peças de geometria irregular (NOGUEIRA, 2012).

É usual em outros países a utilização da tecnologia da colagem sob pressão de diversas peças cerâmicas. Entretanto, no Brasil essa tecnologia não é empregada na indústria de louça de mesa cerâmica, sendo apenas na indústria de cerâmica sanitária que exige equipamentos e moldes bem maiores. Apesar dos diversos

ganhos com a utilização dessa tecnologia, como o aspecto da automação ou semi-automatização, que permite o aumento da produtividade com a redução do número de etapas, existe também um ganho de precisão dimensional resultando em uma melhoria na qualidade das peças. Não se opta pela importação desses equipamentos devido ao custo elevado e à venda casada com os moldes, que não são fabricados no Brasil (WENG *et al.*, 2012).

Esse estudo é a continuação de um projeto intitulado “Processo de Colagem Cerâmica sob Pressão - Um Diferencial Competitivo para a APL de Louças e Porcelanas de Campo Largo / PR”, aprovado em 2006 com apoio do MCT/SEBRAE/FINEP. Uma parcela desse estudo foi realizada por Freitas (2012), sendo que na Figura 1 é mostrado um molde multicamadas elaborado para colagem sob pressão. Nessa ilustração a posição indicada é da espuma microporosa aplicada ao molde. Esse molde possui quatro camadas de diversas composições de resina epóxi, cada uma com sua finalidade específica: acabamento externo, permeabilidade, resistência mecânica e nivelamento.

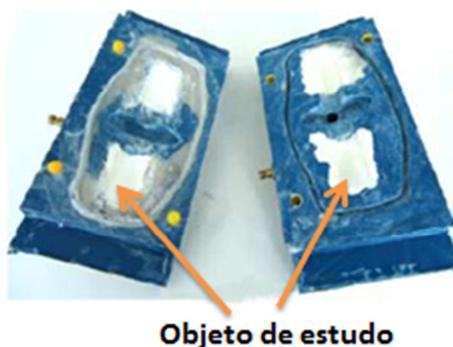


Figura 1 – Molde para colagem sob pressão com objeto de estudo indicado
Fonte: FREITAS, 2012

O objetivo é a obtenção de um composto de espuma microporosa de célula aberta para uso como molde em processo de colagem sob pressão para o desenvolvimento de peças cerâmicas é um desafio. Assim como avaliar os efeitos da variação de quantidade surfactante, quantidade de água e glicerina na mistura da espuma epóxi, e como esses componentes interferem nos resultados de densidade, resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura e permeabilidade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Colagem sob pressão

2.1.1 Processamento de Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos (CALLISTER, 2007). Os mais comuns os óxidos de alumínio, dióxido de silício, nitreto de silício, minerais argilosos, cimento e vidro.

As características comuns aos cerâmicos são sua alta dureza e resistência a elevadas temperaturas, entretanto são materiais frágeis, com incapacidade de deformação plástica, portanto, são suscetíveis à fratura. Possuem também uma grande diferença entre resistência à tração e à compressão, sendo que a resistência à compressão chega a ser 5 a 10 vezes maior que a de tração. Outras propriedades são a sua baixa tenacidade e uma densidade relativamente baixa, pequena expansão térmica e baixa condutividade elétrica e térmica (KALPAKJIAN, 2000).

O processamento de materiais cerâmicos pode ser feito a partir da massa seca, da massa plástica ou da massa fluida, sendo necessário para chegar a estas consistências alterar o teor de umidade e usar aditivos, que podem ser lubrificantes, umidificantes, plastificantes ou defloculantes (não permite a aglomeração de partículas), seguindo de uma obtenção de forma passando depois por um processo de secagem e queima (REED, 1995). A Figura 2 apresenta um esquema ilustrativo dos tipos de processamentos de materiais cerâmicos, de acordo com o tipo de massa.

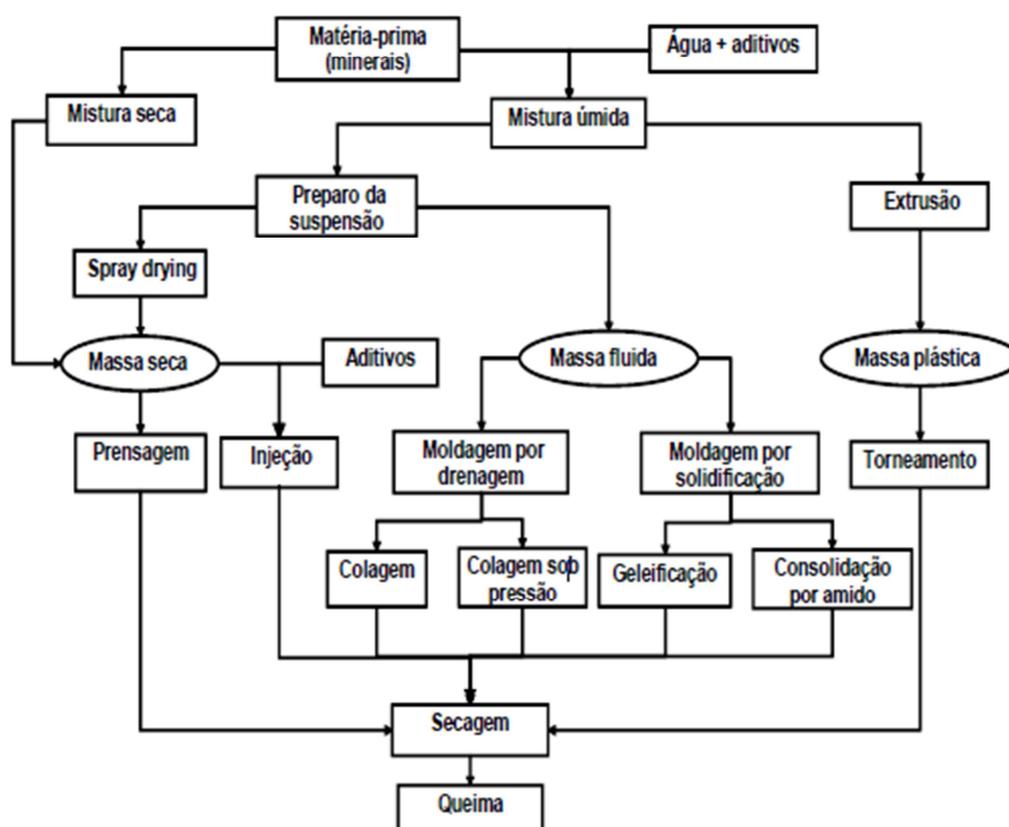


Figura 2 – Fluxograma do Processamento de Materiais Cerâmicos

Fonte: WENG *et al.*, 2012

A secagem e a queima são processos térmicos importantes para a obtenção da qualidade e das propriedades finais desejadas dos produtos cerâmicos. A secagem é a etapa na qual é retirado o líquido do material poroso por meio de transporte e evaporação em um ambiente insaturado (REED, 1995).

A secagem deve ser rápida, reduzindo o tempo de produção e o tempo de utilização de câmaras de secagem e secadores simples ou contínuos, essa secagem também pode ser feita ao ar, sendo que a temperatura de operação pode variar entre 50°C e 150°C (SOUZA E SANTOS, 2001). Essa temperatura deve ser bastante controlada para evitar o aparecimento de trincas e o empenamento do produto, devido à pressão e aos gases produzidos (REED, 1995). Ressaltando que no processo de colagem sob pressão, o excesso de drenagem de água pelo molde pode originar trincas, devido ao rearranjo das partículas sólidas na ocupação dos lugares vazios deixados pela água, gerando retração no corpo da peça.

Para uma secagem ideal é considerado o controle da temperatura do líquido na peça, umidade e fluxo do ar de secagem. Para aumentar a secagem utiliza-se a radiação juntamente com a condução e convecção de calor. O processo de secagem pode ser resumido em três fases: fase de aumento de secagem, fase constante e o decréscimo de secagem (WENG *et al.*, 2012).

Após a secagem é realizada a queima ou cozimento que é um processo no qual as peças são submetidas a altas temperaturas (entre 800 e 1700°C) levando às principais alterações no material. Pode-se dizer que ela ocorre em três estágios: reações preliminares ou de pré-sinterização, sinterização e resfriamento (SANTOS e SOUZA, 2001).

Na pré-sinterização, a água misturada com partículas inorgânicas restantes da secagem é eliminada, ocorrendo também a queima de aditivos e do material orgânico, além da mudança do estado de oxidação de alguns íons metálicos e adicionalmente, ocorre a decomposição de carbonatos e sulfatos. A sinterização é o evento de estabilização do produto, que se passa durante a queima, levando a um ganho de resistência mecânica. Geralmente é interpretada como retração e densificação, porém nem sempre ocorre a densificação, sendo que muitos produtos porosos são sinterizados. Já o resfriamento ocorre ao final do processo, peças com espessuras maiores são resfriadas mais lentamente, pois a retração diferencial térmica gera tensões que podem ser suficientes para a formação de microtrincas (SANTOS e SOUZA, 2001; REED, 1995).

2.1.2 Princípio de funcionamento da colagem sob pressão

A colagem de barbotina é um método que consiste em preencher um molde de gesso com barbotina (suspensão cerâmica), na qual a água da suspensão é filtrada por capilaridade, ficando na parede de gesso apenas uma camada de partícula sólida retida.

Na Figura 3 é mostrada a sequência cronológica de eventos, três tempos distintos, para a formação da parede de massa de cerâmica a partir da suspensão (ERGUN, 2004).

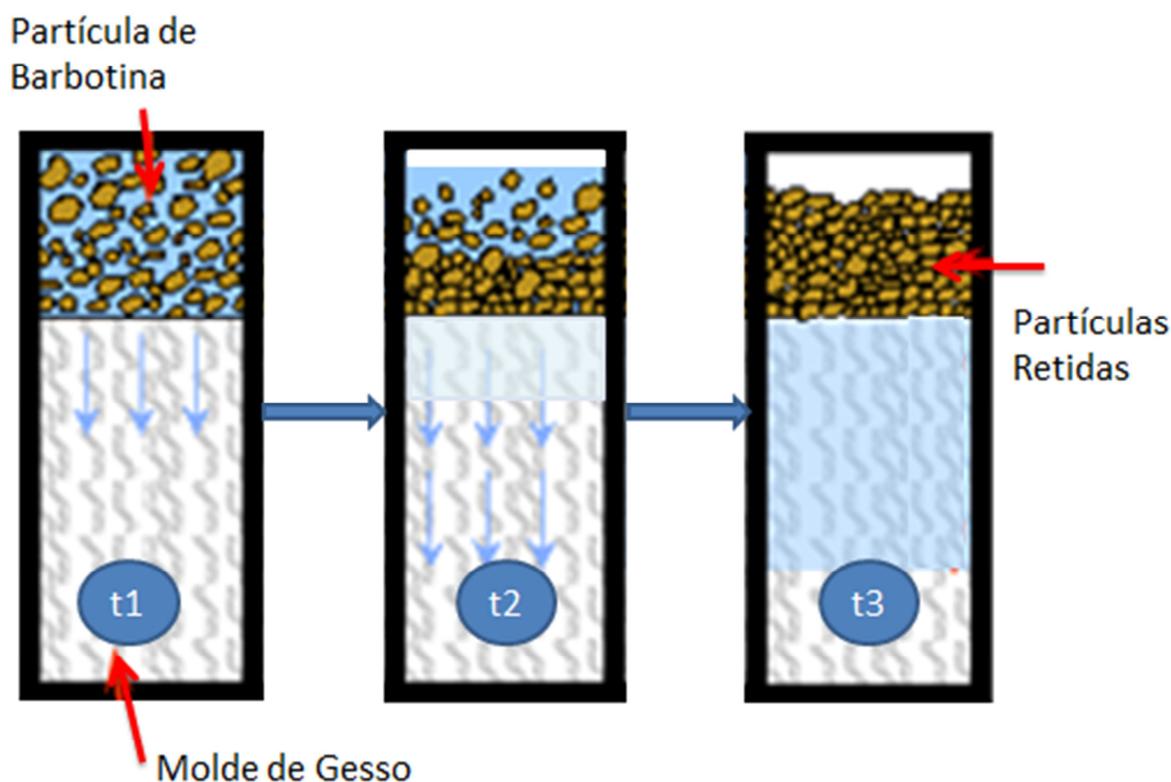


Figura 3 – Princípio de funcionamento da colagem de barbotina

Fonte: Adaptado de Ergun (2004)

Na Figura 4 é mostrado um processo de conformação cerâmica de colagem de barbotina sólida no qual é derramada uma suspensão de barbotina em um molde poroso, no qual a água será absorvida pelo molde deixando uma camada sólida sobre a parede, essa espessura dependerá do tempo. Com tempos mais longos a camada será mais grossa. Na colagem de barbotina com drenagem, Figura 5, ao

inverter a orientação do molde e retirando a suspensão em excesso consegue-se obter uma peça com geometria oca (CALLISTER, 2007).

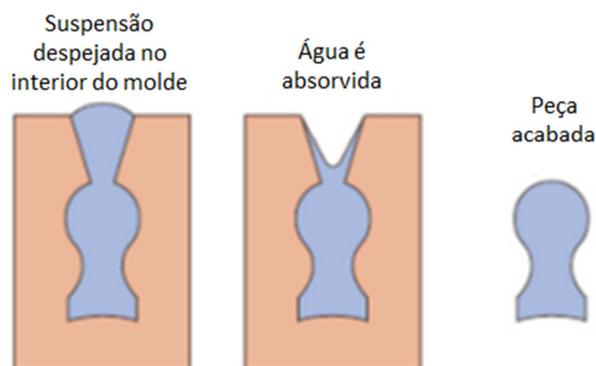


Figura 4 – Etapas da colagem de barbotina sólida
Fonte: KINGERY, 1976

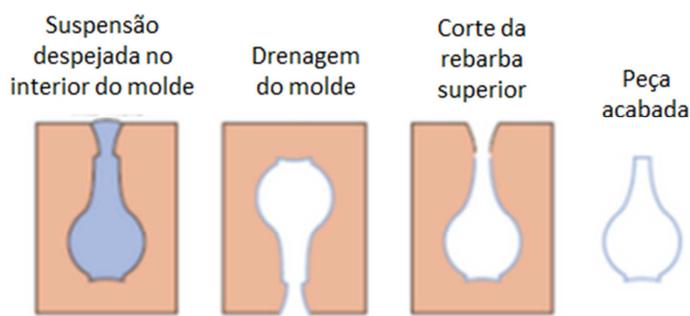


Figura 5 – Etapas da colagem de barbotina com drenagem
Fonte: KINGERY, 1976

Na colagem de barbotina é usada uma suspensão de alumínio silicatos em água, com ajuda de um defloculante, conhecida como barbotina. As matérias-primas utilizadas para a produção de louça com mais frequência são o caulim, feldspato e quartzo. O caulim é responsável pelo aumento do coeficiente de expansão e é uma melhoria para a permeabilidade das massas e redução a retração devido à queima. O feldspato juntamente com o silicato compõe a parte vítrea do corpo cerâmico e também faz parte da composição como material fundente. A função do quartzo é dar estrutura a peça, visto que ele não funde na temperatura de queima, mas sofre uma mudança de fase. Para modificar as características físico-químicas da massa é possível adicionar outros aditivos na composição. Tem sido empregado o amido

como uma alternativa para aperfeiçoar as características plásticas da massa e alcançar a resistência a verde da peça mais elevada (WENG, 2009).

Como a colagem de barbotina tem um tempo de conformação elevado estuda-se uma alternativa que é o processo de colagem sob pressão. Este é um método que necessita de um molde poroso fechado que funciona como um filtro que retém partículas sólidas e permite a passagem da água sendo importante a utilização de tubos direcionadores para que água escoe mais rapidamente. A Figura 6 é uma ilustração para melhor entendimento da sequência (em três tempos) para a formação de parede por colagem sob pressão, é importante salientar a pressão presente nesse método de conformação (GALHARDI, 1998). Pressões elevadas podem provocar empacotamento de partículas na parede, podendo reduzir a permeabilidade e aumentando os custos com estrutura do equipamento. As pressões utilizadas na fabricação através da colagem sob pressão normalmente é de 10 a 15kgf/cm² (KRAUS, 1993).

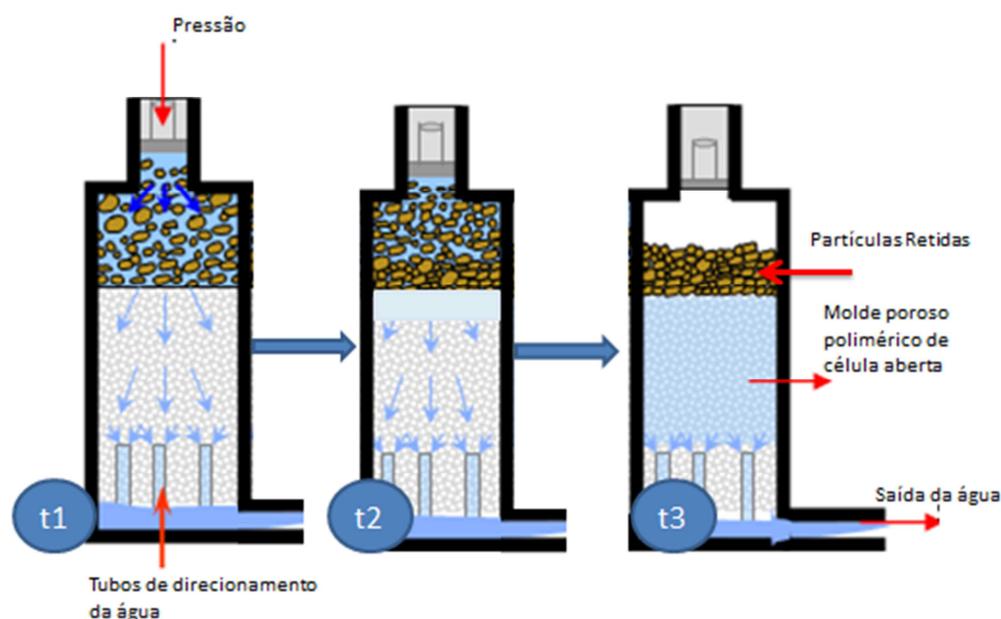


Figura 6 – Princípio de funcionamento da colagem sob pressão
 Fonte: Adaptado de Ergun (2004)

Ao adicionar pressão, a formação da parede é acelerada, além de acabar a segregação de partículas resultando em microestruturas homogêneas (BERGER, 1990). Com o efeito da pressão também é possível utilizar barbotinas flocoadas

resultando em peças com menores gradientes de densidade que podem ser submetidas a ciclos rápidos de secagem (GALHARDI, 1998).

Segundo Kraus (1993) a proposta de acelerar o processo de colagem utilizando a pressão resultou em diversos estudos para melhorar a resistência mecânica e a homogênea permeabilidade dos moldes. Os moldes ideais seriam: de fácil manufatura e repetição; boa resistência à abrasão a fim de garantir após o uso uma precisão dimensional; com propriedades mecânicas que atendessem a proposta e por fim; que atendessem aos requisitos de tamanho, formato e quantidade de poros.

2.1.3 Vantagens e desvantagens da colagem sob pressão em relação à colagem de barbotina

A colagem de barbotina é um processo mais simples e barato em relação ao método de colagem sob pressão. No entanto, o tempo para a fabricação das peças é alto e os moldes de gesso apresentam necessidade de manutenção, pois esses necessitam de drenagem da água contida. Os moldes usados na colagem de barbotina dependem de espaço para o seu armazenamento, além de possuírem baixa resistência à abrasão e vida útil curta, e ainda podem gerar grandes impactos ambientais se descartados incorretamente (ERGÜN, 2004; GALHARDI, 1998).

A colagem sob pressão reduz o tempo de colagem porque, como o próprio nome diz, utiliza a pressão para aumentar a taxa de filtração. Em relação à colagem convencional de barbotina, a colagem sob pressão fornece peças com melhor acabamento superficial, com menor teor de umidade, menor retração da peça e maior resistência nos cantos e bordas, além disso, não há necessidade de secagem dos moldes, proporcionando economia de espaço de fábrica e ainda reduz o trabalho manual. As desvantagens da colagem sob pressão são em relação aos maiores custos de equipamentos e molde e a maior limitação quanto a mudança do projeto das peças. Essas vantagens e desvantagens podem variar de acordo com o nível de automação da indústria, seu tamanho e valor agregado ao produto.

2.1.4 Tipos de moldes

Utiliza-se molde de gesso na colagem de barbotina tradicional devido a facilidade de fabricação, baixo custo, constância em suas propriedades e facilidade de moldar, porém existe uma preocupação ambiental, devido ao alto impacto causado pelo descarte incorreto dos moldes de gesso (ERGÜN, 2004; GALHARDI, 1998).

A pressão pode variar de 10 a 15kgf/cm² (KRAUS, 1993), que é uma faixa de pressão não adequada para utilização de moldes de gesso, o material necessita de resistência, além de ter alta permeabilidade a água, e seus poros abertos devem ser menores que as partículas sólidas da barbotina, para que essas sejam retidas (ERGÜN, 2004). A vida útil de um molde bem dimensionado é estimada em 2000 ciclos de colagem e também se relaciona com o grau de entupimento dos poros (ERGÜN, 2004; GALHARDI, 1998).

Com a explosão do mercado de plásticos no início da década de 50 e da automatização necessária para o processo de fabricação de peças cerâmicas houve a necessidade de desenvolvimento de moldes em resina para colagem sob pressão (BUTYLEVA *et al.*, 1966).

A aplicação de diversos materiais como solução de moldes para colagem é estudada por diversos pesquisadores, e várias composições são existentes para os moldes como materiais compósitos, resinas acrílicas, uretânicas ou epoxídicas com reforço mineral, concreto, metal sinterizado, gesso ou gesso sintético (LIRMAN, 2012).

2.2 Resina Epóxi

A palavra epóxi é de origem grega "EP" (sobre ou entre) e do inglês "OXI" (oxigênio), dando o significado "oxigênio entre carbonos". Em um sentido geral o termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (VIEIRA, 2006).

Em 1927, nos Estados Unidos as primeiras tentativas comerciais de preparação da resina utilizando a epicloridrina não foram bem sucedidas. O sucesso da primeira síntese de uma resina fundamentada no bisfenol-a foi partilhado entre o Dr. Pierre Castan da Suíça e o norte-americano Dr. S. O. Greenlee em 1936, sendo que sua exploração comercial começou em 1938. (AUGUSTSSON, 2004; LEITE, 2009).

O grupo epóxi mais simples é formado por um anel de três elementos, o qual o termo a-epóxi ou 1,2-epóxi é aplicado. O óxido de etileno é um exemplo (Figura 7). Já os termos 1,3 e 1,4-epóxi são referenciados ao óxido de trimetileno e tetrahydrofurano (Figura 7). Os epóxios podem ser nomeados óxidos, como o óxido de etileno (epoxietano) ou óxido de ciclohexano (1,2-epóxi ou 1,2-óxido de ciclohexano). O termo oxirano, é designado para o óxido de etileno, e também usado em referência ao grupo epóxi, os monoepóxi possuem nomes conhecidos como epicloridrina, ácido glicídico, glicidol e grupo glicidil. O grupo glicidil (Figura 7) é usado como referência do grupo epóxi terminal, sendo o nome completado por éster, éter, amina e outros de acordo com o tipo do grupo ligado ao terceiro carbono. (VIEIRA, 2006)

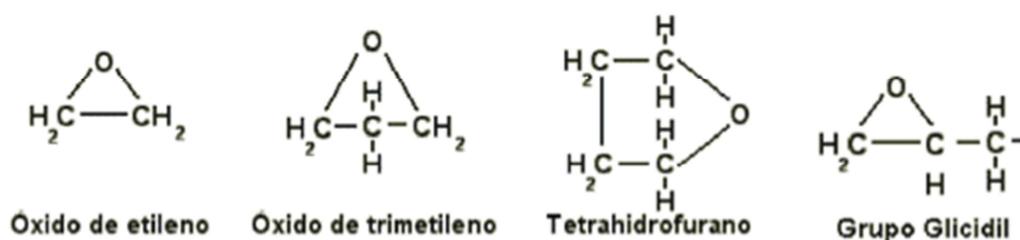


Figura 7 – Grupos de Epoxi

Fonte: VIEIRA, 2006

Resinas epóxi comerciais contém estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. As resinas epóxi possuem versatilidade devida à capacidade do anel epóxi reagir com diferentes substratos. A primeira resina comercial foi o produto da

reação de Epicloridrina e Bisfenol A dando assim a resina mais comum conhecida como Diglicidil éter de Bisfenol A (Figura 8). Resinas epóxis à base de Bisfenol A são as mais versáteis e de custo relativamente baixo e por isso são as mais utilizadas

As resinas epóxis são preparadas comercialmente por três métodos mais comuns: pela dehidrohalogenação da cloridrina obtida pela reação da epicloridrina com adequado Di ou Polihidroxi ou também por qualquer outra molécula contendo hidrogênios ativos; pela reação de olefinas com compostos contendo oxigênio, como peróxidos e perácidos e pela dehidrohalogenação de cloridrinadas obtidas por outros mecanismos diferentes do primeiro método (AUGUSTSSON, 2004; LEITE, 2009).

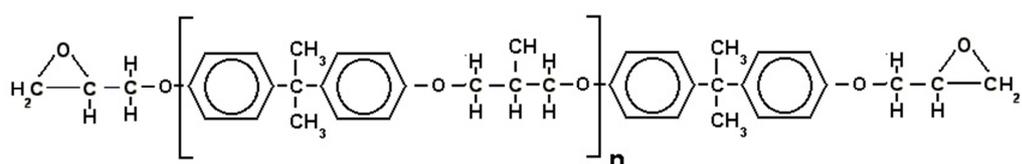


Figura 8 – Exemplo de resina epóxi à base de Bisfenol A

Fonte: VIEIRA, 2006

As resinas epóxis à base de Bisfenol F e/ou Novolac: são enzimas de melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curado com aminas aromáticas ou anidridos. São formadas pela troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F.

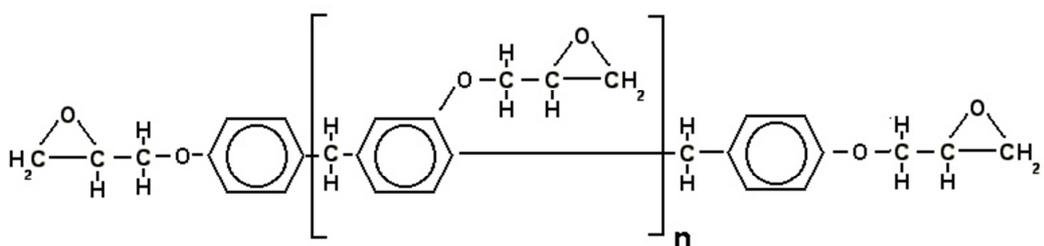


Figura 9 – Exemplo de resina epóxi de Bisfenol F

Fonte: VIEIRA, 2006

Resinas epóxis bromadas são à base de Epicloridrina, Bisfenol A e Tetrabromobisfenol A, com essas quatro moléculas adicionais de bromo, confere às resinas a característica de auto-extinguível.

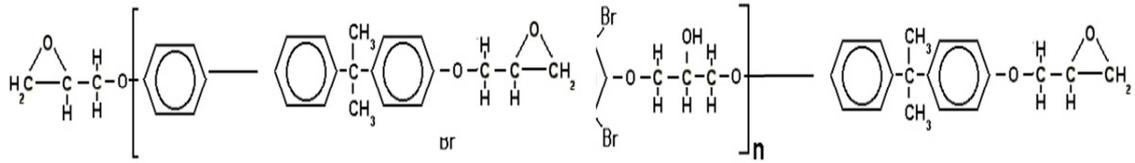


Figura 10 – Exemplo de resina epóxi bromada

Fonte: VIEIRA, 2006

As resinas epóxis flexíveis possuem longas cadeias lineares substituindo os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados. São resinas de baixa reatividade que normalmente são utilizados como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando a resistência ao impacto com acréscimo da flexibilidade.

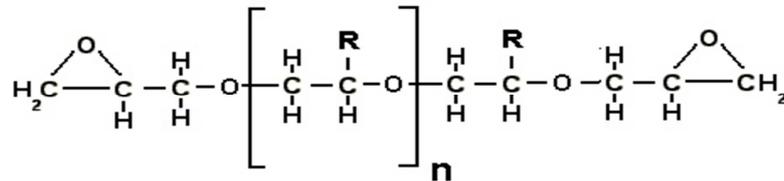


Figura 11 – Exemplo de resina epóxi flexível

Fonte: VIEIRA, 2006

As características básicas das resinas epóxis são baixa viscosidade, alta velocidade de cura, baixa contração durante a cura, alto poder adesivo, boas propriedades mecânicas e elétricas, ótimos isolantes, boa resistência a agentes químicos e à corrosão. Possuem boa resistência à abrasão, ao impacto e podem ser moldados à frio sem necessidade de calor. Devido a essas características a resina epóxi é usada para confeccionar protótipos, modelos e moldes com muita rapidez, com um custo muito inferior aos de moldes metálicos. (AUGUSTSSON, 2004)

2.2.1 Composição de espumas de epóxi e o papel de cada componente

Para a fabricação de espumas em resina epóxi é necessário o uso de um agente espumante. Essas espumas podem ser reforçadas por cargas minerais e quando essas resinas são reticuladas por agentes de cura dão origem a polímeros termorrígidos insolúveis e infusíveis.

Os agentes surfactantes são os responsáveis pela formação da espuma atuando na diminuição da tensão superficial da solução. A seleção do tipo de surfactante a ser adotado deve compreender a análise de sua eficiência como

agente espumante e sua estabilidade em função do tempo (SALVINI *et al.*, 2006). Os carbonatos como espumantes, se decompõem durante o aquecimento, para dar origem a óxidos, liberando gás carbônico (MARINO e BOSCHI, 2000).

Segundo Ciminelli (1988) o uso de cargas como material de enchimento tem como finalidade facilitar a fabricação dos moldes, reduzir o custo e tem função de estruturar o molde, além de melhorar a sua permeabilidade, retirando água mais facilmente. Outras características são obtidas com o uso de cargas minerais, uma delas é a diminuição da contração e redução da reação exotérmica durante a cura. Outras são que, com o uso, é proporcionado um menor coeficiente de dilatação térmica, sua condutibilidade térmica é melhorada e garante um maior módulo de elasticidade, entretanto, diminui o alongamento de ruptura.

As cargas minerais podem estar em formatos de grânulos ou fibras. Dentre os pós destaca-se carbonato de cálcio, aerosil, pó de alumínio, pó de ferro, pó de quartzo, calcita e talco. As partículas maiores utilizadas podem ser de alumínio ou de quartzo. Já os tecidos usados são o tecido de vidro, carbono, carbono mais vidro e Kevlar® (CIMINELLI, 1988).

A seleção do agente de cura também conhecido como agente endurecedor é feita de forma criteriosa, para que o agente possua um bom controle sobre o grau de reticulação (LEITE, 2009).

Aminas alifáticas são agentes de curas que em sua maioria, são líquidos de baixa viscosidade com odor característico e irritante. São pequenas moléculas muito voláteis, que basicamente, reagem por meio dos seus radicais livres de hidrogênio. As suas vantagens são a sua rápida cura na temperatura ambiente, baixo custo e viscosidade, boa resistência química e de fácil mistura com a resina. Porém existem algumas desvantagens como alta toxicidade, além da relação crítica de mistura com curto tempo de trabalho. As aminas ciclo alifáticas, diferentemente das alifáticas por possuírem anéis cíclicos fazendo com que apresentem menor volatilidade, maior estabilidade a luz, menor reatividade e melhor retenção de cores. Em estado puro encontram grande dificuldade de cura a temperatura ambiente, devido a sua baixa reatividade (VIEIRA, 2006).

Os adutos de aminas, outro agente de cura, são resultados da mistura de resina epóxi ou diluente reativo com um excesso de amina. Com isso se obtém uma

cadeia maior e menos volátil, com seus radicais de hidrogênio reagidos parcialmente e assim, possuindo uma relação de mistura menos crítica e menor toxicidade.

As poliamidas são obtidas por meio da reação de dimerização de aminas alifáticas com o dietilenotriamina e com diácidos ou ácidos graxos de cadeia longa. É um agente de cura com baixa toxicidade, bom poder de adesão, relação de mistura não crítica, longo tempo de trabalho, boa resistência a água, alta viscosidade, custo intermediário, baixa resistência térmica e química e longo tempo de cura.

Os anidridos são usados principalmente em sistemas de cura a quente, pois dificilmente reagem a temperatura ambiente. Possuem grande tempo de latência quando incorporado a resina e propiciam uma excelente resistência térmica. Esse agente possui um longo tempo de trabalho, baixa viscosidade, alta resistência térmica, boa resistência química, fácil mistura com a resina, alto custo, grande relação de mistura, necessidade de cura a quente, necessidade de pós-cura e necessidade de um acelerador (LEITE, 2009).

Para Aase e Minneapolis (1958) são possíveis algumas combinações para espumas com resina epóxi. É sugerido para a mistura 95 partes de resina epóxi, 0,1 a 10 partes de agente espumante primário (responsável apenas pela expansão do gás) e 0 a 55 partes de agente espumante secundário (responsável pela expansão do gás e reação exotérmica). Sugere também uso de surfactante de 0,01 a 2,5 partes e agente de cura 2 a 20 partes.

Em algumas espumas com base na resina epóxi é possível utilizar água em sua composição não interferindo na cura da resina. A reação da resina epóxi com ácido graxo e amina forma uma espuma de única fase com canais interconectados pois a água é responsável pela formação dos canais contínuos (MARKLEY, 1972).

2.2.2 Variáveis de controle que influenciam no tamanho e na distribuição de poros

A seleção do tipo de surfactante a ser adotado deve compreender a análise de sua eficiência como agente espumante e sua estabilidade em função do tempo. Ao controlar os processos de aeração da espuma e de incorporação do agente espumante consegue-se ajustar a distribuição e o tamanho dos poros. Estas características irão influenciar a porosidade final da espuma (SALVINI *et al.*, 2006).

Em função da temperatura, gás é formado pela ação do agente espumante o que leva ao aumento da pressão dentro do poro, sendo esse aumento da pressão o responsável pela espumação (MARINO e BOSCHI, 2000).

O uso de carga mineral é uma alternativa para melhorar a distribuição dos poros das composições das espumas, pois é uma tentativa de auxiliar essa distribuição de forma a minimizar a influência de fatores externos a composição, como a temperatura externa. Há um aumento da densidade das composições na medida em que se aumenta a concentração da carga mineral, assim uma faixa de trabalho é definida em relação à carga mineral adicionada para atender uma melhor distribuição (CIMINELLI, 1988).

Como a velocidade da cura e velocidade de reação do agente espumante são variáveis a serem controladas que influenciam bastante no tamanho e distribuição de poros normalmente as descontinuidades internas nos corpos de prova podem ser atribuídos a cura e o crescimento acelerado das composições, mostrando que uma fonte de calor com controle de temperatura, como uma estufa, pode vir a ser o ideal para o crescimento das composições. Um aumento da viscosidade durante as reações pode formar estruturas celulares uniformes (SALVINI *et al.*, 2006).

Quando se opta por utilizar emulsão de água e óleo na composição da espuma, deve-se estudar a parcela de cada componente na mistura, pois esses componentes influenciam bastante na espumação, tanto na quantidade de poros quanto na distribuição, além de proporcionar uma espuma com canais interconectados (MARKLEY, 1972).

2.2.3 Reologia

A reologia é o estudo da deformação e fluidez de líquidos, suspensões e emulsões quando submetidos a uma determinada tensão ou sollicitação mecânica externa (OLIVEIRA, 2000). A deformação de um corpo é classificada em dois modos, uma delas é deformação espontânea e reversível, conhecida como elasticidade; e outra é a deformação irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento.

Os fluidos chamados de viscoelásticos possuem a característica de recuperação espontânea ou deformação reversível, não podendo ser determinante do caráter reológico dos materiais (NAVARRO, 1997). Os fluidos que apresentam escoamento viscoso podem ser classificados como apresentado na Figura 12.

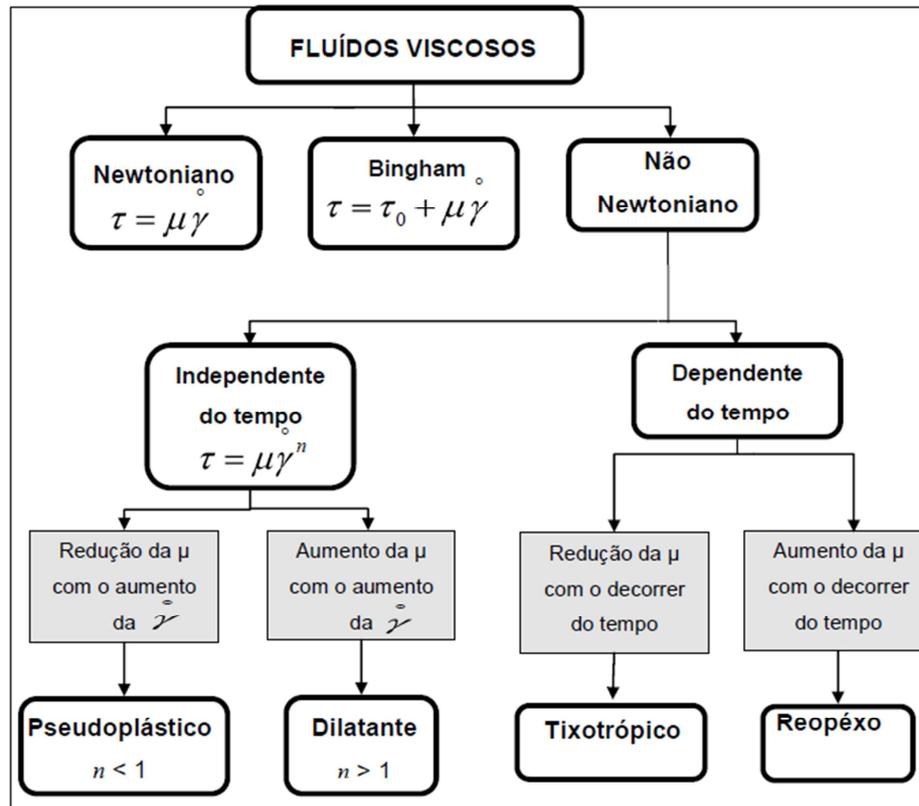


Figura 12 – Classificação reológica dos fluidos viscosos
Fonte: WENG, 2009

A suspensão é considerada newtoniana quando a viscosidade do fluido permanece constante e independente da taxa de cisalhamento (SANTOS e SOUZA, 2001). Geralmente são líquidos puros e suspensões diluídas, como a água ou o álcool, e a viscosidade depende mais da temperatura.

A viscosidade é uma das principais propriedades reológicas de um fluido, uma vez que indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa (OLIVEIRA, 2000). Uma substância é dita viscosa quando apresenta grande resistência ao escoamento (RODOLFO, 2002). A viscosidade, μ , é definida como a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (NAVARRO, 1997).

Tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante necessária para manter o escoamento do fluido. Já a taxa de cisalhamento é também denominada de grau de deformação ou gradiente de velocidade, é a razão entre as diferenças das velocidades entre duas partículas ou planos vizinhos com a distância entre eles (WENG, 2009). Quando o fluido escoar somente após a aplicação de determinada tensão de cisalhamento mínima, ele é denominado fluido de Bingham, e a tensão mínima é a tensão de escoamento (ALMEIDA, 2003).

Um fluido nas condições de temperatura e pressão constantes cuja relação entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante é denominado não-newtoniano (WENG, 2009). São aqueles cuja tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação. Os fluidos não newtonianos podem ser divididos em relação ao seu comportamento em dependentes ou independentes do tempo (BRETAS, 2000).

Os fluidos não-newtonianos independentes do tempo são rotulados em pseudoplástico e dilatante. É chamado pseudoplástico quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento ou, é designado dilatante, quando a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento (REED, 1995). Para fluidos com comportamento dependente do tempo de cisalhamento ou repouso, a classificação é em fluido tixotrópico e reopexivo. No sistema tixotrópico a viscosidade diminui quando o sistema de cisalhamento é constante em função do tempo. Já na reopexia, o material exibe um aumento na resistência ao cisalhamento ao decorrer do tempo com a taxa de cisalhamento constante (REED, 1995).

Na Figura 13 as curvas do comportamento reológico dos fluidos são mostradas. A curva denominada 1 representa um fluido newtoniano já a curva 2 é um fluido de Bingham. O fluido com a curva 3 é considerado um fluido pseudoplástico e o 4 é um pseudoplástico com tensão de escoamento. Agora os fluidos com curva 5 e 6 são fluidos dilatantes com e sem tensão de escoamento.

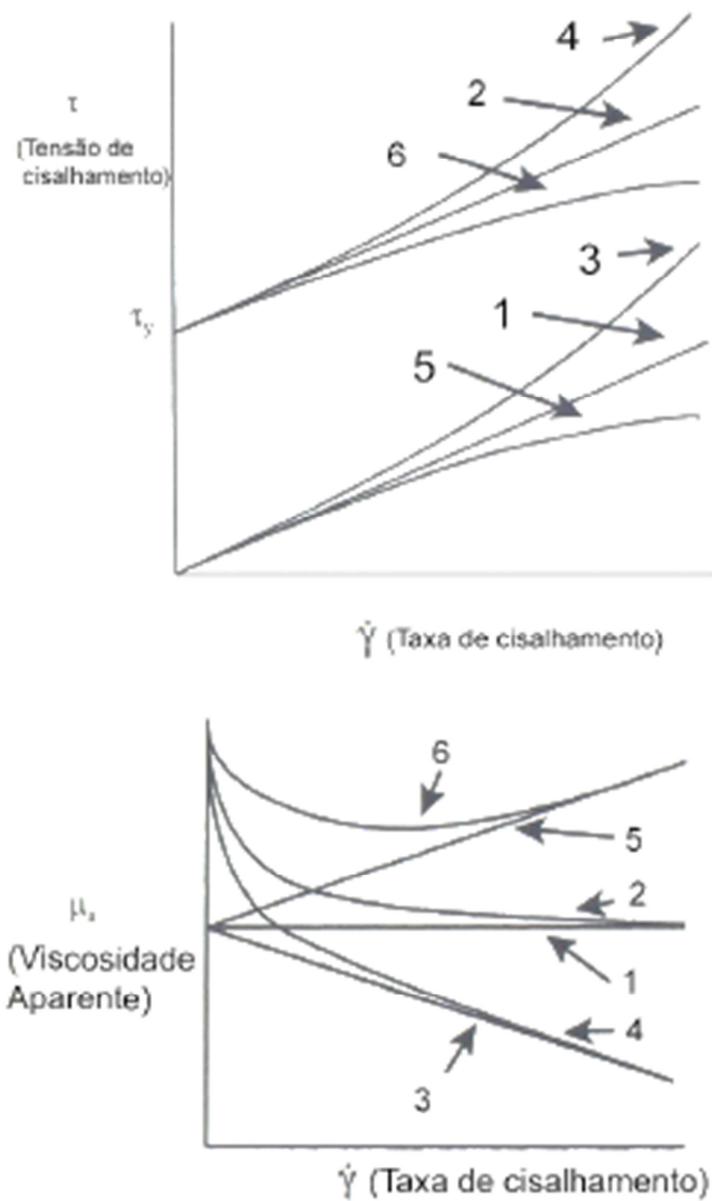


Figura 13 - Comportamento reológico dos fluidos
Fonte: DINGER, 2002

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No trabalho experimental foram testadas duas técnicas de obtenção de espuma. A primeira consistiu no uso de um agente expensor, o carbonato de amônia, que formou espumas de células fechadas. Na segunda técnica foi estudada a formação de espuma por meio de uma emulsão de água, Tween 80, como tensoativo, e óleo de glicerina, que ao ser composta com a resina, endurecedor e carga mineral de carbonato de cálcio formou uma espuma de epóxi de células abertas interconectadas.

3.1 Materiais

A resina epóxi usada foi à base de éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA), conhecido comercialmente como resina epóxi 324 e o agente de cura utilizado foi o 043, ambos fabricados pela DOW QUIMICA. Dados sobre a resina e agente de cura foram fornecidos pelo fabricante e estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações da resina epóxi e agente de cura

Componente	Aspecto	Densidade, 25°C		Viscosidade, 25°C	
		Valor Especificado	Valor Encontrado	Valor Especificado	Valor Encontrado
Resina	Líquido viscoso transparente	1,13 a 1,16g/ml	1,12 g/ml	11000 a 14000 cps	13520 cps
Agente de Cura	Líquido amarelado	0,96 a 1,00g/ml	0,97 g/ml	19,5 a 22,5 cps	22,1 cps

Fonte: Dow Química, 2015

No primeiro estudo, o surfactante adicionado foi o Tween 80 e o agente espumante escolhido foi carbonato de amônia P.A., comercializados pela Vetec. Já na segunda sequência de experimentos, para a elaboração das emulsões foi utilizada água deionizada, glicerina bidestilada além do Tween 80.

A utilização de carga mineral é uma alternativa para a dispersão dos poros das composições e aumento da rigidez da espuma. Nos dois estudos foi adotado o uso de carbonato de cálcio tratado com 8% de estearato de cálcio. No tratamento foi utilizada uma proporção de 0,5g de carga para 1 ml de álcool isopropílico, a composição foi misturada e agitada a uma rotação de 200rpm por uma hora, por

meio de agitador mecânico da marca Quimis, modelo Q250M1. Após a mistura, com auxílio de filtragem à vácuo, a carga foi parcialmente seca e o restante da secagem se deu por exposição ao meio ambiente.

3.2 Caracterização Reológica

Para realização do ensaio reológico da resina epóxi foi utilizado o viscosímetro da marca Brookfield, modelo DV- III + RHEOMETER e as medidas foram realizadas à 25° C. A corrida foi feita com uma amostra de 8 ml e a rotação variou de 1 a 100 rpm e ao completar essa etapa fez o retorno de 100 a 1 rpm. O aumento e o decréscimo de 1 rpm na rotação do sensor do viscosímetro ocorria a cada 30 segundos.

Outro ensaio reológico obtido com auxílio do viscosímetro foi a velocidade de cura para algumas composições que variavam a quantidade de agente surfactante, Tween 80. Num primeiro momento a velocidade de cura foi obtida apenas para resina e agente de cura e depois com utilização de Tween 80 na quantidade de 2,5% e 5% em massa da mistura. Esse resultado é relevante para determinar a ordem e tempo para efetuar as misturas da espuma e se a presença de surfactante altera ou não a velocidade de cura da resina.

Para realizar esse ensaio, o fabricante do viscosímetro, Brookfield, recomenda que seja feita a leitura do torque, a cada 5 segundos, até capacidade de 85% do torque do equipamento, sendo que a velocidade de rotação utilizada do viscosímetro é constante de 10 rpm.

3.3 Composições da espuma com carbonato de amônia

No primeiro estudo para testar o efeito do carbonato de amônia foi elaborado um planejamento experimental fatorial completo 2² conforme a Tabela 2, no qual as variáveis independentes são a quantidade de agente expensor (carbonato de amônia) e de agente espumante (Tween 80).

Tabela 2 – Composições de espumas com carbonato de amônia

Composição	Resina	Agente de cura	Tween 80	Carga Mineral	Carbonato de Amônia
1	100%	20%	0%	30%	2%
2	100%	20%	5%	30%	2%
3	100%	20%	0%	30%	10%
4	100%	20%	5%	30%	10%
5	100%	20%	0%	30%	6%
6	100%	20%	2,50%	30%	6%
7	100%	20%	5%	30%	6%

Fonte: Autoria Própria¹

Para a elaboração dessas espumas uma sequência foi estabelecida com auxílio dos resultados obtidos no ensaio reológico:

- 1) O agente de cura foi adicionado à resina epóxi e a composição foi misturada por um minuto na rotação de 300 rpm e a mistura foi reservada;
- 2) Após 20 minutos de repouso da mistura, foi adicionada à mistura o agente surfactante, Tween 80, sendo misturado por mais um minuto, depois foi necessário esperar mais 5 minutos da mistura em repouso;
- 3) Na rotação de 1000 rpm adiciona-se a carga mineral, carbonato de cálcio, e a mistura foi agitada até que ela esteja homogeneizada;
- 4) Após 5 minutos que a mistura ficou em repouso, o carbonato de amônia foi acrescentado à mistura a uma rotação de 1000 rpm e agitado até homogeneização completa;
- 5) A mistura é colocada em uma estufa na temperatura de 60°C, após 20 minutos as amostras foram retiradas da estufa e por fim permanece à temperatura ambiente até a completa cura.

¹ Ilustrações, quadros e tabelas sem indicação de fonte são de Autoria Própria.

3.4 Composições da Espuma a partir de Emulsão

Uma nova solução foi proposta para obtenção de espumas, que seria a utilização da água como um meio contínuo na composição para a formação dos canais interconectados. É importante salientar que a água não inibe a cura da resina epóxi sendo possível sua aplicação na obtenção de espumas microporosas (MARKLEY, 1972).

3.4.1 Teste Preliminar

Uma espuma foi elaborada conforme a composição descrita na Tabela 3 para o teste preliminar. Com o uso de uma emulsão (água, glicerina e Tween 80) para confeccionar a espuma, não houve mais a necessidade do uso de carbonato de amônia como agente expensor.

Como se observou um acúmulo de carbonato de cálcio nas espumas feitas com carbonato de amônia, optou-se também por reduzir a quantidade de carga passando de 150% para 90%.

Tabela 3 – Composição de espuma utilizando água

Componente	Amostra	
	(%)	(g)
Resina	100%	10
Agente de Cura	40%	4
Emulsão	Água	2,4
	Óleo	1,6
	Tween	0,5
Carga Mineral	90%	9

Para a elaboração das espumas conforme a Tabela 3, duas sequências foram testadas. Essas duas sequências são ilustradas na Figura 14. A diferença entre as duas sequências é a presença de um intervalo de 20 minutos após a mistura da resina na sequência 2. Em todas as etapas as misturas são agitadas no misturador na rotação de 1000 rpm até a homogeneização almejada.

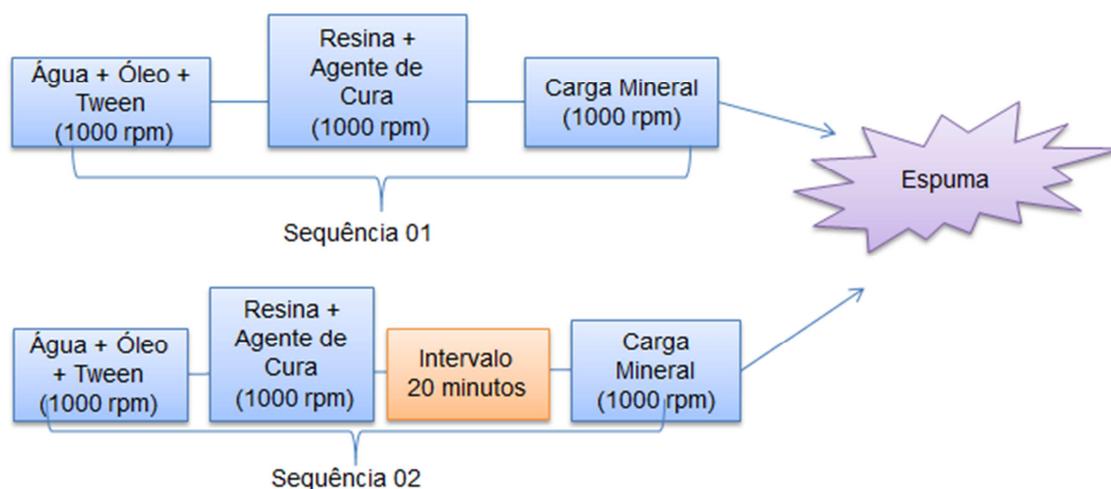


Figura 14 – Sequências para a mistura de espumas com emulsão em sua composição

3.4.2 Emulsão

Para realizar o estudo das espumas, primeiro foi feito um estudo da influência das quantidades relativas de água, Tween 80 e óleo de glicerina na formação de espuma por aeração da emulsão. Foram estabelecidas para este estudo três proporções de água deionizada e óleo de glicerina, quais sejam, 25%:75%, 50%:50% e 75%:25%, sendo que as quantidades de surfactante testados na mistura foram 5; 7,5 e 10%. As composições das emulsões estudadas constam na Tabela 4.

Essas misturas foram feitas em um *Becker* graduado, que foi essencial para a leitura do volume da espuma após aeração. O procedimento adotado foi trabalhar com o mesmo volume inicial para todas as espumas. O objetivo era conseguir comparar visualmente os diferentes volumes finais da espuma após o processo de aeração usando um agitador mecânico.

Tabela 4 – Composições das emulsões e condições de preparação

Amostra	Partes da mistura em volume (%)		Tween (% da mistura água e óleo)	Tempo de Mistura (min)	Rotação (RPM)	Volume inicial (cm ³)
	Água	Óleo				
1	75	25				
2	50	50	5			
3	25	75				
4	75	25				
5	50	50	7,50	1	1000	25
6	25	75				
7	75	25				
8	50	50	10			
9	25	75				

3.4.3 Espuma

Para dar continuidade ao estudo, com base nos resultados, a proporção volumétrica da mistura água e óleo adotada foi fixada em 75% de água e 25% óleo (glicerina). O surfactante (Tween 80) foi adicionado como 7,5% do volume da mistura água mais óleo. A sequência 01 do teste preliminar foi a utilizada. Nesta etapa foi estudada a influência das proporções entre a emulsão (água, óleo e Tween 80) e a resina juntamente com seu agente de cura, as relações volumétricas das espumas e a composição em partes mássica com relação a resina que foram elaboradas e, posteriormente testadas, encontram-se listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composições para elaboração de espumas em partes mássicas

Espuma	Relação Volumétrica (partes)			Partes Mássicas					
	Resina + Agente de cura	Água+ óleo+Tween	Resina	Carga	Agente	Tween 80	Óleo	Água	
1	1,00	0,25	100	90	40	2,35	9,24	22,00	
2	1,00	0,50	100	90	40	4,76	18,69	44,50	
3	1,00	0,60	100	90	40	5,71	22,41	53,35	
4	1,00	0,70	100	90	40	6,66	26,14	62,24	
5	1,00	0,75	100	90	40	7,01	27,51	65,50	
6	1,00	1,00	100	90	40	9,52	37,38	89,00	
7	1,00	2,00	100	90	40	19,05	74,76	178,00	

A formulação foi submetida à agitação com o auxílio do agitador mecânico de alto torque com microprocessador da marca Quimis, modelo Q250M1, com a rotação de 1000 rpm. Primeiramente, foram misturados os componentes da emulsão, que são a água, o óleo de glicerina e o Tween 80, até que se formasse uma espuma sem que houvesse líquido acumulado no fundo do recipiente. Em seguida, foi adicionada a resina epóxi e seu agente de cura, que foram previamente misturados por aproximadamente dois minutos para homogeneização. E por último, o carbonato de cálcio tratado com estearato de cálcio foi adicionado à mistura até que toda a carga estivesse distribuída igualmente pela mistura. Em seguida, a espuma no estado líquido resultante foi vertida nos moldes de silicone. A ordem e o tempo de mistura dos componentes foram definidos segundo os ensaios preliminares.

3.5 Obtenção de Moldes de Silicone

As espumas foram conformadas por vazamento em moldes de silicone, sendo que, na Figura 15 um desses moldes é mostrado. Para isso o silicone no estado líquido foi misturado ao seu catalisador na proporção indicada pelo fabricante. O material foi então vertido em um cilindro de PVC cortado sob medida, no qual estava o modelo em Nylon® com as dimensões do corpo de prova sobre uma base de vidro. As dimensões do corpo de prova feito a partir desse molde são 84 mm de diâmetro e 10 mm de altura.



Figura 15 – Molde de silicone para produção das espumas

Outros moldes foram elaborados para ensaio de compressão. As dimensões dos corpos de prova obtidos para o ensaio de compressão são de 60 mm de diâmetro e 30 mm de altura.

3.6 Densidade Aparente

Para obter a densidade aparente das espumas microporosas, as amostras foram pesadas com auxílio de uma balança de precisão e seu volume foi calculado a partir de dados do diâmetro e altura. Fazendo-se a razão de massa sobre volume do corpo obteve-se a densidade aparente (g/cm^3), que inclui os poros no cálculo do volume. Dado importante para avaliar como cada componente da espuma interferiu na densidade, já que ela é também dependente da porosidade.

3.7 Permeabilidade ao Ar

Para a análise de permeabilidade ao ar foi utilizado o equipamento do fabricante *James instruments INC.* denominado *Poroscope Plus P-6050 & P-6000*, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Curitiba. (Figura 16).



Figura 16 – Equipamento para medição de permeabilidade ao ar

Esse é um teste não destrutivo, por isso, foi possível utilizar as amostras destinadas aos ensaios de compressão já que elas atendem as medidas sugeridas pelo fabricante do equipamento. As amostras devem ter largura maior que 25 mm e

diâmetro maior que 50 mm, ambas as condições são atendidas, a partir do momento que amostras possuem largura 30 mm e diâmetro de 60 mm.

Para a realização do ensaio, foi necessário obter um vácuo com pressão de -55 KPa. Na sequência foi medido, com auxílio de um cronômetro, o tempo em que esse vácuo foi reduzido, ou seja, passou de -55KPa para -50KPa. Com isso, foi possível calcular uma taxa de exclusão do ar (s/ml) conforme a Equação 2 fornecida pelo fabricante *James instruments INC*, sendo o volume do aparato de 77,1 ml.

$$AER = \frac{t}{\left[\frac{55V}{59} - V\right] \times \frac{55,5}{100}} = 19,05 \frac{t}{V} = 0,247 t \quad (2)$$

AER – Taxa de exclusão do ar (s/ml)

t – Tempo para o vácuo passar de -55KPa para -50KPa (s)

V – Volume do aparato (m³)

3.8 Difusão por Capilaridade

Para avaliar a capacidade de uma espuma absorver água por capilaridade, as amostras foram colocadas sobre uma camada fina de água pigmentada conforme a Figura 17, sendo que essa camada não deve ser espessa para não interferir no resultado.

As amostras foram observadas durante 24 horas. Após esse período, as espumas foram cortadas na direção axial. Com isso, foi possível observar uma parede com a coloração da pigmentação utilizada. A altura dessa parede foi medida e os resultados das diferentes composições de espumas foram comparados.



Figura 17 – Amostras submetidas ao ensaio de difusão por capilaridade

3.9 Resistência à Compressão

O ensaio mecânico de resistência à compressão foi executado em uma máquina de ensaios *DL-5000/10000* da *EMIC* de 100 k.N. Os dados foram obtidos por meio do programa *Tesc* e os gráficos foram gerados com auxílio do programa *Microsoft Office Excel*. O equipamento e *softwares* utilizados são de propriedade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Curitiba. O objetivo foi obter resultados comparativos das diferentes composições dos corpos de prova.

Foi utilizada uma célula de carga de 10.000 N e o ensaio foi feito a 22°C em uma taxa de deslocamento de cabeçote de 2 mm/min. Foram comparados os módulos de elasticidade e a deformação à tensão de 1,5 MPa. Essa tensão foi escolhida devido às pressões comumente utilizadas na fabricação por meio da colagem sob pressão que varia de 1,0 a 1,5 MPa (KRAUS, 1993). Os módulos foram calculados com base do coeficiente angular na região linear da curva tensão e deformação.

3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

O controle da porosidade em termos de volume de poro, tamanho e a sua distribuição é importante em centenas de indústrias, produtos e processos. A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta que permite a caracterização da morfologia do material e das fases constituintes.

O microscópio utilizado foi o *EVO MA15* da marca *Zeiss*. Já a composição química foi obtida com auxílio do EDS (*Energy Dispersive X-Ray Detector*), ambos os equipamentos são pertencentes à UTFPR, Câmpus Curitiba.

4 RESULTADOS

4.1 Ensaio Reológico

A caracterização do comportamento reológico da resina de epóxi está apresentada por meio do Gráfico 1, mostrando que a resina comporta-se como um fluido newtoniano dilatante com um fraco comportamento dilatante, pois o coeficiente angular é aproximadamente 1.

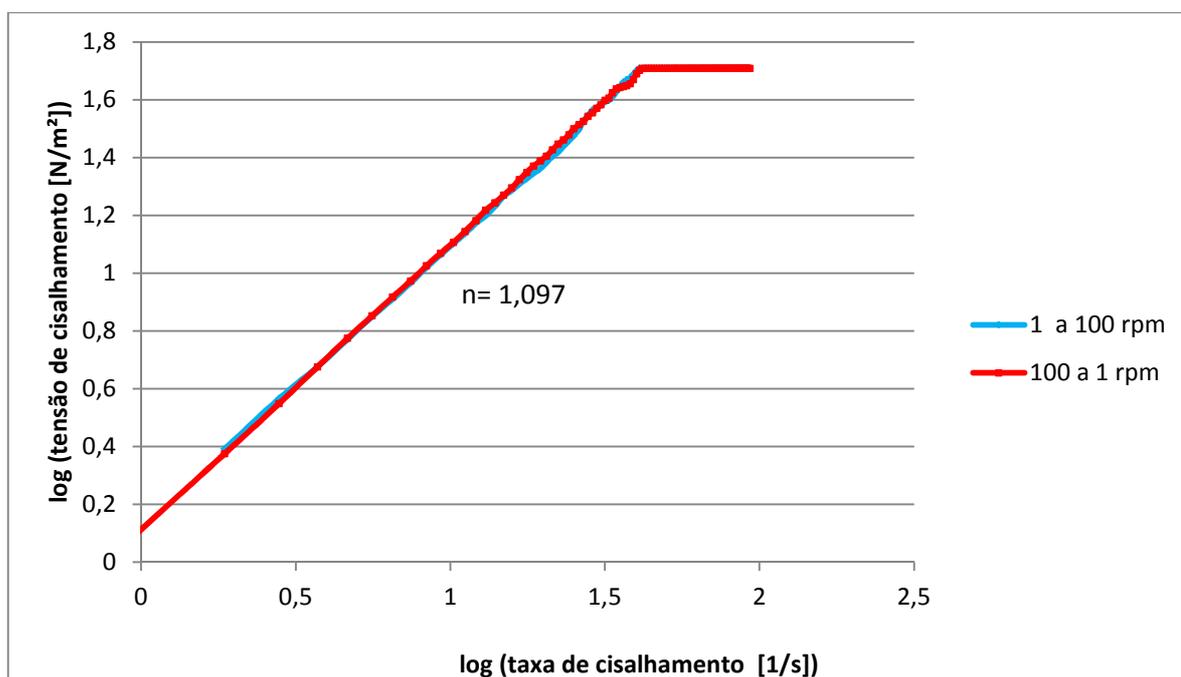


Gráfico 1- Log da tensão de cisalhamento em função do Log da taxa de cisalhamento

Nota-se que no comportamento da resina epóxi não houve alteração na taxa de reconstituição estrutural, já que a viscosidade não reduziu ao realizar o processo reversível, mesmo após deformação sofrida, não apresentando hist. erese.

Outro ensaio reológico obtido com auxílio do viscosímetro, foi a velocidade de cura para algumas composições que variavam a quantidade de agente surfactante, Tween 80. Num primeiro momento a velocidade de cura foi obtida apenas para resina e agente de cura, e depois com presença de Tween 80 nas quantidades de 2,5% e 5% em massa da mistura. Esse resultado foi relevante para determinar a ordem e tempo para efetuar as misturas da espuma e se a presença do surfactante altera ou não a velocidade de cura da resina.

Para realizar esse ensaio, foi seguida a recomendação do fabricante do viscosímetro, Brookfield, que seja feita a leitura do torque, a cada 5 segundos, até capacidade de 85% do torque do equipamento, sendo que a velocidade de rotação constante de 10 rpm foi utilizada no viscosímetro.

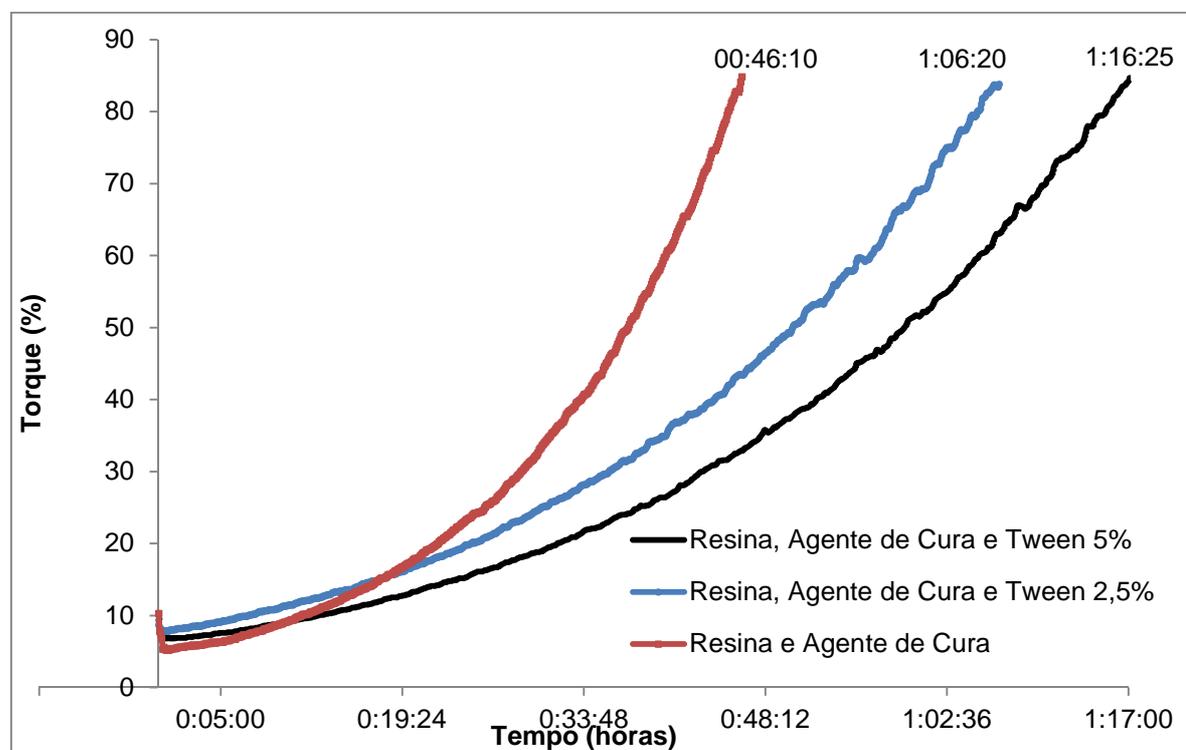


Gráfico 2 – Velocidade de cura com variação da quantidade do Tween 80

O Gráfico 2 mostra os diferentes tempos que as misturas levaram para o torque alcançar 85% da capacidade do viscosímetro. Logo, conclui-se que quanto maior a quantidade de surfactante na mistura um tempo maior é tomado para a cura da resina epóxi.

4.2 Espumas a partir de Carbonato de Amônia

Estão mostradas na Figura 18 as amostras organizadas de forma crescente e de acordo com a numeração das composições, conforme a Tabela 2, sendo a amostra da extrema esquerda a amostra número 1 e a amostra extrema direita que seria a amostra 7.



Figura 18 – Espumas feitas com carbonato de amônia como agente expensor

As espumas 1 e 2 foram as que continham a menor quantidade de carbonato de amônia, devido a isso são as espumas com o menor crescimento volumétrico, quando comparada às outras e, por consequência, pela menor quantidade de poros foi a amostra de aparência mais rígida. Essas espumas foram cortadas na direção longitudinal ao crescimento, e estão apresentadas na Figura 19, foi possível observar que as amostras apresentam homogeneidade tanto na distribuição da carga mineral, quanto na distribuição e no tamanho de poros. E ainda que, com a utilização do Tween 80, a espuma número 2 obteve um maior crescimento volumétrico.

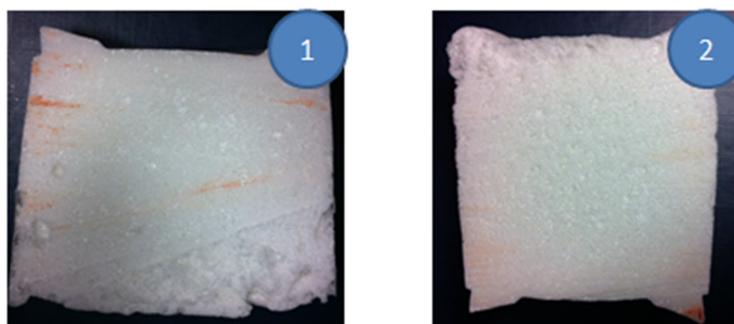


Figura 19 – Composições 1 e 2

As amostras com maior quantidade de carbonato de amônia foram cortadas na direção transversal ao crescimento, Figura 20. A presença do Tween 80 na composição 4 fez a espuma expandir-se mais rapidamente que na composição 3 e por isso seus poros ficaram maiores e ainda com uma distribuição menos homogênea. Essas foram as amostras com o maior crescimento volumétrico devido

utilização de maior quantidade carbonato de amônia, foram também as amostras com aparente menor rigidez, pois foram visivelmente as com maiores porosidades.

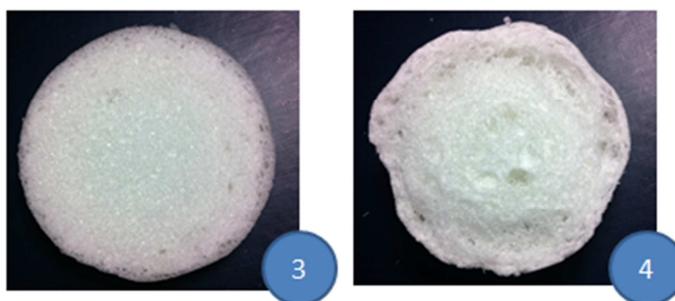


Figura 20 – Composições 3 e 4

Na Figura 21, com o corte na direção da secção transversal foi possível comparar as amostras 5, 6 e 7. Nota-se que quanto maior a quantidade de Tween, maior é a quantidade e tamanho dos poros, e ainda, sua distribuição é menos homogênea em comparação com as amostras sem a presença do surfactante. São as amostras com crescimento e rigidez intermediária em comparação com os outros corpos de prova, devido ao nível médio de carbonato de amônia presente na sua composição.

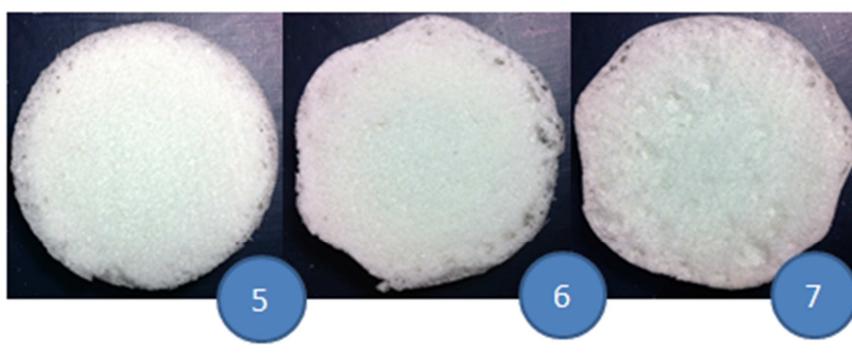


Figura 21 – Composições 5, 6 e 7

Em geral, as amostras obtidas com referência a Tabela 2, não atingiram uma rigidez de interesse para elaboração de moldes, pois era possível deformá-las ao toque das mãos. Uma alternativa proposta foi a adição de mais carga mineral na mistura. Além de melhorar a dureza e rigidez ela reduz o custo final e melhora a distribuição dos poros em uma espuma.

Então, uma nova amostra foi confeccionada tomando com base a Tabela 6, na qual a quantidade de carga mineral foi aumentada de 30% para 150%, essa espuma possui o mesmo procedimento de elaboração que as espumas da Tabela 2.

Tabela 6 – Composição de espuma com aumento de carga mineral

Componente	%
Resina	100
Agente de Cura	40
Carbonato de Cálcio	150
Carbonato de Amônia	5

Essa amostra por sua vez, possui maior rigidez, entretanto não houve nenhum crescimento volumétrico. Ao corta-se na direção axial, conforme a Figura 22, concluiu-se que os poros não estariam interconectados, pois os poros estão isolados sem conexão entre eles. Sem a conexão entre os canais a permeabilidade da espuma seria impossibilitada. Observou-se também o acúmulo de carga mineral na superfície, sendo um alerta para reduzir a quantidade de carbonato de cálcio nas composições.



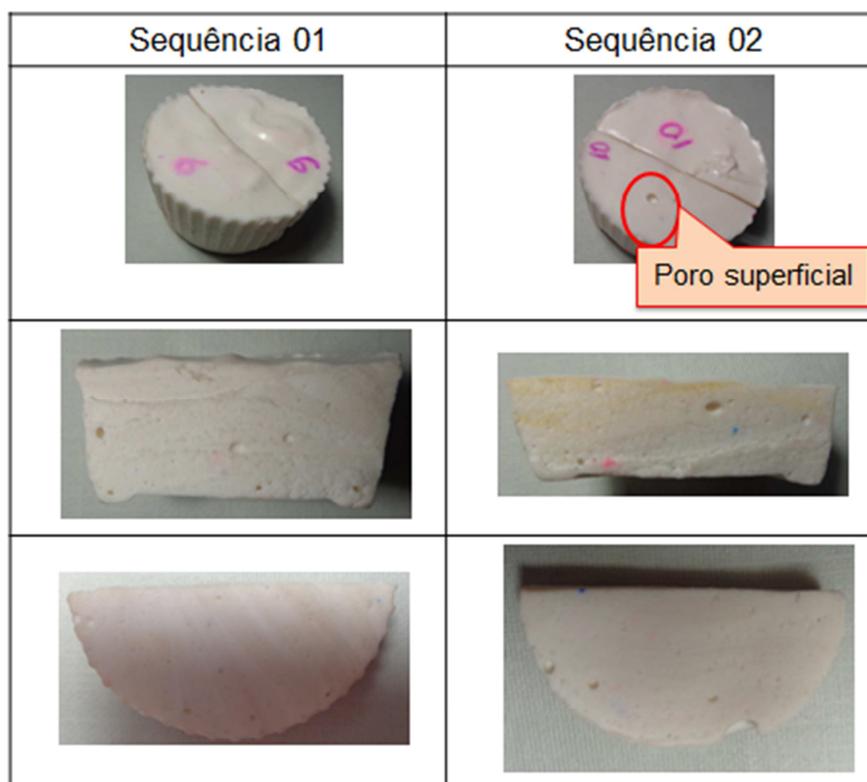
Figura 22 – Secção transversal de espuma com poros não conectados

4.3 Espumas a partir de Emulsão

Para avaliação da melhor condição de emulsão para a espuma microporosa de resina epóxi os critérios utilizados foram o volume de poros obtido, homogeneidade de poros, fases constituintes e também a preferência de utilizar produtos mais baratos em maior quantidade.

4.3.1 Ensaio preliminar

O Quadro 1 apresenta uma comparação entre as amostras obtidas pelas duas seqüências propostas na Figura 14. Foi possível concluir que o período de cura foi mais rápido na seqüência 01, além de maior facilidade na mistura, pois com a velocidade do agitador resultou num aumento de viscosidade foi menor, visualmente a formação de poros foi mais homogênea, não ocorrendo o aparecimento de poros na superfície da espuma, além de acontecer a maior expansão volumétrica e maior rigidez comparada com a seqüência 02. E por esses motivos é que a seqüência 01 passou a ser utilizada.



Quadro 1 - Comparação das espumas com diferentes seqüências de elaboração

Outro resultado satisfatório foi a geração de poros interconectados devido a utilização de água na composição. Na Figura 23 é possível a observação desses poros interconectados.

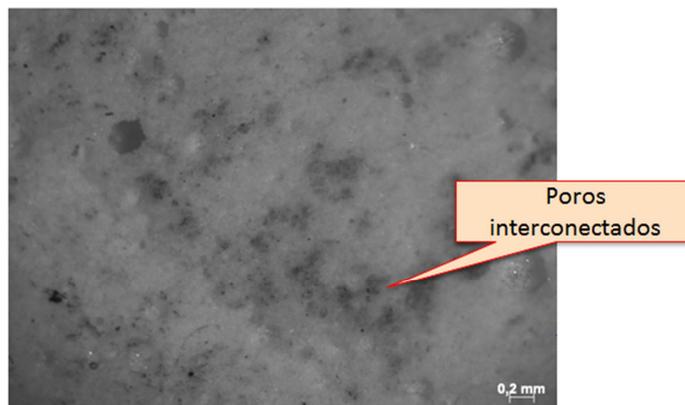


Figura 23 – Espuma com presença de poros interconectados

Como não houve acúmulo de carbonato de cálcio na superfície nessas espumas optou-se elaborar uma amostra com maior quantidade de carga mineral. Buscando um aumento na resistência da espuma.

As composições avaliada para uma quantidade de carga mais satisfatória são listadas na Tabela 7. As espumas passaram ser obtidas seguindo a sequência 01 da Figura 14.

Tabela 7 – Composições com variações na quantidade de carga mineral

Componente	Amostra				
	1		2		
	(%)	(g)	(%)	(g)	
Resina	100	10	100	10	
Agente de Cura	40	4	40	4	
Emulsão	Água	2,4		2,4	
	Óleo	45	1,6	45	1,6
	Tween		0,5		0,5
Carga Mineral	90	9	120	12	

Após a cura das espumas a secção transversal delas foi analisada, Figura 24, e notou-se que com 120% de carga mineral na composição o carbonato acumulou no

fundo da espuma, significando que está em excesso. Optou pelo uso de 90 % carbonato de cálcio com estearato de cálcio na composição da espuma.

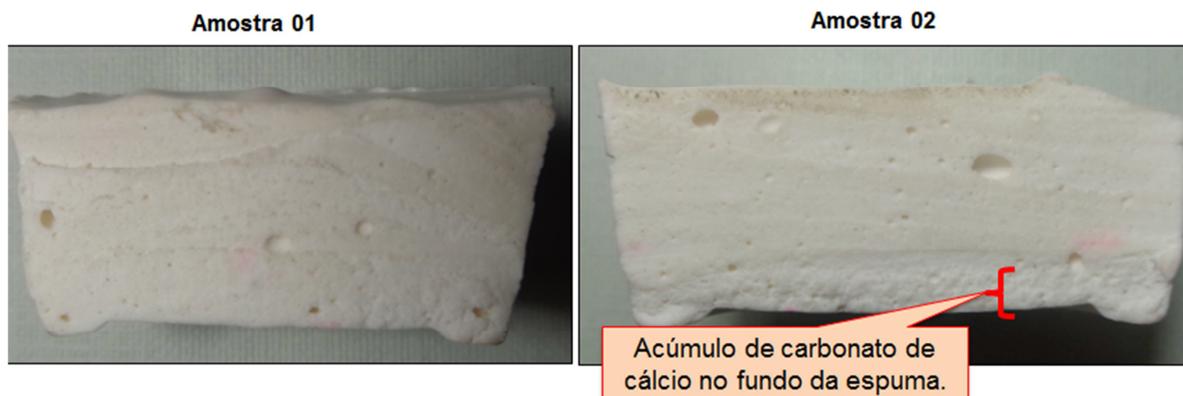


Figura 24 – Duas espumas com diferentes quantidades de carga mineral

4.3.2 Emulsão

Os resultados após a mistura da emulsão de Tween, água e glicerina, são apresentados na Tabela 8 assim como na representação do Gráfico 3, (obtido com o *software Microsoft Excel*) sendo possível observar que quanto maior a quantidade de água e Tween maior o volume de poros da espuma.

Tabela 8 – Composições de emulsões

Amostra	Partes da mistura em volumétrica (%)		Tween (% volumétrica da mistura água e óleo)	Tempo de Mistura (min)	Rotação (RPM)	Volume inicial (cm ³)	Volume final (cm ³)	Volume dos poros (cm ³)
	Água	Óleo						
1	75	25					120	95
2	50	50	5				90	65
3	25	75					50	25
4	75	25					150	125
5	50	50	7,5	1	1000	25	95	70
6	25	75					60	35
7	75	25					160	135
8	50	50	10				100	75
9	25	75					50	25

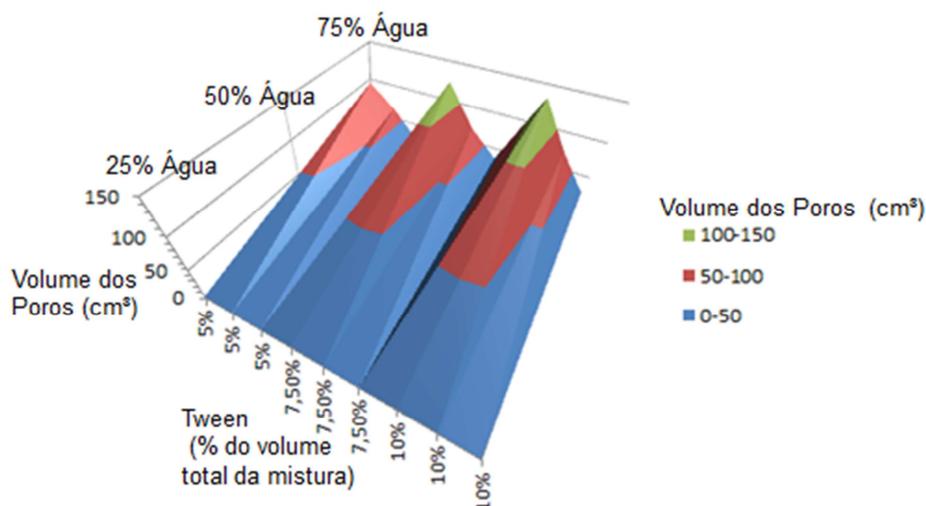


Gráfico 3 – Volume de poros devido à quantidade de Tween 80 e água

Já no Quadro 2 são comparadas diferentes misturas que variam a quantidade água, óleo e surfactante. As imagens foram obtidas logo após a agitação por um minuto na rotação de 1000 rpm. Nota-se que em todas as amostras com Tween 5 % do volume da mistura há uma deposição de água e óleo no fundo do recipiente e que a partir de 7,5% de Tween não há mais essa deposição. Logo foi relevante o uso de 7,5% de tween na mistura já que além de não haver essa deposição quanto menos surfactante utilizar melhor o custo-benefício da espuma.

Notou-se no Quadro 3 as diferenças na porosidade das misturas que variam a quantidade água, óleo e surfactante. Nas espumas com maior quantidade de glicerina são que possuem os menores poros. As espumas com mais Tween também são as amostras com maior porosidade, entretanto, na medida em que se aumenta a proporção do surfactante a distribuição torna-se menos homogênea.

Admitiu-se então que a proporção volumétrica da mistura água e óleo escolhida para as próximas composições é a de 75% de água e 25% óleo (glicerina) e o surfactante (Tween 80) foi adicionado como 7,5% do volume da mistura água mais óleo.

Item	(75% Água + 25% Óleo)	(50% Água + 50% Óleo)	(25% Água + 75% Óleo)
Tween 5%		 Deposição de Água e Óleo no Fundo do Recipiente	
Tween 7,5%			
Tween 10%			

Quadro 2 - Comparação da deposição líquida das espumas de emulsão

Item	(75% Água + 25% Óleo)	(50% Água + 50% Óleo)	(25% Água + 75% Óleo)
Tween 5%			
Tween 7,5%			
Tween 10%			

Quadro 3 - Porosidade devida à quantidade de água e Tween 80

4.3.3 Espumas de emulsão

Para avaliar a proporção de emulsão para utilizar em uma espuma microporosa, foram primeiramente testadas as composições 5, 6 e 7. Na composição 7, a proporção de emulsão foi o dobro da proporção de resina (2:1); na composição 6, as proporções de resina e emulsão são iguais (1:1), e por fim; na composição 5, a proporção de emulsão foi menor do que a de resina (0,75:1). As proporções volumétricas escolhidas estão presentes na Tabela 3.

A composição 7 não obteve sucesso, pois como mostra na Figura 25 a espuma sequer endureceu em um período de duas semanas.



Figura 25 – Espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para duas partes de emulsão

A espuma de composição 6 também não obteve êxito porque após a espera de 5 dias para seu endurecimento a espuma ficou muito frágil, tanto que, após a desmoldagem houve a quebra da amostra como mostra na Figura 26.



Figura 26 – Espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para uma parte de emulsão

A composição 5 já alcançou o êxito, porque após a desmoldagem a espuma apresentou um ganho de resistência suficiente para ser manuseado, como mostra na Figura 27. Essa espuma levou 4 dias para endurecer.



Figura 27 – Espuma com proporção volumétrica uma parte de resina para 0,75 partes de emulsão

Notou-se que quanto maior a proporção de emulsão nas espumas mais frágeis e maiores são os tempos de cura. Optou-se pela utilização de menores proporções de emulsão para a aplicação de uso em moldes para colagem sob pressão de peças cerâmicas.

As composições de 1 a 5 apresentadas na Tabela 3 sofreram uma avaliação mais aprofundada como testes de compressão, densidade, obtenção de imagens com microscopia eletrônica de varredura e medições de permeabilidade.

4.4 Obtenção de Corpos de Prova

Numa primeira observação ao preparar as espumas microporosas, conforme as composições presentes Tabela 3, notou-se na Figura 28 que houve um acúmulo de água na superfície da espuma das composições 4 e 5. A explicação é que a água estaria em excesso formando uma espuma com duas fases, sendo uma das fases água e a outra a própria espuma.



Figura 28 – Espumas no início de processo de cura

Após a finalização da cura das amostras, as espumas microporosas apresentaram uma camada de resina epóxi na superfície em que mantinha contato com ar. A partir desta observação, foi constatada a necessidade da realização de um lixamento dessa superfície. Os motivos para lixar as amostras são que a camada de resina epóxi afetaria a permeabilidade da espuma, além de interferir nos resultados dos ensaios de compressão, pois aumentaria a resistência das espumas.

4.5 Densidade Aparente

Nas primeiras medidas de densidade, Tabela 9, não foi constatada uma variação em função da proporção volumétrica de emulsão, apesar da porosidade visual das espumas serem diferentes. Outro fato estranho ocorreu ao ser realizado o ensaio de compressão de um corpo de prova, Figura 29, no qual foi observado que a espuma expeliu água e óleo após ela ser comprimida. Diante dessas situações, notou-se a necessidade da eliminação da água e óleo em excesso. Para eliminação da emulsão não reagida foi utilizada uma lavadora de alta pressão. Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 horas.

Somente após a lavagem e secagem das espumas a densidade aparente foi medida novamente e houve alteração nos valores como mostra a Tabela 9. O que

confirmou a necessidade do procedimento de lavagem, pois os resultados se mostraram mais coerentes.

Tabela 9 – Comparação da densidade aparente antes e após lavagem.

Composição	Relação Volumétrica		Densidade Antes Lavagem (g/cm ³)	Densidade Após Lavagem (g/cm ³)
	Resina + Agente de cura	Água+ Óleo+Tween		
1	1	0,25	1,151	1,143
2	1	0,5	1,107	1,062
3	1	0,6	1,068	0,924
4	1	0,7	1,11	0,865
5	1	0,75	1,071	0,752



Figura 29 – Espuma expelindo água e óleo após compressão

Para melhor análise das espumas, as amostras foram cortadas nos sentidos axial e radial, tal como mostram as Figuras 30 e 31, respectivamente. A numeração presente nas figuras está conforme a Tabela 3. Com essas imagens, é possível afirmar que na medida em que se aumenta a proporção de emulsão na mistura, maior é a porosidade encontrada.

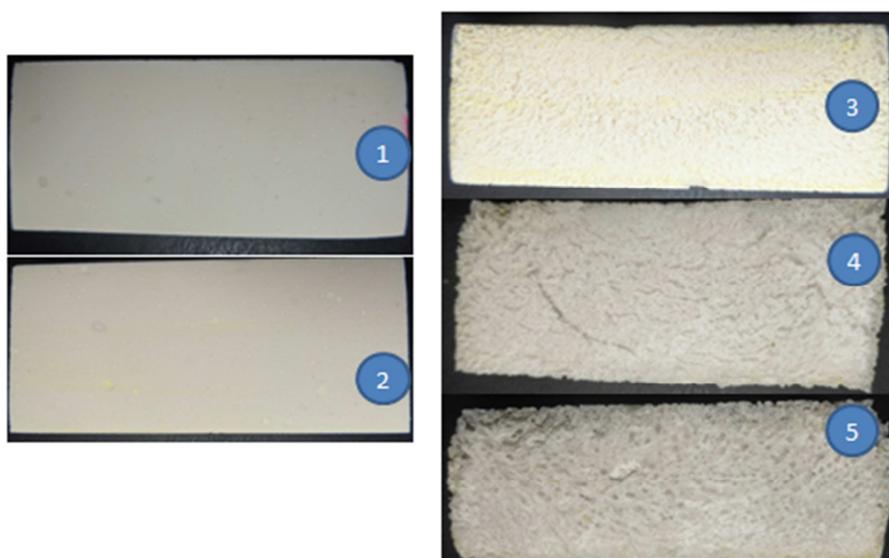


Figura 30 – Espumas em corte no sentido axial



Figura 31 – Espumas em corte no sentido radial

A Tabela 10 retrata os valores da densidade das espumas medidas após lavagem e secagem das mesmas. Já o Gráfico 4 foi feito para a melhor compreensão dos dados. Com auxílio desses dados percebeu-se que as densidades maiores foram das espumas que possuem menor quantidade de emulsão na composição.

Tabela 10 – Densidade Aparente

Relação Volumétrica		Espuma	Massa (g)	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Densidade (g/cm ³)	Média (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)	Coeficiente de Variação (%)
Resina + Agente de cura	Água+ Óleo+ Tween								
1	0,25	A	98,01	6,1	2,95	1,137	1,143	0,008	0,69%
		B	95,28	6,035	2,905	1,147			
		C	95,22	5,975	2,955	1,149			
		D	95,31	6,15	2,795	1,148			
		E	95,02	6,215	2,765	1,133			
		F	94,81	6,08	2,885	1,132			
	0,5	A	90,32	6,225	2,735	1,085	1,062	0,012	1,14%
		B	94,66	6,22	2,965	1,051			
		C	85,52	6,135	2,73	1,060			
		D	90,28	6,095	2,93	1,056			
		E	89,46	6,105	2,89	1,057			
		F	87,5	6,085	2,845	1,058			
	0,6	A	63,25	6,01	2,46	0,906	0,928	0,018	1,95%
		B	57,57	6,015	2,18	0,929			
		C	74,31	6,07	2,735	0,939			
		D	65,15	6,05	2,48	0,914			
		E	65,62	6,02	2,43	0,949			
		F	57,12	6,03	2,21	0,905			
	0,7	A	65,25	5,975	2,71	0,859	0,870	0,016	1,87%
		B	69,15	6,01	2,79	0,874			
		C	64,22	5,875	2,7	0,877			
		D	72,51	6,045	2,855	0,885			
		E	66,83	5,94	2,815	0,857			
		F	64,27	6,015	2,69	0,841			
0,75	A	50,16	5,925	2,465	0,738	0,745	0,038	5,05%	
	B	49,74	6,03	2,45	0,711				
	C	54,91	5,93	2,535	0,784				
	D	55,20	5,98	2,51	0,783				
	E	49,43	5,98	2,485	0,708				
	F	50,57	5,93	2,325	0,788				

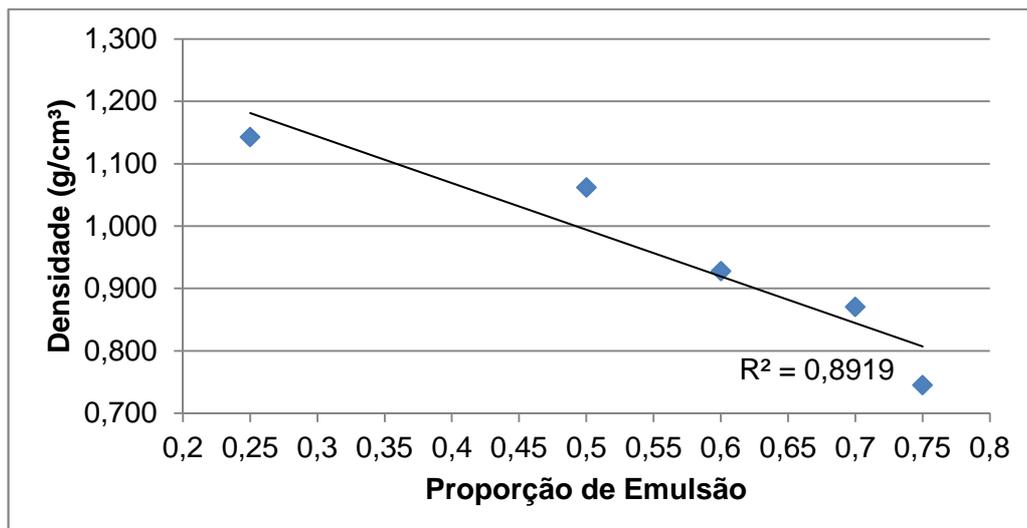


Gráfico 4 – Densidade aparente versus proporção de emulsão na espuma

4.6 Permeabilidade ao ar

As espumas foram submetidas aos testes de permeabilidade ao ar, porém não foi possível realizar as medições da taxa de exclusão de ar, pois não se conseguiu realizar e manter o vácuo de -55KPa por pelo menos um breve período de tempo.

Conclui-se então que todas as espumas obtidas possuem um nível elevado de permeabilidade ao ar, entretanto, não foi viável a comparação dos diferentes níveis de permeabilidade entre as amostras.

4.7 Ensaio de Compressão

A fim de saber o módulo de elasticidade e deformação de cada espuma ensaios de compressão foram realizados. Um resultado relevante foi a deformação da espuma na tensão de 1,5 MPa, tensão normalmente utilizada no processo de colagem sob pressão de peças cerâmicas. Seria interessante que espuma não apresentasse uma deformação elevada a partir do momento que ela tem uso para fabricação de moldes que precisam de certa precisão e estabilidade dimensional. Na Tabela 11 e Gráfico 5 estão os resultados de deformação a 1,5MPa.

Tabela 11 – Deformação a 1,5 MPa

Corpo de Prova	Tensão (MPa)	Deformação			Média (%)	Desvio Padrão (%)	Coeficiente de Variação (%)	
		Altura inicial (mm)	Altura final (mm)	Deformação (%)				
1:0,25	1,5	1	29,50	28,60	3,05	2,97	0,003	9,99
		2	29,05	28,33	2,47			
		3	29,55	28,60	3,21			
		4	27,65	26,78	3,15			
		5	28,85	27,99	2,99			
1:0,5	1,5	1	29,65	28,53	3,78	3,93	0,001	2,71
		2	27,30	26,20	4,03			
		3	29,30	28,14	3,96			
		4	28,90	27,74	4,03			
		5	28,45	27,35	3,88			
1:0,6	1,5	1	21,80	19,60	10,09	10,12	0,013	12,56
		2	27,35	24,95	8,78			
		3	24,80	22,01	11,24			
		4	24,30	22,13	8,95			
		5	22,10	19,55	11,54			
1:0,7	1,5	1	24,65	16,18	34,34	32,71	0,038	11,58
		2	24,50	17,00	30,61			
		3	25,35	18,48	27,09			
		4	24,85	15,89	36,06			
		5	23,25	15,01	35,43			
1:0,75	1,5	1	27,90	16,70	40,15	41,29	0,039	9,41
		2	27,00	16,67	38,26			
		3	28,55	17,18	39,83			
		4	28,15	16,87	40,09			
		5	26,90	13,96	48,10			

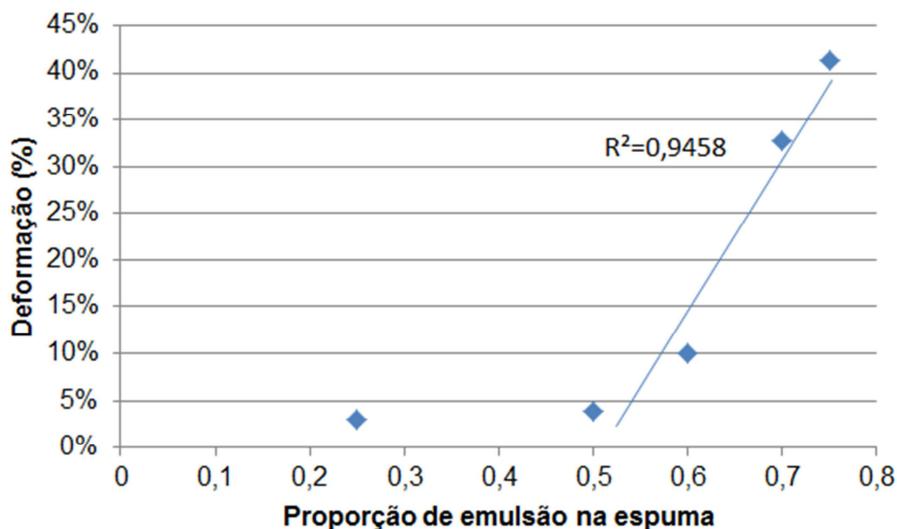


Gráfico 5 – Deformação a 1,5 MPa versus proporção de emulsão na espuma

Pelo Gráfico 5 notou-se que as menores deformações acontecem quando menores são as proporções de emulsão na composição da espuma. Um comportamento linear foi visto a partir do momento que a proporção volumétrica de emulsão foi de 0,6 partes. A espuma de proporção volumétrica de emulsão 0,25 partes seria o material mais interessante para elaboração de moldes com tolerância dimensional mais apertada, entretanto se deve analisar sua permeabilidade e porosidade que influenciam diretamente com a produtividade da colagem sob pressão.

Com auxílio dos gráficos tensão versus deformação obtidos pelo ensaio de compressão foi possível calcular o módulo de elasticidade de cada composição de espuma. Para o resultado do módulo de elasticidade utilizou-se o cálculo do coeficiente angular da reta na porção de deformação elástica do gráfico tensão versus deformação. Esses resultados estão divulgados na Tabela 12.

Já no Gráfico 6, há a representação da influência da quantidade de emulsão na espuma no valor do módulo de elasticidade da espuma.

Tabela 12 – Módulo de Elasticidade

Relação Volumétrica		Espuma	Modulo Elasticidade (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)
Resina + Agente de cura	Água+ Óleo+Tween					
1,0	0,25	A	91,55	90,66	6,62223	7,30
		B	89,61			
		C	101,35			
		D	86,75			
		E	84,03			
	0,5	A	76,88	74,53	7,1316	9,57
		B	82,32			
		C	76,22			
		D	74,31			
		E	62,94			
	0,6	A	32,15	29,10	2,70229	9,29
		B	26,09			
		C	31,68			
		D	28,39			
		E	27,18			
	0,7	A	9,33	8,44	1,16944	13,85
		B	8,3			
		C	7,05			
		D	9,89			
		E	7,65			
0,75	A	2,81	2,74	0,50388	18,39	
	B	3,58				
	C	2,31				
	D	2,45				
	E	2,55				

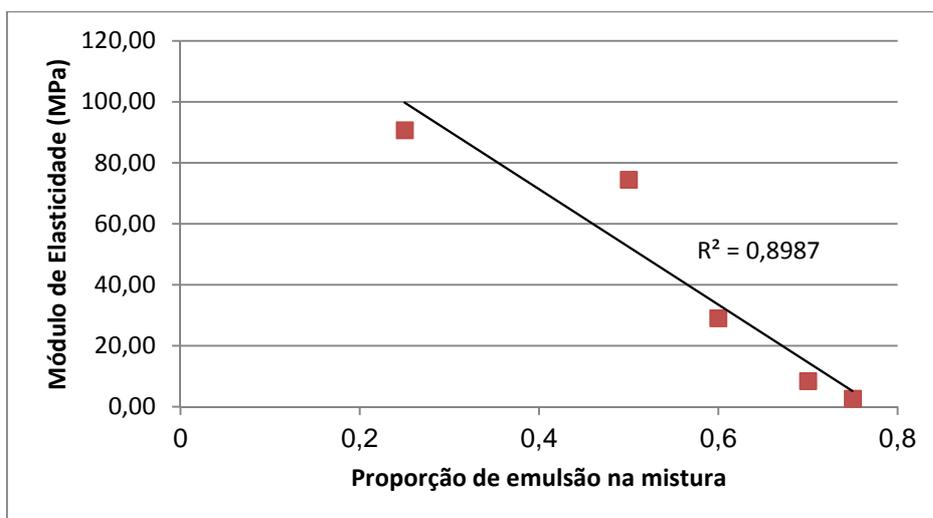


Gráfico 6 – Módulo de elasticidade devido à proporção de emulsão na mistura

As curvas tensão por deformação mais representativas das composições 1 a 5 de espumas microporosas estão presentes no mesmo Gráfico 7. Por meio desse gráfico foi possível constatar o aumento de deformação com o aumento da quantidade de emulsão na composição. As espumas com menor quantidade de emulsão em sua mistura são as com maiores rigidez. A tensão máxima de todas as amostras foi limitada a 3 MPa, isso se deve a célula de carga utilizada no teste de compressão que era de 10.000 N e a limitação de deformação máxima. Houve a necessidade de limitar o deslocamento do disco de compressão da máquina de tração, pois a espuma não chegava a romper, não rompendo a espuma e prosseguindo o teste, poderia causar danos à máquina.

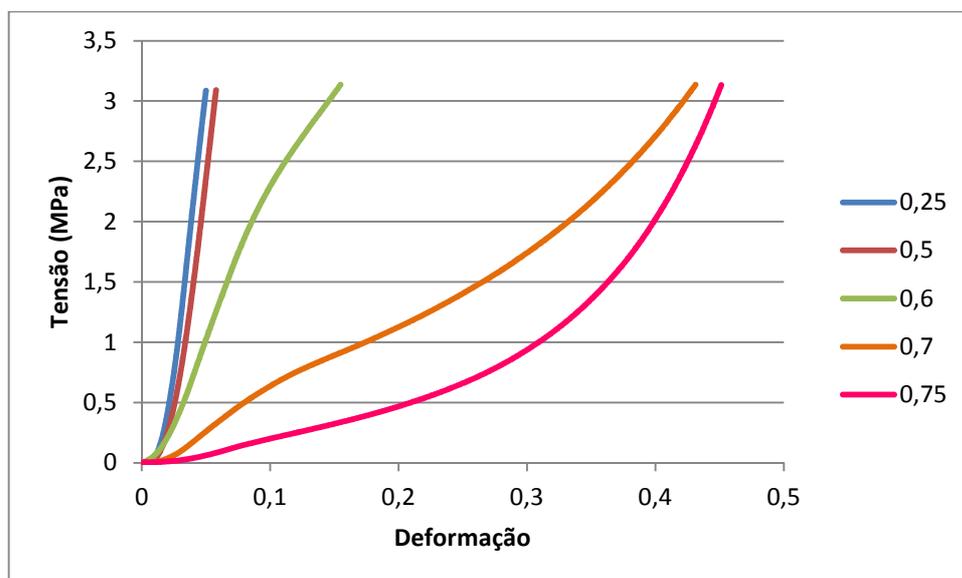


Gráfico 7 – Tensão versus deformação

Após a realização do ensaio de compressão das amostras, em poucos minutos, foi possível notar que as espumas possuíam um comportamento viscoelástico, já que elas recuperavam parte da deformação com o tempo. Para avaliar a deformação plástica, os corpos de provas tiveram sua altura medida antes e após o ensaio de compressão, então, esperou-se por 24 horas para recuperação elástica das mesmas para medir novamente a altura.

Com isso, foi possível calcular a porcentagem da deformação permanente, fazendo a razão entre a altura após 24 horas menos a altura inicial dividido pela altura inicial. Os resultados desse procedimento estão na Tabela 13 e no Gráfico 8 a deformação permanente ficou cada vez maior a proporção em que se adicionou mais emulsão à composição.

Tabela 13 – Deformação permanente

Relação Volumétrica		Altura Média			Deformação Permanente (%)
Resina + Agente de cura	Água+ Óleo+Tween	Antes do teste (mm)	Imediatamente após o teste (mm)	Após 24 horas (mm)	
1	0,25	28,8	26,5	28,6	0,43
	0,5	28,5	27,1	28,3	0,61
	0,6	24,2	18,3	23,1	4,31
	0,7	27,6	15,2	26,0	5,86
	0,75	24,6	10,9	22,6	8,03

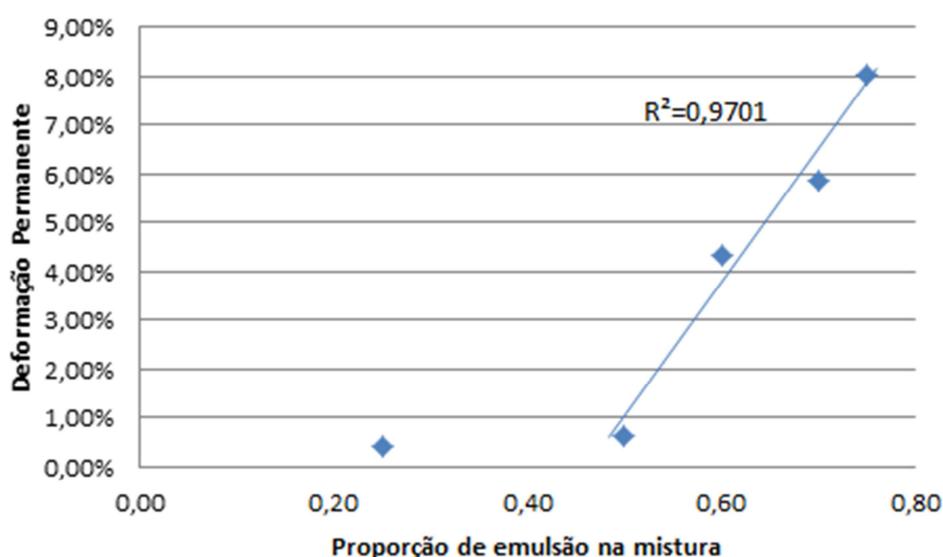
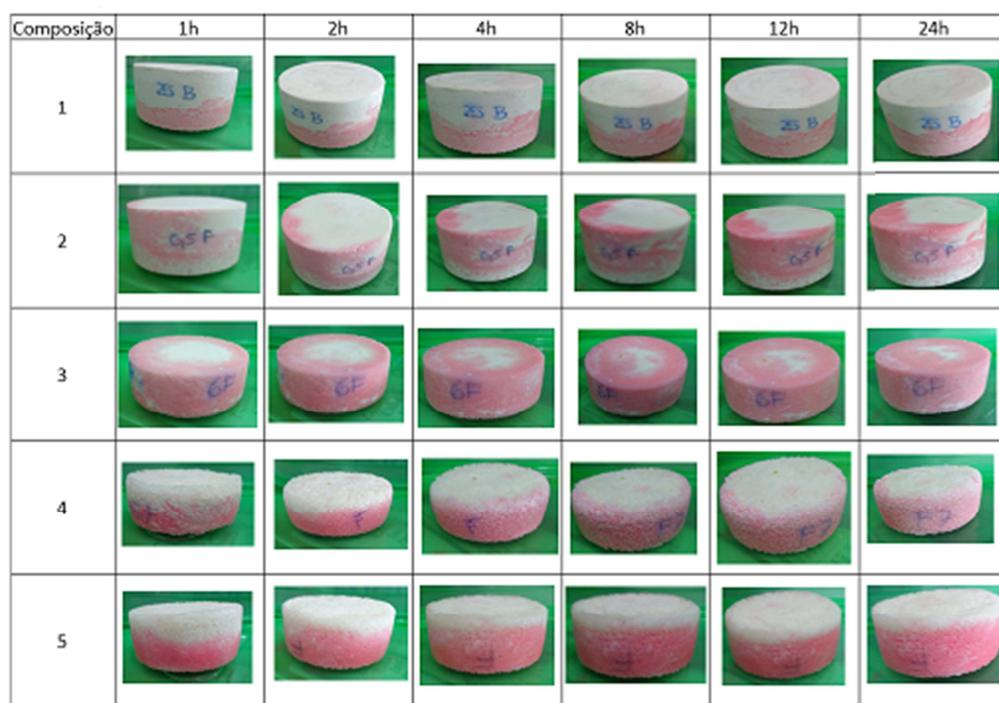


Gráfico 8 – Deformação permanente versus proporção de emulsão na espuma

4.8 Difusão por capilaridade

O ensaio de difusão por capilaridade foi realizado para comparar a capacidade de permeabilidade à água das diferentes composições de espuma. Os corpos de provas foram expostos a uma fina camada de água com pigmentação vermelha por um período de 24 horas. Um acompanhamento durante todas essas horas foi feito conforme mostra o Quadro 4.



Quadro 4 - Acompanhamento do ensaio de difusão por capilaridade

Após o ensaio completar as 24 horas de duração, as espumas foram cortadas na direção axial conforme a Figura 32. Observou-se que a parte inferior de cada amostra havia uma parede de cor vermelha, quanto maior essa parede significava que maior quantidade de água foi absorvida pela espuma.

Pelo Gráfico 9 foi possível notar que quanto maior a proporção volumétrica de emulsão na mistura maior foi a espessura da parede vermelha. A partir do momento que a proporção volumétrica de emulsão é de 0,5 partes nota-se um comportamento linear em relação a água absorvida.

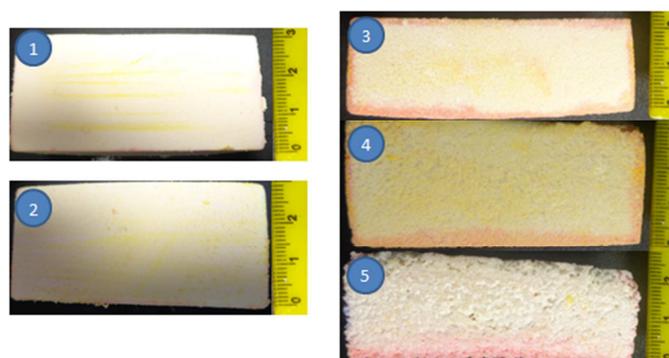


Figura 32 – Medição da “parede vermelha” após 24 horas em contato com água

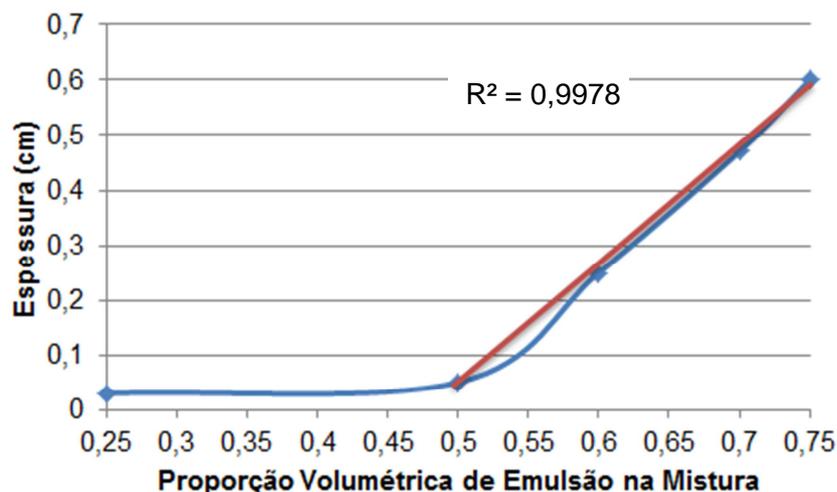


Gráfico 9 – Espessura da camada de absorção da água com corante em relação a proporção volumétrica de emulsão na mistura

4.9 Análise por microscopia eletrônica de varredura

Primeiramente foi necessário analisar a composição química das espumas com auxílio do EDS (*Energy Dispersive X-Ray Detector*), para melhor identificar o carbonato de cálcio nas micrografias. Na Figura 33, alguns pontos de interesse foram selecionados de acordo com a cor que se apresentavam. O resultado obtido com a análise do EDS está presente na Tabela 14 e foi perceptível que nas regiões mais claras são as que possuem mais cálcio, significando a presença de partículas de carbonato de cálcio, já as regiões mais escuras, por consequência, são de resina epóxi.

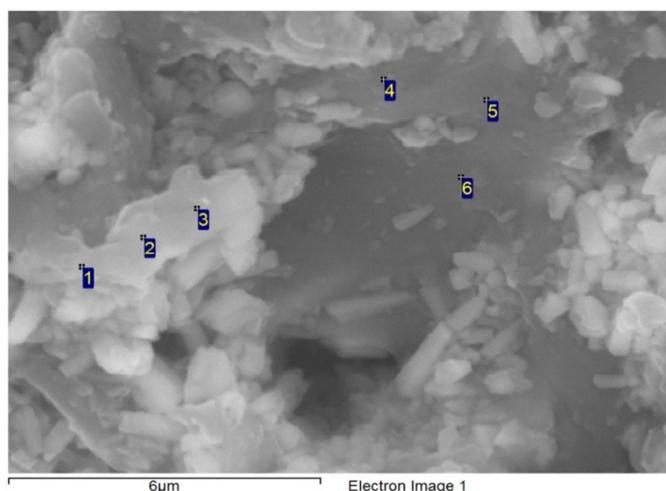


Figura 33 – Imagem analisada por MEV da região que foi analisada pelo EDS da espuma microporosa

Tabela 14 – Composição química da espuma microporosa

Posição	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Cálcio (%)	Total (%)
1	65.99	29.60	4.41	100.00
2	68.01	26.52	5.47	100.00
3	66.31	27.22	6.47	100.00
4	80.87	17.79	1.34	100.00
5	79.76	18.76	1.36	100.00
6	78.56	20.04	1.40	100.00

Foi possível ver pelas microscopias (Figura 34 até Figura 38) que, com aumento da proporção de emulsão da mistura mais carbonato de cálcio foi perceptível, visto que as partes acinzentadas, que representa a resina epóxi, vão desaparecendo com esse aumento e as partes cada vez mais partes brancas, que representam o carbonato de cálcio, vão aparecendo.

Nota-se também o aumento da porosidade com o aumento da proporção de emulsão na mistura da espuma. Na Figura 36, Figura 37 e Figura 38, poros com uma geometria mais definida circular começam aparecer e esses poros encontrados possuem diâmetro de 2,78, 7,64 e 9,03 μm respectivamente.

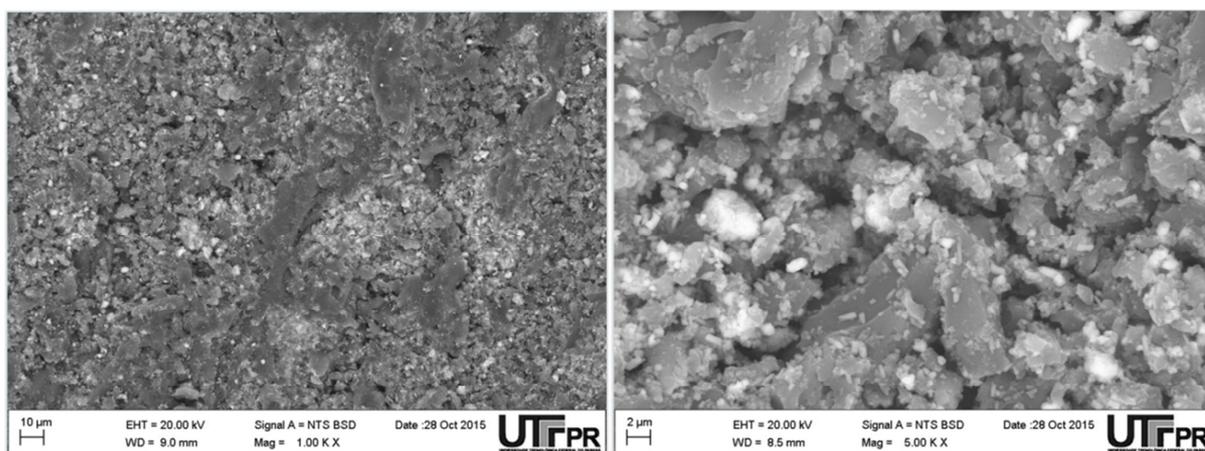


Figura 34 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,25 de emulsão

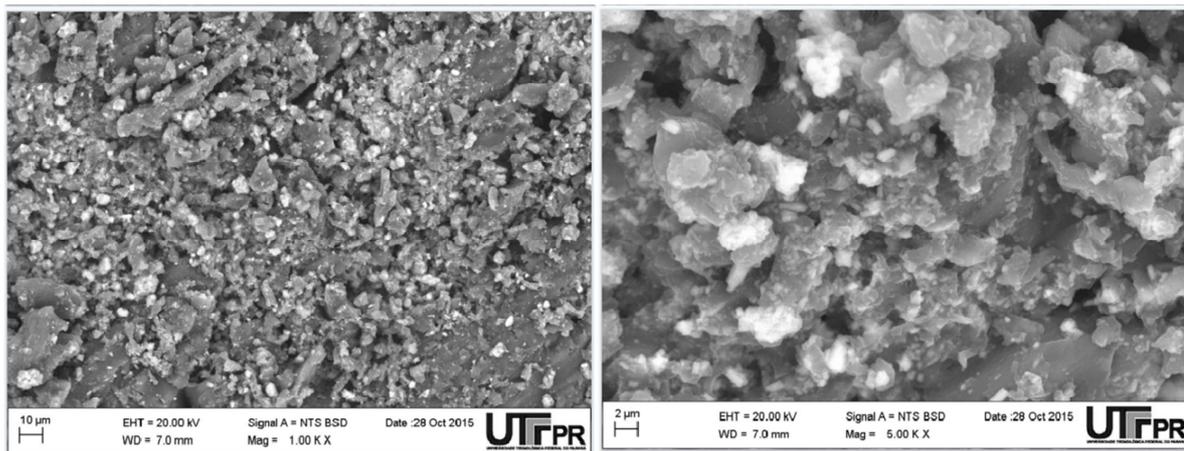


Figura 35 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,50 de emulsão

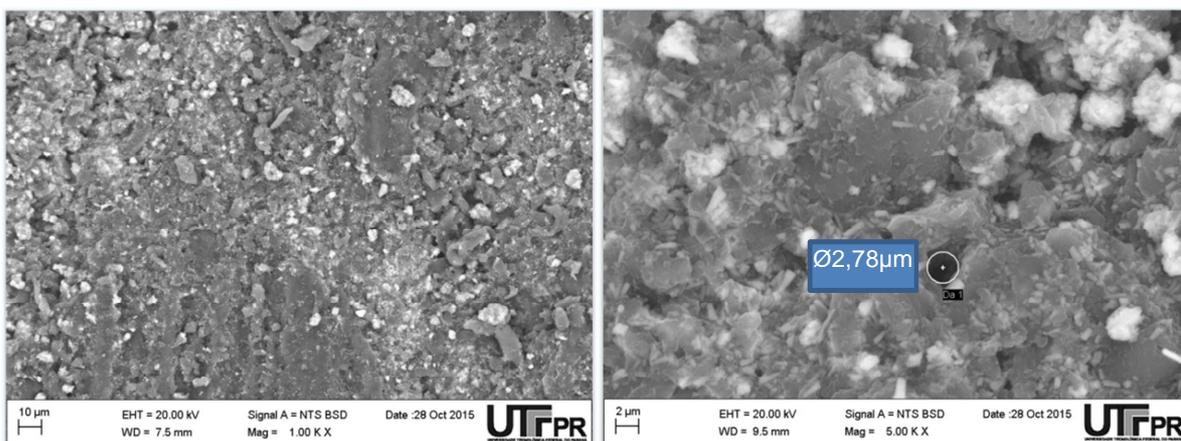


Figura 36- Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,60 de emulsão

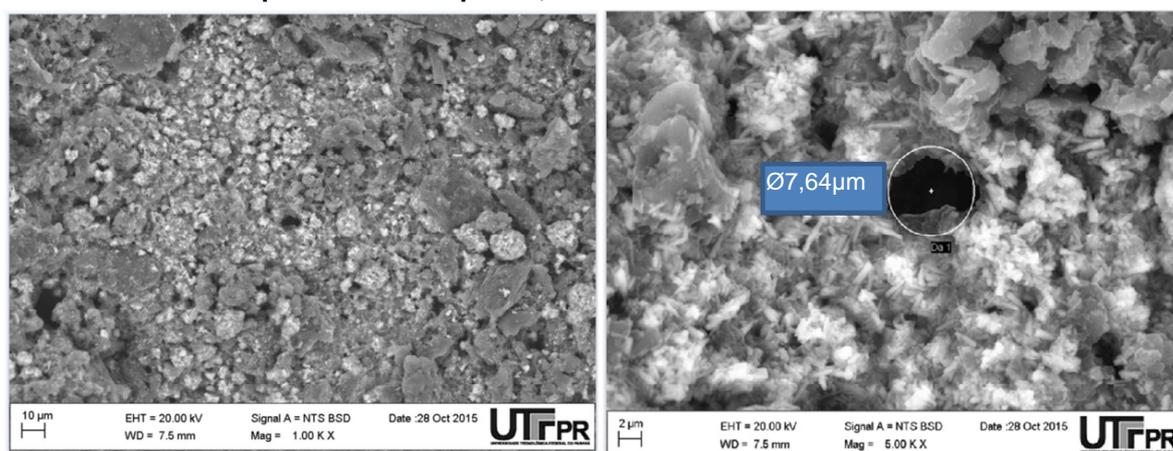


Figura 37 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,70 de emulsão

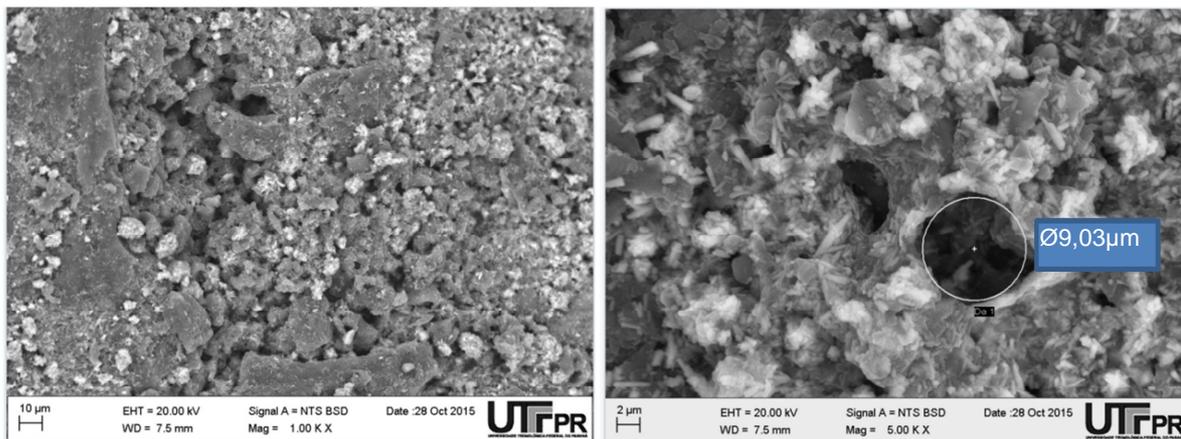


Figura 38 – Imagem por MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x de espuma com proporção volumétrica de uma parte de resina para 0,75 de emulsão

5 CONCLUSÕES

As necessidades presentes em todos os setores industriais são as de aperfeiçoar processos, aumentar a qualidade dos produtos, fabricar em menor tempo e tornar empresas cada vez mais competitivas. A indústria cerâmica passou por uma ampla modernização no último século, entretanto, a conformação de peças cerâmicas por colagem de barbotina é um processo artesanal ainda empregado nas indústrias da região de Campo Largo, que utiliza muita mão de obra e um grande número de moldes de gesso. A confecção de um molde poroso em resina epóxi, para utilização no método da colagem sob pressão, é tida como uma saída para as opções atuais de mercado.

Duas possibilidades de fabricação de espuma microporosa para molde para colagem sob pressão de peças cerâmicas foram analisadas. A mais promissora foi a espuma feita a partir de emulsão que apresentou canais interconectados. A escolha da composição ideal depende do uso e da escolha de parâmetros de processos adequados, pois, a quantidade de emulsão utilizada numa espuma interfere em propriedades mecânicas do molde, tempo de fabricação e precisão dimensional.

Espumas com maior quantidade de emulsão na composição são aquelas com menores densidades, menores módulos de elasticidade e maiores deformações plásticas, característica que afeta a fabricação e o uso dos moldes, pois como são materiais que se deformam bastante, garantir tolerâncias dimensionais acaba sendo difícil e trabalhar em pressões elevadas acaba diminuindo a vida útil do molde. Porém, essas composições com maior proporção de emulsão apresentam maior potencial para garantir a permeabilidade, devido a sua alta porosidade, característica importante para o aumento de produtividade, pois a velocidade da água que passará através do molde é maior do que em espumas com baixa quantidade de emulsão (água, óleo e Tween 80 na mistura).

Os resultados apresentados são promissores, entretanto as características mecânicas devem ser melhoradas de modo a evitar uma grande deformação durante o processamento. É de enorme interesse realizar medidas de permeabilidade para aperfeiçoar as composições. Para isso, poderiam ser usadas as composições de 0,6

a 0,75 em partes por volume de emulsão para obter moldes porosos e avaliar a seu desempenho no processo de colagem sob pressão.

REFERÊNCIAS

- AASE, A. S.; MINNEAPOLIS, L. L. B. **Foamed Epoxy Resin Composition and Method of Making**, Unites States Patent Office, 1958.
- ALMEIDA, F. A. **Estudo da obtenção da alumina porosa pelo método de conformação direta com amido. 2003**. Mestrado em Ciência no curso de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Paulo, 2003.
- AMARAL, M. M.; NUNES, R. C.; AMARAL. E. H. **Metodologia para Cálculo do Risco por Composição de Métodos**. Programa de Pós Graduação em Informática, Universidade Federal de Santa Maria, 2010.
- ARAUJO, M. S.; WENG L.Y.; JACICHEN G.; CERRI J.A.; **A tecnologia de colagem sob pressão como fortalecimento competitivo para a indústria de louça de mesa nacional**.56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2012.
- AUGUSTSSON, C. **NM EPOXY HANDBOOK, 3**, Sweden, 2004.
- BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, Marcos A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EDUFSCAR, 2000.
- BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J.C. **A indústria cerâmica brasileira**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 5 , n.3, p. 42-46, 2000.
- BUTYLEVA, E. S.; SERGEEVA, V. A.; DETAIN G. G; KANAIEVA, V. I. **Steklo i Keramika**, Vol. 23, No. 5,pp. 29-31, 1966.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**, 7th Ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CASTANHO, S. M.; MORENO, R. **Processamento de nitreto silício utilizando-se técnicas de filtração coloidal**. Cerâmica, v. 44 n.290. São Paulo Nov/Dec. 1998.
- CIMINELLI, R. R. **Critérios para a formulação de cargas e reforços minerais em termoplásticos**. Congresso brasileiro do plástico reforçado, São Paulo, 1988.
- DARCY, H; **Les Fontaines Publiques de le Ville de Dijon**. Dalmont, Paris 1856.
- DINGER, D. R. **Rheology for ceramists**. Clemson: Morris Publishing, 2002.
- ERGÜN, Y. **Development and Characterization of PMMA Based Poursous Materials Used for High Pressure Casting of Sanitarywere Ceramics**, Dissertação de Mestrado. Department Materials Science and Engineering, Izmir Institute of Technology, Pg 50-55, jul.2004.

FREITAS, D. A. N.; ARAUJO, M. S.; CERRI, J. A. **Desenvolvimento de Molde Polimérico para Colagem Sob Pressão de Peças Cerâmicas**. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 2570 - 2581. 2012.

GALHARDI, A. C.; **Desenvolvimento e Caracterização de Espumas Rígidas com Poros Intercomunicantes de Polimetacrilato de Metila e sua Aplicação na Indústria Cerâmica**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas, UNICAMP, dez. 1998.

GRAZZINI, H.H.; WILKINSON, D.S. **Slip Casting under pressure**. Ceram. Eng Sci. Proceeding, v 13, No. 7-8, p. 528-535, 1992.

HUNTSMAN; **Resin Selector Guide**, 2014.

KINGERY, W. D. H. K. **Introduction to Ceramics**, 2 ed, Wiley, Nova York, 1976.

KALPAKJIAN, S. **Manufacturing Engineering & Technology**, Addison Wesley, 2000.

KLAUS, J. **Pressure Casting in Silicate Ceramics**. Industries Fórum, v. 70, No. 5, 1993.

KREMER, C. D.; KOVALESKI J.L. **Planejamento e controle dos processos de fabricação metalúrgicos auxiliado pelo gráfico de Gantt: um estudo de caso**. 2º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, Ponta Grossa, 2008.

LEITE; E. A. **Avaliação dos riscos ocupacionais provocados pela resina epóxi aos trabalhadores do setor de mármore e granitos de Cachoeira**. Monografia. Vitória. Universidade Gama Filho. 2009.

LIRMAN, J.C. **Projeto de aparato medidor de permeabilidade e formação de parede para caracterização da colagem sob pressão**. Relatório de Pesquisa. Curitiba. UTFPR. 2012.

MARINO, L. F; BOSCHI, A. O. **A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos. Parte IV: Efeitos da adição de Dolomita**, v. 5, n. 1, Cerâmica Industrial, 2000.

MARKLEY, F. W. **Solid Filters**, United States Atomic Energy Commission, 1970.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Caxias do Sul: EDUCS, 1997.

NETZCH Co. **Pressure Casting Advances into Sanitaryware**. United States Atomic Energy Commission, 1970.

NOGUEIRA, A.B.; ARAUJO, M. S.; CERRI, J. A. **Planejamento Experimental para Estudo de Composição de Espumas em Resina Epóxi de Células Abertas**. 20º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 2234 - 2241. 2012.

OLIVEIRA, I. R. **Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

RODOLFO Jr., A., NUNES, L. R. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2002.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**, 2^o Ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

SALVINI, V. R.; GARCIA, J.R.OLIVEIRA, I. R. de; PANDOFELLI, V. C. F. **Agente espumante e seus efeitos nas propriedades físicas de alumina porosa**. Cerâmica, São Paulo, v. 52, n.321, Mar, 2006.

SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Curso de formação profissional, matérias primas cerâmicas, reologia de suspensões cerâmicas, processamento cerâmico**. Paraíba, Universidade Federal da Paraíba, 2001. 42 p.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso**. Cerâmica, São Paulo, v. 51, n. 317, p. 70-76, Mar, 2005.

WENG, L.Y; **Adição de amido em massa comercial para produção de louça de mesa por colagem sob pressão**. Dissertação de mestrado. Curitiba. UTFPR. 2009.

VIEIRA, J. C; **Estudo de interfases eletroquímicas envolvendo materiais metálicos de uso odontológico**. Dissertação de mestrado. São Paulo. Universidade de São Paulo. 2006