



AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS MORFOMÉTRICOS DE CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DE POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS

Marilia Sérgio da Silva Beltrão

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa
Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2011

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS MORFOMÉTRICOS DE CERÂMICAS
CELULARES OBTIDAS A PARTIR DE POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS

Marilia Sérgio da Silva Beltrão

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^ª. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof^ª. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva, D. Sc.

Prof. Carlos Renato Rambo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2011

Beltrão, Marilia Sérgio da Silva

Avaliação dos Parâmetros Morfométricos de Cerâmicas Celulares Obtidas a Partir de Polímeros Organometálicos / Marilia Sérgio da Silva Beltrão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVIII, 110 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 100-110.

1. Cerâmica derivada de polímero. 2. Cerâmica celular. 3. Morfologia. 4. Permeabilidade. 5. Resistência à compressão. I. Costa, Marysilvia Ferreira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

When modern man builds large load-bearing structures, he uses dense solids: steel, concrete, glass.
When nature does the same, she generally uses cellular materials: wood, bone, coral.

There must be good reasons for it.

M .F. Ashby

DEDICATÓRIA

*Aos pais maravilhosos e especiais que Deus me deu: **João Sérgio e Josefina Silva** (a.k.a. Dona Tatá). Pelo imenso amor incondicional que sempre resulta em apoio e compreensão para todas as minhas escolhas e renúncias. Por entenderem tudo sem que eu precisasse falar. Por aceitarem a ausência. Porque se eu tivesse a oportunidade de escolher, escolheria nascer na mesma família.*

*Ao **Marcelo Beltrão**, o príncipe! Amor da minha vida e a pessoa mais incrível que habita este planeta. Nada que eu escrever aqui vai ser suficiente para agradecer por **TUDO** o que você foi nestes últimos dois anos (como se não bastasse tudo o que você já foi ao longo dos outros nove).*

Esta tese e o meu amor:

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Não se constrói uma tese de doutorado sem ajuda. Agradeço imensamente:

À Deus, pela generosidade com a qual a vida me trata.

Ao CNPq e ao DAAD, pelo suporte financeiro.

Aos meus orientadores, Prof. Célio e Prof^a. Marysilvia. Pela orientação e paciência.

Ao Prof. Peter Greil, pela orientação na Alemanha e disponibilidade de toda a infraestrutura do Departamento de Cerâmica e Vidro do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg.

À Dr^a. Franziska Scheffler (ZAE-Bayern), pela co-orientação do trabalho na Alemanha.

À Dr^a. Jessica Torrey, pela fundamental ajuda no início de cada etapa experimental, pelo treinamento nos equipamentos, literatura concedida e pelo grande apoio nas primeiras semanas em Erlangen.

À Dr^a. Edda Stern, pelas microtomografias de raios X. Aos demais pesquisadores da divisão de Termosensores e Termovoltáicos do ZAE-Bayern, pela acolhida.

Aos funcionários e técnicos do Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg pela acolhida generosa, especialmente à senhora Candice Iwai. A todos os colegas também do departamento. Especialmente aos colegas de sala: Pavel Vozdecky e Armin Dellert e aos colegas Mirabbos Hojamberdiev e Bruno Ceron-Nicolat. Pela acolhida, por toda a ajuda com equipamentos e facilidades na Uni e pelos momentos diários de descontração na pausa para o café. Dankesehr!

Ao pessoal do Escritório de Apoio a Estudantes Estrangeiros da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg, por toda a ajuda com a parte burocrática e pela descontração nos encontros semanais.

À minha querida amiga Cynthia Gomes. Porque depois da sua chegada a vida em Erlangen não foi mais a mesma. A Alemanha não foi a mesma. Por sua ajuda com tudo no instituto e pela amizade que venceu a distância.

Aos queridos Lisa Michellan, Leticia Arthuzo, Sebastian Strauch, Beatriz Moll, José Rodrigues, Irma Mello e Maria Nikolakokus. Motivo pelo qual sinto saudades de Erlangen até hoje. Aos estudantes Erasmus de todas as partes do mundo pela companhia alegre durante o curso de alemão e durante as pequenas viagens de final de semana.

Aos funcionários e técnicos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. Especialmente à Márcia, Francisco, Paulo Menezes, Roberto, Elias, Nelson, Júlio e Lucas.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. Por todo o conhecimento transmitido e pela disponibilização de equipamentos. De maneira especial aos professores Fernando Bastian, Glória Soares e Renata Simão, pelos conselhos e pelo apoio generoso no momento mais difícil. Ao Prof. Tsuneharu Ogasawara (*in memoriam*), por toda a ajuda desde os meus primeiros dias no PEMM.

À Márcia do IMA/UFRJ, à Rosana do PEQ/COPPE/UFRJ, e à Gabriela Borin, da UFS, pelas medidas de FT-IR e análise térmica. Ao Prof. Marcos Lopes (IMA) pela pronta disponibilização do equipamento de difratometria de raios X.

Ao Leonardo Moraes por estar sempre disposto a me ajudar e ao restante do pessoal do laboratório I-235: Aline, Jefferson, Alessandro, Maria Gabriela, Cláudio e Cássia.

A todos os amigos que o PEMM me trouxe e aos que vieram antes e acabaram fazendo parte da turma: Cris Alice Silva, Helena Bitela Marques, Marcita Sader (29 anos de coppe!), Emanuel Manu Santos, Vânia Venâncio, Euler Araújo, Cami Mayworm, Ledjane Sobrinho, Aline Raybolt, Nando Stavale, Lili Dolavale, Tatá Munhoz, Mimi Cardinale, Jerê Macedo, Moema Martins, Pequena Doris Campos, Edgard Suzanno, Cris Xavier, Rogério Pagano e Renatinha. Não necessariamente nesta ordem! Pela companhia agradável em tantos momentos. Pelas discussões enriquecedoras e ajuda durante o desenvolvimento da tese. Por essa turma unida que organizou baile de máscaras, chocolate oculto, festa junina, festa de natal e tudo o mais. Pela companhia nas rodas de samba. A alguns de vocês agradeço principalmente por toda a força e todo o apoio no momento mais difícil. Por terem certeza quando só existia dúvida. Foram fundamentais para a conclusão desta tese. São essenciais na minha vida.

Aos outros amigos que abençoam minha vida. E são tantos!

À Professora Ledjane Barreto e ao Professor Luiz Eduardo Almeida, pela amizade e apoio de sempre.

Ao Dr. Jorge dos Santos e ao Dr. Sérgio Amancio, do Helmholtz Zentrum Geesthacht pelo enorme apoio para a finalização desta tese.

A toda a minha família: tios, primos, irmão, cunhada e sobrinha. Pelo apoio em todos os momentos, por entenderem a ausência e pelo imenso amor. Aos meus queridos sogros, Carlos e Conceição Beltrão, por todo o carinho, cuidado e ajuda.

A todos pelas orações e pela corrente de energia positiva.

Muito obrigada!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AValiação DOS PARâMETROS MORFOMÉTRICOS DE CERâmICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DE POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS

Marilia Sérgio da Silva Beltrão

Fevereiro/2011

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Variações nas características e propriedades físicas de cerâmicas celulares produzidas a partir de dois polímeros da família dos Polissiloxanos foram investigadas. No primeiro sistema foram obtidas cerâmicas celulares a partir do polimetilfenilsiloxano carregado com partículas de sílica. Após a cura da mistura em pressões que variaram de 20 a 1000 kPa, efetuou-se a pirólise a 600°C seguida da sinterização em atmosfera oxidante a 1550°C. Observou-se que foi possível modificar os parâmetros morfométricos das cerâmicas celulares mediante o controle da pressão durante a cura da mistura. Propriedades físicas como permeabilidade e resistência à compressão foram modificadas devido à variação das características morfológicas. No segundo sistema investigaram-se as mudanças na morfologia e microestrutura dos materiais cerâmicos obtidos durante a conversão térmica e sinterização do polidimetilsiloxano carregado com partículas de ítria e alumina. Investigou-se a influência da temperatura na morfologia e microestrutura das amostras pirolisadas. A cerâmica obtida apresentou morfologia constituída por poros de tamanhos variados e microestrutura marcada pela presença de grãos alongados de mulita além de sílica e silicato de ítrio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MORPHOMETRIC PARAMETERS EVALUATION IN CELLULAR CERAMICS
FROM ORGANOMETALLIC POLYMERS

Marilia Sérgio da Silva Beltrão

February/2011

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The characteristics and physical properties of cellular ceramics produced by direct foaming of two polysiloxane precursors were investigated. A blend of polymethylphenylsiloxane and silica powder was prepared by mixture and then cured in an autoclave at 270°C. Subsequently, the material was pyrolysed up to 600°C and sintered at 1550°C for 6 hours, under oxidizing atmosphere. It was observed that morphometric parameters of the obtained cellular ceramics could be modified by controlling the pressure during the polymer cross-linking. Physical properties as permeability and compressive strength were modified due to morphological alteration. The second polymer, poly(dimethylsiloxane), was mixed with alumina and yttria powders and cross-linked at room temperature. Samples were also pyrolysed and sintered from 800 to 1400°C. The influence of temperature on morphological and microstructural characteristics of the pyrolysed samples was investigated. It was noted a large pore sizes distribution and the microstructure was constituted by elongated mullite grains, yttrium silicate and silica phases.

ÍNDICE

Dedicatória	v
Agradecimentos	vi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xviii
1 - Introdução e objetivo	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Objetivos	2
1.2.1 - Objetivos Gerais	2
1.2.2 - Objetivos Específicos	2
2 - Revisão da Literatura	4
2.1 - Cerâmicas Derivadas de Polímeros	4
2.1.1 - Pirólise de Polímeros pré-cerâmicos	6
2.2 - Cerâmicas Celulares	10
2.2.1 - Métodos de Obtenção de Cerâmicas Celulares	12
2.3 - Propriedades físicas de cerâmicas celulares	23
2.3.1 - Propriedades Mecânicas	23
2.3.2 - Permeabilidade	27
3 - Materiais e Métodos	29
3.1 - Obtenção de Cerâmica Celular a partir do Polimetilfenilsiloxano:	29
3.2 - Obtenção de Cerâmica Porosa a partir do Polidimetilsiloxano:	32
3.3 - Caracterização dos materiais obtidos	35
3.3.1 - Análise da Morfologia e de Parâmetros Morfométricos	35
3.3.2 - Análise Microestrutural	37
3.3.3 - Análise Térmica	38
3.3.4 - Determinação da Densidade e da Porosidade	38
3.3.5 - Determinação da Permeabilidade a Gás	40
3.3.6 - Ensaio de Resistência Mecânica à Compressão	41
4 - Resultados e discussão	43
4.1 - Processamento e Caracterização do Material Cerâmico obtido a partir do Polimetilfenilsiloxano (PMFS).	43

4.2 - Permeabilidade a Gás	70
4.3 - Resistência Mecânica à Compressão.....	76
4.4 - Processamento e Caracterização do Material Cerâmico obtido a partir do Polidimetilsiloxano – PDMS.	84
4.4.1 - Efeito da adição de cargas e temperatura de sinterização na microestrutura dos materiais cerâmicos derivados do polidimetilsiloxano.....	88
5 - Conclusões	97
6 - Sugestões para Trabalho Futuros.....	99
7 - Referências Bibliográficas	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema do processamento de produtos cerâmicos via pirólise de polímero pré-cerâmico Adaptado de [21].	5
Figura 2.2: Transformações estruturais durante a decomposição térmica do policarbosilano. Adaptado de [21].	6
Figura 2.3: Reações intra- e inter-cadeia ocorridas na despolimerização do polisiloxano [25].	7
Figura 2.4: Diagramação esquemática da morfologia do material cerâmico após a conversão térmica do polímero: (A) sem adição de cargas e (B) com a adição de cargas. Adaptado de [21].	9
Figura 2.5: Identificação dos elementos constituintes de uma estrutura celular	10
Figura 2.6: Ilustração representando uma estrutura celular do tipo favo de mel.	11
Figura 2.7: Cerâmica celular de carбето de silício obtida pelo método da réplica. Os detalhes destacam os <i>struts</i> ocos e triangulares que são formados quando cerâmicas celulares são obtidas por este método. Adaptado de [46].	15
Figura 2.8: Cerâmica celular obtida pela técnica de fase de sacrifício [58].	17
Figura 2.9: Representação esquemática de uma bolha mostrando os parâmetros da equação de La Place	19
Figura 2.10: Representação esquemática da diferença de curvatura entre duas bolhas de raios r_1 e r_2 .	20
Figura 2.11: Representação esquemática do fenômeno <i>Ostwald Ripening</i> .	20
Figura 2.12: Representação de uma célula unitária de um sólido celular no modelo de Gibson-Ashby. Adaptado de [74].	24
Figura 2.13: Ilustração de uma curva típica $\sigma \times \epsilon$ para uma cerâmica celular.	24
Figura 2.14: Representação do esmagamento frágil sofrido por uma célula unitária de um sólido celular no modelo de Gibson-Ashby quando submetido a uma tensão (F) de compressão. Adaptado de [74].	25
Figura 2.15: Representação esquemática do fluxo de um fluido através de um meio poroso baseado nas considerações de Darcy.	28
Figura 3.1: Representação esquemática do ciclo de pirólise da cerâmica celular desenvolvida a partir do polimetilfenilsiloxano.	31

Figura 3.2: Fluxograma das etapas de processamento para o preparo das cerâmicas celulares a partir do polimetilfenilsiloxano.	32
Figura 3.3: Representação esquemática do ciclo de aquecimento.....	34
Figura 3.4: Fluxograma das etapas de processamento para o preparo das cerâmicas macroporosas a partir do polidimetilsiloxano.	35
Figura 3.5: Representação do aparato utilizado para medidas de permeabilidade a gás.	41
Figura 4.1: Espectro vibracional na região do infravermelho do polimetilfenilsiloxano como recebido.....	43
Figura 4.2: Curva termogravimétrica do Polimetilfenilsiloxano obtida em atmosfera oxidante.....	45
Figura 4.3: Curva termogravimétrica do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de sílica obtida em atmosfera oxidante.....	47
Figura 4.4: Difratoograma de raios X do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de sílica.	48
Figura 4.5: Micrografias obtidas por microscopia ótica das espumas poliméricas carregadas com 30% em volume de sílica obtidas a 270°C em diferentes pressões durante a cura. (a) 20 kPa; (b) 40 kPa; (c) 60 kPa (d) 80 kPa; (e) 100 kPa; (f) 200 kPa; (g) 400 kPa; (h) 600 kPa; (i) 800 kPa; (j) 1000 kPa. Escala = 2 mm.	50
Figura 4.6: Influência da redução da pressão interna na câmara durante a cura da mistura constituída pelo polimetilfenilsiloxano e 30% vol. de sílica no diâmetro médio da célula.....	51
Figura 4.7: Dependência da espessura dos struts de cerâmicas celulares com a pressão interna da autoclave durante a cura da espuma polimérica.	51
Figura 4.8: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO ₂ e curado a 270°C sob 200 kPa Pa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.....	53
Figura 4.9: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO ₂ e curado a 270°C sob 400 kPa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.....	53
Figura 4.10: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO ₂ e curado a 270°C sob 600 kPa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.....	54

Figura 4.11: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO ₂ e curado a 270°C sob 800 kPa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.....	54
Figura 4.12: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 20 kPa.....	55
Figura 4.13: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 40 kPa.....	55
Figura 4.14: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 60 kPa.....	56
Figura 4.15: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 80 kPa.....	56
Figura 4.16: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 100 kPa.....	57
Figura 4.17: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 200 kPa.....	57
Figura 4.18: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 400 kPa.....	58
Figura 4.19: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X da cerâmica celular obtida pela pirólise do material polimérico curado sob 600 kPa.....	58
Figura 4.20: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 800 kPa.....	59
Figura 4.21: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 1000 kPa.....	59
Figura 4.22: Dependência da densidade de conectividade dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero.....	60
Figura 4.23: Dependência do número de struts por volume dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero.....	61
Figura 4.24: Dependência do grau de anisotropia dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero. (Dados obtidos por μ CT)	62

Figura 4.25: Dependência do índice de modelo da estrutura (SMI) dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero.....	62
Figura 4.26: Influência da pressão de polimerização na densidade relativa e porosidade dos materiais poliméricos carregados com sílica.....	64
Figura 4.27: Ajuste linear para a relação entre pressão de polimerização e densidade relativa dos materiais cerâmicos derivados dos materiais polimerizados ambiente de vácuo.	66
Figura 4.28: Ajuste linear para a relação entre pressão de polimerização e densidade relativa dos materiais cerâmicos derivados dos materiais polimerizados em ambiente de pressão elevada.	67
Figura 4.29: Variação da Massa em função da Pressão de polimerização.....	68
Figura 4.30: Retração Linear e Volumétrica total em função da pressão da câmara durante a polimerização do PMFS carregado com 30% vol. de SiO ₂	69
Figura 4.31: Dependência da retração volumétrica e espessura dos struts em relação à pressão de polimerização.	69
Figura 4.32: Curva típica de queda de pressão em função da velocidade superficial do fluido adquiridas em ensaios de permeabilidade para cerâmicas celulares derivadas de espumas poliméricas polimerizadas em vácuo. Unidade de pressão em kPa.	71
Figura 4.33: Variação das constantes de K ₁ e K ₂ de acordo com a pressão externa durante a polimerização.	72
Figura 4.34: Variação das constantes de permeabilidade e do diâmetro das células das cerâmicas celulares em função da pressão de polimerização. K ₁ = permeabilidade darciana, K ₂ = permeabilidade não-darciana e d _{cel} = diâmetro médio das células obtido por μ CT.	73
Figura 4.35: Variação das constantes de permeabilidade e da porosidade das cerâmicas celulares em função da pressão de polimerização. K ₁ = permeabilidade darciana, K ₂ = permeabilidade não-darciana e ϵ = porosidade.....	73
Figura 4.36: Variação das constantes de permeabilidade K ₁ e K ₂ em função da porosidade.	74
Figura 4.37: Variação das constantes de permeabilidade darciana e não-darciana, K ₁ e K ₂ , em função do diâmetro médio das células (valor para o diâmetro das células obtidos por μ CT).....	74

Figura 4.38: Comparação entre as constantes de permeabilidade K_1 e K_2 das cerâmicas celulares obtidas no presente trabalho com dados da literatura. Adaptado de [102]. Os pontos em vermelho representam a relação entre K_1 e K_2 obtida neste trabalho.	75
Figura 4.39: curvas típicas σ versus ϵ para as cerâmicas celulares obtidas a partir da polimerização de espumas poliméricas em diferentes pressões.	77
Figura 4.40: Curvas de ajuste da análise estatística de Weibull para as cerâmicas celulares derivadas de espumas poliméricas carregadas com 30% vol. de sílica polimerizada em diferentes pressões.....	78
Figura 4.41: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia das cerâmicas celulares derivadas das espumas poliméricas polimerizadas em diferentes pressões. (a) 20 kPa; (b) 40 kPa; (c) 60 kPa; (d) 80 k Pa e (e) 100 kPa. No detalhe a morfologia da parede celular. Escala no detalhe = 100 μm	80
Figura 4.42: Resistência mecânica relativa em função da densidade relativa para as cerâmicas celulares obtidas. As linhas representam os ajustes com a equação proposta no modelo de Gibson-Ashby (linha pontilhada com $C=0,2$ e expoente=1,5 e linha contínua com $C=0,2$ e expoente=2). $\sigma_s = 50$ MPa.....	82
Figura 4.43: Comparação da resistência à compressão relativa em função da densidade relativa de cerâmicas celulares produzidas na literatura com as cerâmicas celulares no presente trabalho. As linhas pontilhadas representam o ajuste de Gibson-Ashby. Adaptado de [37].	83
Figura 4.44: Representação da unidade de repetição do polidimetilsiloxano.	84
Figura 4.45: Espectro vibracional na região do infravermelho do polidimetilsiloxano como recebido.....	85
Figura 4.46: Curvas termogravimétrica do polidimetilsiloxano (TGA e DTA) obtida em atmosfera oxidante.....	86
Figura 4.47: Difratoograma de raios X do PDMS mostrando a evolução cristalina em função da temperatura.....	87
Figura 4.48: Difratoograma de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas durante a sinterização do PDMS carregado com 30% em massa das cargas alumina e ítria. (Q = quartzo; C = cristobalita; A = alumina; Y = ítria; YS = silicato de ítrio e M = mulita). 88	
Figura 4.49: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C.	90

Figura 4.50: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C.	91
Figura 4.51: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C. Aumento de 1000 vezes na região destacada com um retângulo na Figura 4.50.	91
Figura 4.52: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C. Imagem obtida em modo de elétrons retroespalhados A cruz indica a região selecionada para análise por EDS.	92
Figura 4.53: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C. Aumento de 3000 vezes na região destacada com um retângulo mostrada na Figura 4.52. A cruz indica a região selecionada para análise por EDS.	92
Figura 4.54: Espectro de energia dispersiva por raios X da região indicada pela cruz na Figura 4.52.	93
Figura 4.55: Espectro de energia dispersiva por raios X da região indicada pela cruz na Figura 4.53.	94
Figura 4.56: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a evolução microestrutural da fração sólida da cerâmica celular obtida a partir da decomposição térmica do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Matérias-primas utilizadas para obtenção da cerâmica celular a partir do polimetilfenilsiloxano.	30
Tabela 3.2: Características físicas das matérias primas utilizadas para produção de cerâmica macropora baseada na pirólise do polidimetilsiloxano.	33
Tabela 3.3: Composições a serem estudadas para a fabricação de cerâmicas a partir da conversão térmica de polidimetilsiloxano.	33
Tabela 4.1: Atribuições das bandas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho apresentadas no espectro do polimetilfenilsiloxano.	44
Tabela 4.2: Valores de perda de massa em função da temperatura para o polimetilfenilsiloxano e para a mistura do polimetilfenilsiloxano com 30% vol. de sílica.	47
Tabela 4.3: Densidade dos struts das cerâmicas celulares em função da pressão de polimerização.	48
Tabela 4.4: Parâmetros morfométricos obtidos por microtomografia de raios X.	63
Tabela 4.5: Valores mínimo e máximo de Tensão de Compressão medidos para as cerâmicas celulares obtidas em diferentes pressões de polimerização.	77
Tabela 4.6: Valores de resistência mecânica à compressão característica (σ_0) para as cerâmicas celulares de acordo com a pressão externa durante a polimerização.	79
Tabela 4.7: Atribuições das bandas mostradas no espectro vibracional na região do infravermelho do polidimetilsiloxano.	85

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 - Introdução

Propriedades como baixa densidade, alta inércia química, resistência a altas temperaturas, resistência ao choque térmico, alta permeabilidade, possibilidade de recuperação em casos de contaminação, além de outras características, têm tornado as cerâmicas porosas, em especial as cerâmicas celulares, cada vez mais atrativas quando usados como suportes catalíticos, no controle de emissão de gases e diesel, matrizes para compósitos metal-cerâmica e especialmente em sistemas de filtração[1]. Embora a produção de cerâmicas celulares venha se estabelecendo na literatura ao longo dos anos, a dificuldade de usinagem do material após a sinterização e ainda a obtenção de materiais com microestrutura controlada é ainda um problema recorrente para a aplicação destes materiais.

A obtenção de cerâmicas a partir de precursores poliméricos tem apresentado diversas vantagens sobre os já tradicionais métodos existentes, destacando-se a facilidade de conformação do polímero, o controle da microestrutura e a possibilidade de incorporação de aditivos (cargas) cerâmicos já na etapa de polimerização [2,3]. O principal desafio do método é o controle do processamento de forma que a microestrutura final seja previamente estabelecida.

A obtenção de cerâmicas celulares pelo método do borbulhamento direto tem se estabelecido devido às grandes vantagens que este método apresenta. Entre eles pode-se destacar a produção de cerâmicas celulares a partir da conversão térmica de espumas poliméricas em curtas etapas de processamento. Trabalhos recentes apontam a necessidade do desenvolvimento de rotas de processamento mais simples que permitam um controle mais rigoroso do tamanho das células e também um controle da estabilidade da espuma de maneira mais rápida e simples [4,5]. Registros da literatura mostram a influência de parâmetros como temperatura, percentual e tipo de surfactantes e tipo de polímero precursor na obtenção de cerâmicas celulares por meio do borbulhamento direto de espumas. No entanto, em alguns casos a cerâmica celular resultante não apresenta uma microestrutura reprodutível e

controlada [3]. Uma solução simples para o contorno de problemas como estes pode ser a realização da cura do sistema polimérico em ambiente com pressão controlada. Neste trabalho, propõe-se a investigação da influência da pressão durante a cura do polímero em características morfológicas, estruturais e em propriedades físicas de cerâmicas celulares. Adicionalmente, pretende-se investigar um novo sistema mediante a variação do teor e tipo de cargas na microestrutura de cerâmicas derivadas de polímeros visando a obtenção de macroporosidade. Com estas duas abordagens, pretende-se produzir materiais macroporosos utilizando uma metodologia simples e com menos passos de processamento em relação aos métodos já existentes.

1.2 - Objetivos

1.2.1 - Objetivos Gerais

O objetivo do presente trabalho é a fabricação de cerâmicas macroporosas utilizando-se a pirólise de polímeros organometálicos utilizando-se para tal a técnica de incorporação de gases formadores de poro a partir de reações de cura ou da própria decomposição do polímero. Propõe-se assim uma metodologia mais simples e rápida para a obtenção de cerâmicas macroporosas.

1.2.2 - Objetivos Específicos

A fim de se alcançar o objetivo geral proposto acima, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Preparar cerâmicas celulares a partir da cura do Polimetilfenilsiloxano carregado com partículas de sílica;

- Investigar a influência da pressão externa durante a cura do polimetilfenilsiloxano nas características morfológicas, propriedades mecânicas e propriedade fluidodinâmica das cerâmicas celulares obtidas;
- Utilizar alumina e ítria como cargas no polidimetilsiloxano;
- Investigar a influência da presença de cargas e da temperatura de sinterização na microestrutura das cerâmicas obtidas a partir do polidimetilsiloxano.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Cerâmicas Derivadas de Polímeros

A utilização da conversão térmica (ou pirólise) de polímeros pré-cerâmicos na obtenção de materiais cerâmicos é realizada desde a década de 60. A fabricação de fibras de carbono, por exemplo, foi realizada primeiramente em 1961 mediante a conversão térmica da poliacrilonitrila em carbono pelo processo de pirólise [6]. Desde então, são obtidos pós ultra-finos, matrizes de compósitos de matriz cerâmica [7,8], compósitos cerâmicos reforçados por fibras [9,10,11], recobrimentos [12], fibras cerâmicas como as fibras de alumina, carbeto de silício e nitreto de silício, entre outros[13].

Entre as vantagens apresentadas pelo método podemos destacar: baixas temperaturas de processamento, fabricação de componentes *near net shape* (forma próxima à da geometria final), a possibilidade da incorporação de reforço tanto na forma de fibras quanto de partículas e ainda a possibilidade da obtenção de monólitos, filmes e fibras. Estes materiais têm sido aplicados com sucesso como recobrimentos para barreira térmica e ambiental, cerâmicas celulares para filtros e catalisadores [14,15,16,17], substratos cerâmicos [18], microrreatores catalíticos, componentes de turbinas [19], compósitos [9], dispositivos eletrônicos e cada vez mais crescente é o uso no campo das aplicações biomédicas [20].

Em geral, as etapas necessárias à formação de um material cerâmico a partir da conversão térmica de um polímero envolvem os seguintes passos: (i) formação de uma mistura homogênea constituída pelo polímero, carga e solventes apropriados (quando necessário); (ii) conformação, geralmente utilizando técnicas de conformação de polímeros; (iii) cura do polímero; (iv) usinagem do corpo verde; (v) pirólise. Todas estas etapas dependem fortemente do polímero que vai ser utilizado e da técnica de conformação selecionada [21].

Polímeros pré-cerâmicos são compostos organometálicos que perdem sua estrutura orgânica após a pirólise formando assim um material inorgânico (cerâmico) nanoestruturado. Os principais polímeros pré-cerâmicos utilizados são aqueles

derivados de policarbossilano, polisilazano, polisiloxano e polisilano [21]. A Figura 2.1 mostra um esquema do processamento realizado, incluindo os principais polímeros utilizados e o material cerâmico geralmente obtido.

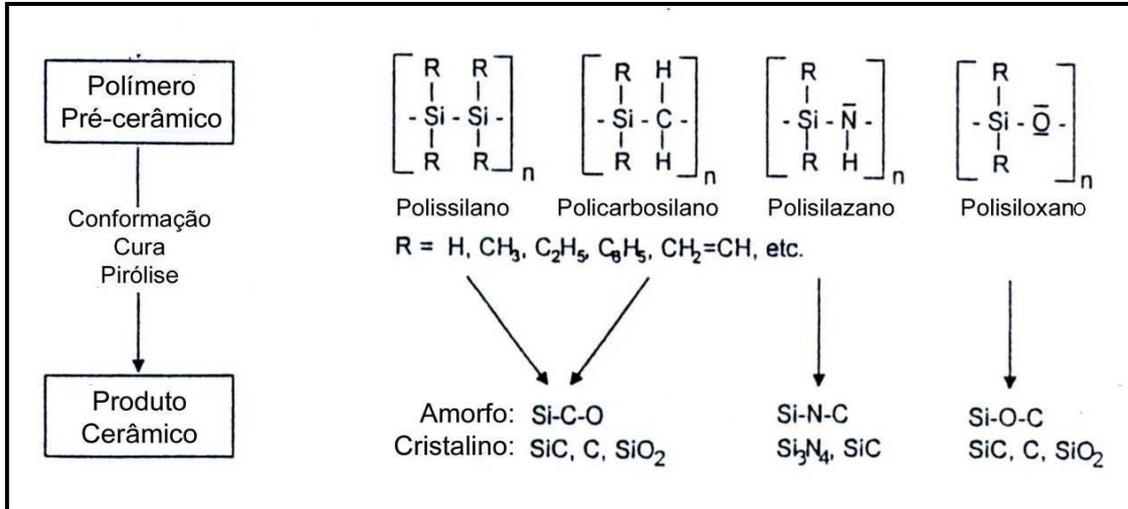


Figura 2.1: Esquema do processamento de produtos cerâmicos via pirólise de polímero pré-cerâmico Adaptado de [21].

Todos os polímeros supracitados são precursores para cerâmicas contendo Si. No entanto, há outros tipos de polímeros pré-cerâmicos disponíveis no mercado. São polímeros precursores para cerâmicas como B₄C [22], TiC [10], BN, AlN [23] e aluminossilicatos [24]. A obtenção dos diferentes cerâmicos depende do polímero pré-cerâmico utilizado, do ciclo e atmosfera de pirólise adotados e das cargas adicionadas (reativas ou inertes).

Os processos de formação de ligações cruzadas, rearranjo e quebra de ligações são termicamente induzidos e resultam tanto em produtos sólidos quanto gasosos. Durante a conversão térmica a massa do polímero vai sendo reduzida devido à perda de espécies voláteis.

Polímeros a base de polisiloxano apresentam maior vantagem sobre os outros devido a sua estabilidade ao ar atmosférico e a grande quantidade de ligações cruzadas formadas durante a cura em comparação a sistemas contendo carbossilanos e silazanos. Polisiloxano é termicamente estável de 250° a 400°C além de apresentar excelentes propriedades elétricas e hidrofóbicas, ampliando seu campo de aplicações.

2.1.1 - Pirólise de Polímeros pré-cerâmicos

Boa parte dos polímeros pré-cerâmicos cura em temperaturas entre 100 e 300 °C, sofrendo pirólise em temperaturas maiores, na faixa que vai de 400°C até 800 °C. A conversão térmica dos polímeros envolve a quebra e rearranjo de ligações mediante aplicação de calor, ocorrendo em quatro etapas: i) transformação orgânico-inorgânica em temperaturas entre 400° e 800°C; (ii) precipitação do carbono em excesso, acima de 800°C (quando a pirólise é realizada em atmosfera inerte); (iii) nucleação de precipitados cristalinos, ocorrendo entre 1100°C e 1600°C, envolvendo a quebra e reorganização de ligações C-C, Si-C, N-H e C-H e (iv) cristalização, que resulta no consumo de fase amorfa residual [21]. Um exemplo deste tipo de transformação é apresentado na Figura 2.2, onde são mostradas as transformações estruturais ocorridas na pirólise do policarbosilano, resultando em carbetto de silício. O autor aponta a presença de poros, em cerca de 5 a 20% em volume, apresentando nanoporos de 1 a 50 nm. O tamanho médio dos poros aumenta e a fração de porosidade diminui com aumento da temperatura de pirólise, resultando em retração irreversível no aquecimento do resíduo cerâmico acima da temperatura máxima de pirólise.

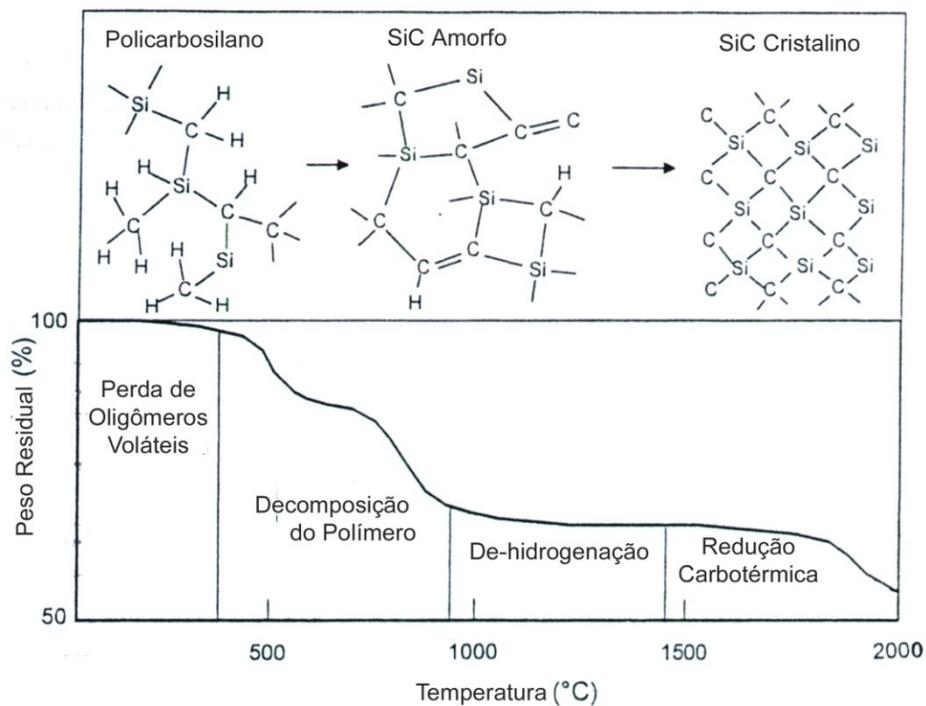


Figura 2.2: Transformações estruturais durante a decomposição térmica do policarbosilano. Adaptado de [21].

De acordo com a Figura 2.2, percebe-se que as perdas de massa iniciais são atribuídas à perda de oligômeros voláteis. A seguir ocorre a decomposição do polímero mediante quebra de ligações C-C, Si-H e Si-C. Durante a de-hidrogenação não ocorre perda de massa significativa, provavelmente devido ao rearranjo de ligações. Por fim, ocorre a redução carbotérmica com subsequente rearranjo da estrutura e obtenção de material cristalino.

O mecanismo da despolimerização é baseado em reações intra ou intercadeias, como mostrado na Figura 2.3. Na reação intracadeia, um átomo de silício se liga a um átomo de oxigênio da própria cadeia, formando oligômeros cíclicos e lineares. Na reação intercadeia, átomos de silício de uma cadeia se ligam a átomos de oxigênio de outra cadeia formando polímeros de baixo peso molecular. A energia de ativação calculada para a ocorrência deste processo é de cerca de 180 kJ/mol, bem menor que a energia da ligação Si-O, que é 465 kJ/mol. A energia de ativação está intimamente relacionada à densidade de ligações cruzadas, arquitetura molecular e composição dos precursores cerâmicos. Assim, a densidade de ligações cruzadas afeta diretamente a pirólise do material bem como a composição final do cerâmico obtido.

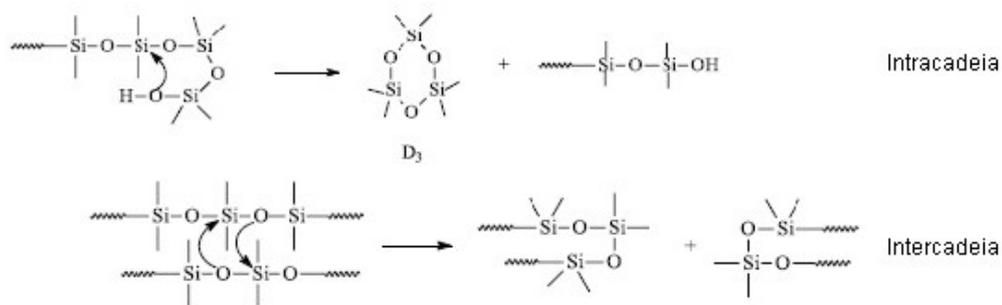


Figura 2.3: Reações intra- e inter-cadeia ocorridas na despolimerização do polisiloxano [25].

As temperaturas onde estes processos ocorrem, bem como as variações de massa e o número de estágios de perda de massa dependem fortemente da natureza do polímero utilizado, sua estabilidade térmica bem como da atmosfera de pirólise.

Um dos maiores desafios quando se faz uso destes polímeros é superar a retração apresentada durante a pirólise. Estes efeitos ocorrem devido ao elevado

aumento de densidade quando partindo de um polímero (em torno de 1 g/cm^3) para a obtenção de uma fase cerâmica ($2-3 \text{ g/cm}^3$). Em alguns casos esta retração pode atingir até 50% em volume. Além disso, tensões residuais causadas pelo empacotamento ou retração diferencial (mais pronunciada na direção longitudinal, axial ou radial), além de porosidade, causam defeitos e trincas, o que comprometem a integridade do monólito obtido. A fim de minimizar estes efeitos, partículas cerâmicas são adicionadas como carga na matriz. Greil [21], por exemplo, utilizou o método denominado “pirólise controlada por carga reativa”, no qual partículas de cargas metálicas reativas são utilizadas e reagem tanto com o polímero quanto com a atmosfera da pirólise. Estas cargas expandem e compensam a retração do polímero. O teor de carga costuma ser de 30-50 % baseado no volume do polímero e o tamanho das partículas tem variado de 1 a 20 μm . A Figura 2.4 exemplifica as mudanças morfológicas no monólito sem e com a utilização de cargas. No monólito obtido sem a adição de cargas é grande a retração linear além da presença de elevada porosidade. No monólito obtido com a adição de cargas percebe-se que a retração linear é reduzida além da ausência de grande porosidade. Segundo o autor, isso ocorre porque durante a decomposição pirolítica as cargas reagem com o carbono do precursor ou com nitrogênio da atmosfera gasosa para formar novas fases imersas em uma matriz nanocristalina, diminuindo assim a porosidade. Para amostras porosas, espera-se que a adição de cargas aumente a espessura da parede do material.

A introdução das cargas pode aumentar a estabilidade térmica do polímero além de melhorar propriedades como resistência à fluência e à oxidação, retração, expansão térmica, condutividade elétrica, resistência mecânica, resistência ao choque térmico, entre outras. Exemplificando, oxicarbeto de silício produzido a partir da conversão térmica do polisiloxano, por exemplo, que apresentaria uma baixa resistência à oxidação, pode ter suas propriedades aumentadas quando da adição de cargas [26].

Trabalhos desenvolvidos em anos mais recentes usam as cargas não somente para compensar os defeitos anteriormente descritos bem como também para fazer parte da estrutura cerâmica final. Assim, dependendo das fases cerâmicas desejadas ao final da pirólise as cargas precisam ser cuidadosamente selecionadas a fim de se obter um material com propriedades específicas e desejadas.

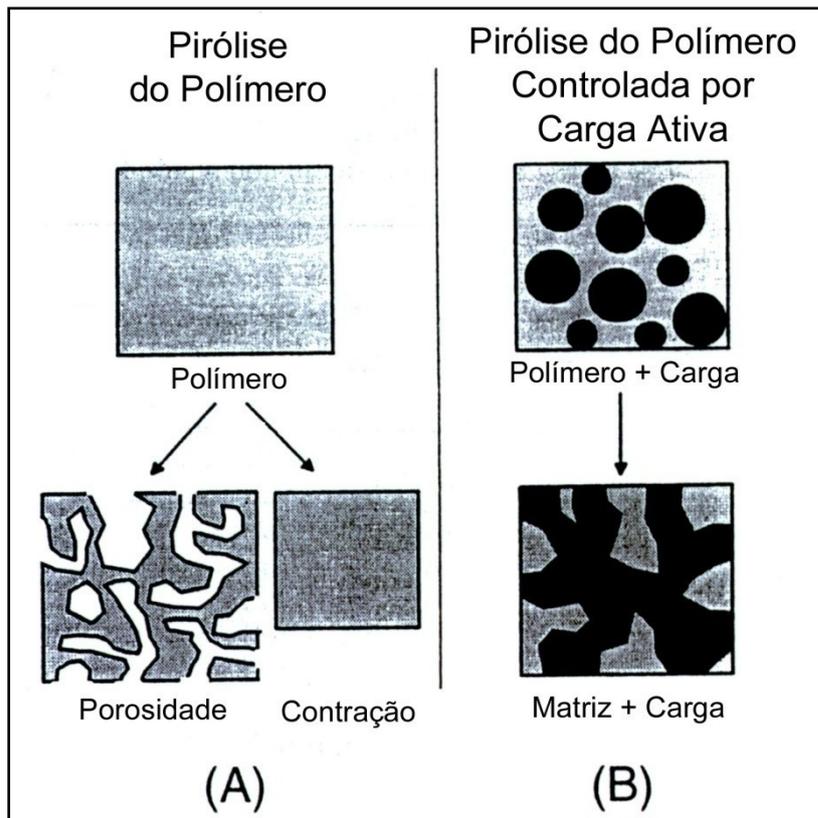


Figura 2.4: Diagramação esquemática da morfologia do material cerâmico após a conversão térmica do polímero: (A) sem adição de cargas e (B) com a adição de cargas. Adaptado de [21].

É importante ressaltar que a conversão térmica de polímeros organometálicos a um material cerâmico microestruturado passa pela obtenção de materiais amorfos, o que gera a possibilidade de obtenção de vidros por meio desse processo, como realizado por Schiavon [25] e Colombo [27]. Supõe-se que a ocorrência de tratamento térmico a temperaturas maiores que 1000°C, promova então a obtenção de cerâmicas completamente cristalinas.

2.2 - Cerâmicas Celulares

Materiais como esponjas do mar, corais, ossos, favos de mel, madeira entre outros são vários exemplos de estruturas celulares encontradas na natureza. Diversos pesquisadores inspiraram-se nestes materiais a fim de desenvolver novas estruturas que encontram um vasto campo de aplicação em engenharia [28] .

A unidade básica de estruturas celulares é uma célula. A célula pode ser definida como um espaço vazio limitado que possui faces (parede celular) e conexões sólidas (*strut*), que podem ser observados na Figura 2.5. Em uma estrutura celular, as células são empacotadas tridimensionalmente a fim de preencher o espaço de maneira eficiente. A parede celular pode ser tanto preenchida por material sólido (célula fechada) quanto pode haver somente o espaço vazio, permitindo a interconexão entre células adjacentes por meio de uma janela celular (células abertas) e, neste caso, somente o *strut* permite a sustentação mecânica da estrutura. Em muitos casos a estrutura é mista ocorrendo a presença simultânea de células abertas e fechadas.

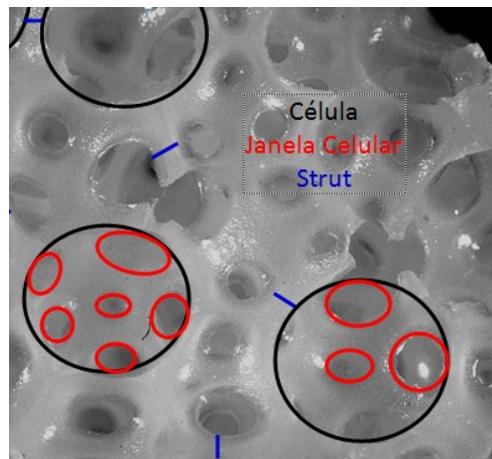


Figura 2.5: Identificação dos elementos constituintes de uma estrutura celular

Adicionalmente, a arquitetura de empacotamento das células pode ocorrer de maneira orientada ou apresentar variações aleatórias e/ou graduais no tamanho, forma e distribuição das células, Isto gera um aumento na variação das morfologias disponíveis que os materiais celulares apresentam. Uma estrutura caracterizada pela presença de células prismáticas paralelas dá origem à estrutura típica de um favo de mel (Figura 2.6) enquanto que células organizadas de maneira aleatória no espaço

dão origem a estruturas chamadas espumas [29].

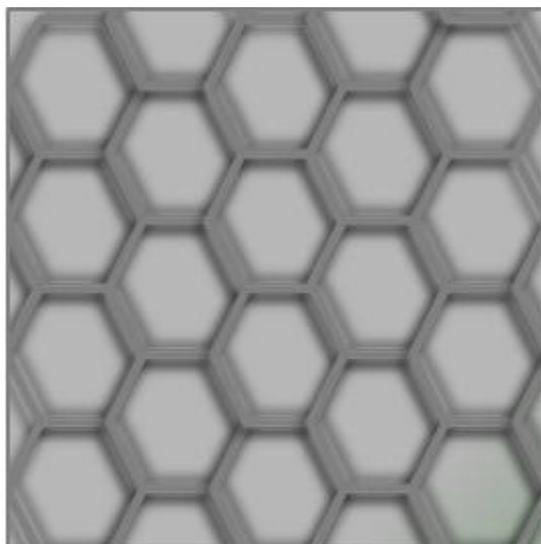


Figura 2.6: Ilustração representando uma estrutura celular do tipo favo de mel.

Pesquisa e desenvolvimento em diversas áreas permitiram a obtenção de materiais celulares à base de polímeros, metais ou cerâmicas. Dentre os materiais cerâmicos que apresentam elevada porosidade, as cerâmicas celulares têm ganhado merecido destaque. Isto ocorre porque, além das propriedades tipicamente apresentadas pelas cerâmicas porosas (baixa densidade, alta porosidade, alta permeabilidade, entre outras), as cerâmicas celulares apresentam também baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, alta resistência específica dentre outras propriedades que tornam estes materiais bastante atraentes. As cerâmicas celulares são caracterizadas pelo alto nível de porosidade apresentado (geralmente maior que 60% vol.)

As características já citadas apresentadas pelas cerâmicas porosas, aliadas a características inerentes aos materiais cerâmicos como, por exemplo, o elevado ponto de fusão, alta resistência ao choque térmico, alta resistência ao desgaste, alta resistência química, entre outras, tem intensificado o uso dos materiais cerâmicos macroporosos. O elevado número de publicações científicas assim como o grande número de patentes geradas nos últimos anos sugere uma tendência para pesquisa e desenvolvimento cada vez mais intensificados nesta classe de materiais [5].

Cerâmicas celulares comercialmente disponíveis são constituídas basicamente de alumina, carbetos de silício, cordierita, mulita, sílica e zircônia.

Dependendo do constituinte básico da cerâmica celular, este tipo de material tem sido usado satisfatoriamente em diversos ramos da indústria, quais sejam: filtros para metais fundidos ou particulados de sistemas exaustores de gases, isolantes térmicos em alta temperatura, suporte para reações catalíticas [30,31], filtração de gases corrosivos em processos industriais [32], reforço para compósitos de matriz metálica[33] ou matriz polimérica, painéis do tipo sanduiche de baixo peso, núcleo de painéis sanduiche, trocadores de calor, componentes de células a combustível, biorreatores, suporte em sistemas de tratamento de água, além das aplicações biomédicas [34].

Todas estas aplicações requerem uma cerâmica celular com determinadas características, geradoras de propriedades específicas que determinarão as aplicações deste tipo de material. Este controle pode ser obtido por meio da seleção adequada do método de processamento.

Desta maneira, a seleção adequada do material constituinte da estrutura celular, controle do tamanho médio das células, forma e distribuição das mesmas, o grau de interconectividade (abertas *versus* fechadas), o grau de anisotropia (ausência ou presença de gradiente de porosidade), a densidade da parede celular, a morfologia (*struts* densos ou ocos, geometria das células) e a quantidade de porosidade (densidade relativa) são fatores que indicam o direcionamento para um determinado tipo de aplicação.

2.2.1 - Métodos de Obtenção de Cerâmicas Celulares

Os fatores descritos na seção 2.1 podem ser controlados por meio da seleção adequada do método de fabricação. Uma ampla variedade de rotas de processamento tem sido propostas para a produção de cerâmicas celulares, partindo de materiais de várias naturezas, gerando uma ampla variedade de morfologias e consequentemente propriedades. Grande parte dos métodos de fabricação promove a obtenção da cerâmica celular a partir de polímeros, sejam estes naturais ou sintéticos.

Técnicas específicas podem gerar materiais de células fechadas ou abertas, componentes com porosidade gradual ou isotrópica, uma variedade específica de

tamanho, forma e distribuição de tamanho de célula, assim como influenciar a quantidade de porosidade resultante. Da mesma maneira, o nível de interconectividade entre as células, a presença e quantidade, espessura e orientação da parede celular, bem como a espessura dos *struts* e a densidade relativa dos materiais são influenciadas pela técnica de fabricação [35,36,28,37].

Outras variáveis importantes a serem consideradas na seleção da técnica são o tamanho máximo da peça a ser produzida e a variedade geométrica. Métodos usuais de fabricação de materiais celulares esbarram na dificuldade de se reproduzir peças com geometria e tamanho complexos. A produção de cerâmicas baseadas na pirólise de polímeros tem sido utilizada com sucesso, superando estas barreiras.

A primeira cerâmica celular produzida foi patenteada por Schwarzwald e Somers em 1963 [38]. Os autores prepararam uma cerâmica porosa constituída por células abertas a partir da imersão de uma espuma polimérica flexível em uma lama constituída das partículas cerâmicas e um ligante. Desde então, cerâmicas celulares ou espumas tem sido fabricadas utilizando-se vários métodos e variações ou combinações destes métodos como, por exemplo, o método da réplica de espumas poliméricas, utilização de fases de sacrifício (esferas poliméricas, sais e outras fases), borbulhamento direto, gel casting, entre outros [39,40,5,37]. As subseções a seguir retratam algumas destas técnicas.

2.2.1.1 - *Réplica*

Atualmente, a maioria de cerâmicas celulares é fabricada usando a técnica pioneira de Schwarzwald e Somers [38], mediante a réplica de um gabarito polimérico [41,42,43,44]. Esta técnica produz cerâmicas de células abertas consistindo de vazios interconectados circundados por uma rede de ligamentos cerâmicos (*struts*). A técnica consiste na impregnação de uma esponja polimérica flexível (utilizada como gabarito) com uma lama cerâmica seguida pela remoção do excesso da lama pela compressão da espuma ou centrifugação. Procede-se, então, a secagem e a queima para eliminar o gabarito polimérico para, posteriormente, submeter o material à sinterização. A espuma polimérica é feita normalmente de

poliuretano, mas outros polímeros como PVC, poliestireno e látex também tem sido estudados com sucesso [39]. A espuma orgânica precisa possuir características bem particulares que sejam reprodutíveis e adaptáveis, tais como a capacidade de recuperar sua forma após a compressão aplicada durante o recobrimento com a lama cerâmica, tolerâncias limitadas para o tamanho de célula e a distribuição de tamanho, além de queima completa durante a sinterização. Diversos estudos têm sido realizados a fim de aperfeiçoar as características da lama cerâmica[43].

Um grande número de compostos óxidos e não-óxidos pode ser utilizado para compor a lama cerâmica. Além disso, aditivos são utilizados atuando como ligantes, agentes reológicos ou compostos que facilitam o processo de recobrimento da espuma e o aumento da aderência da lama no gabarito polimérico.

Este método apresenta uma série de limitações quais sejam: a produção de um corpo verde uniforme, no qual a espuma polimérica esteja completamente recoberta e a remoção total do excesso da lama cerâmica antes da queima que pode levar a presença de células fechadas [45]. A presença destas células fechadas, não desejadas, afeta as propriedades das cerâmicas celulares como, por exemplo, a permeabilidade, a condutividade, entre outras. Outro fator a ser considerado é a taxa de aquecimento durante a eliminação do gabarito polimérico. A decomposição do polímero durante o aquecimento promove a evolução de gases e pode também gerar uma expansão na estrutura. Estes acontecimentos podem gerar tensões significantes que podem vir a danificar o recobrimento cerâmico, comprometendo a usabilidade da cerâmica celular.

Os *struts* apresentados pelas estruturas cerâmicas geradas com esta técnica são ocos porque durante a queima o polímero se decompõe completamente, restando apenas o recobrimento cerâmico formado [46,47]. A presença destes *struts* ocos pode vir a atuar na diminuição da massa específica e as formas triangulares dos *struts*, mostrado na Figura 2.7, atuam como concentradores de tensão. Esta tensão é elevada nos cantos e reduz a resistência, especialmente se o recobrimento for de espessura reduzida o que compromete a resistência mecânica da cerâmica celular. A fim de se melhorar a propriedade mecânica da cerâmica celular diversos passos de infiltração e secagem são empregados.

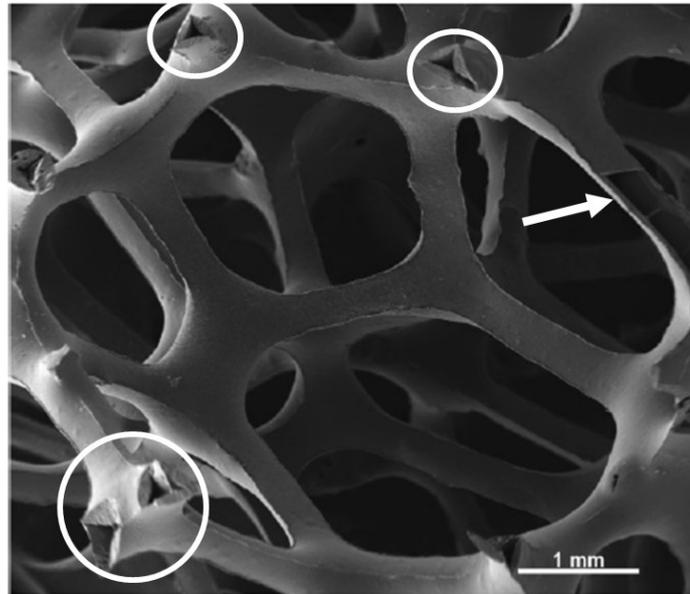


Figura 2.7: Cerâmica celular de carbeto de silício obtida pelo método da réplica. Os detalhes destacam os *struts* ocos e triangulares que são formados quando cerâmicas celulares são obtidas por este método. Adaptado de [46].

Por causa de limitações na eficiência da remoção do excesso de lama, o tamanho da célula geralmente varia da escala micrométrica à milimétrica e é determinado mandatoriamente pelo tamanho das células do gabarito polimérico. A densidade relativa varia tipicamente entre 5 e 30% [5] e é fortemente influenciada pelo número de passos de infiltração/recobrimento realizados.

Uma variação da técnica de réplica descrita acima é um processo onde o gabarito polimérico não é eliminado, mas pirolisado em atmosfera inerte a fim de gerar um esqueleto de carbono pirolítico que pode ser recoberto por um material cerâmico, geralmente pelo uso da técnica de CVD [40]. A estrutura resultante é completamente composta de células abertas, com *struts* densos e constituída de multicamadas, sendo que o núcleo é de carbono e uma camada externa constituída pelo material escolhido para o recobrimento (metais, óxidos, carbetos, nitretos, silicetos e metais), com espessura entre 10 μm e 1 mm. Como o núcleo da cerâmica celular é constituído de carbono, o material tem seu uso limitado e deve ser evitado em ambientes oxidantes e em alta temperatura, uma vez que este núcleo pode ser eliminado e conseqüentemente ocorrer uma modificação nas propriedades ao longo do uso.

Materiais naturais como madeira e outros esqueletos biológicos também têm

sido utilizados como gabarito na produção de cerâmicas celulares [48,49,50]. Estes gabaritos geram estruturas cerâmicas com diâmetro de até centenas de micrômetros. Este método é similar ao procedimento que usa espumas poliméricas. Em alguns casos o núcleo não é eliminado, mas sim pirolisado passando a fazer parte da estrutura. Alternativamente, pode-se utilizar o processo de CVD para recobrir o gabarito biológico e seguidamente gerar a estrutura cerâmica ou ainda utilizar lamelas cerâmicas para fazer o recobrimento e permitir a obtenção da réplica. No primeiro caso, os problemas já conhecidos de carbetos de silício ligados por reação tem que ser contornados, como por exemplo, a presença de excesso de carbono não reagido bem como excesso de silício. Além do que, o recobrimento de toda a estrutura pode não ser alcançado devido às limitações da técnica de CVD.

A maior vantagem do processo de réplica é a grande variedade de formas disponíveis bem como a ampla possibilidade de conformação do gabarito. O uso de derivados de celulose como papel também é possível [51,52,53].

Em busca de uma melhora nas propriedades dos materiais são feitas modificações das técnicas de réplica. Em geral estas modificações incluem a repetição dos passos de impregnação acarretando em vários passos de secagem e infiltração das estruturas. Todos estes passos acabam tornando este método de processamento mais dispendioso.

2.2.1.2 - Fase de sacrifício

A obtenção de cerâmicas celulares pode também ser realizada utilizando-se agentes formadores de poros que serão sacrificados durante o processo. Estes agentes têm sido chamados de “fase de sacrifício”. Polímeros que se decompõem em baixa temperatura [54], sais, carbono e outras fases [55] têm sido utilizados. O tamanho, forma e quantidade de células serão determinados pelas características desta fase de sacrifício. Quanto maior a quantidade da fase de sacrifício misturada ao material cerâmico desejado maior a porosidade da estrutura cerâmica final. Neste caso, a etapa de remoção da fase de sacrifício sob aquecimento deve ser realizada sob baixas taxas de aquecimento a fim de se evitar o enfraquecimento mecânico da

estrutura cerâmica por causa da grande presença de trincas que podem durante a evolução dos gases gerados na eliminação da fase indesejada.

Quanto à morfologia, estes materiais podem apresentar tanto células abertas quanto fechadas. Isto depende, claramente, da quantidade e natureza da fase de sacrifício [56,57]

Outra abordagem do uso da técnica da fase de sacrifício é a fabricação de estruturas celulares fechadas utilizando-se esferas com um núcleo que será sacrificado, um método também conhecido como réplica inversa. Na Figura 2.8, pode-se observar o tipo de cerâmica celular obtida desta maneira.

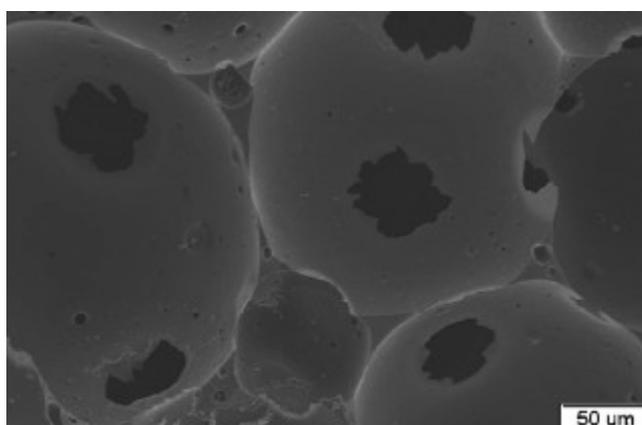


Figura 2.8: Cerâmica celular obtida pela técnica de fase de sacrifício [58].

Neste caso, utilizando-se um molde, é feito um empacotamento das esferas pré-sinterizadas ou a mistura das esferas com a fase cerâmica antes da eliminação da fase de sacrifício. Geralmente, utiliza-se uma lama para recobrimento das esferas e a seguir realiza-se a sinterização. Podem ser obtidas estruturas cerâmicas de baixa densidade e variados materiais de partida. Se as esferas ocas utilizadas forem vítreas, estas serão ligadas por meio de um rigoroso processo de aquecimento acima da temperatura de fusão dos vidros. A maior limitação do método é a liberdade na obtenção da geometria desejada. Em alguns casos, polímeros precursores são utilizados [59,60].

2.2.1.3 - Borbulhamento direto

As espumas são sistemas mistos onde células de gás estão dispersas em uma matriz densa e contínua [61]. Espumas líquidas são sistemas termodinamicamente instáveis. Processos como a drenagem do líquido e o crescimento de bolhas de gás acabam levando à destruição da espuma.

A técnica de borbulhamento direto consiste na incorporação de gás em um meio líquido ou uma suspensão e a subsequente transformação deste sistema em material cerâmico. O preparo de espumas cerâmica por meio de borbulhamento direto foi primeiro utilizado na década de 70. Wood e colaboradores [62] patentearam um processo no qual as partículas cerâmicas foram incorporadas em soluções orgânicas contendo precursores de espumas de poliuretano. A mistura orgânico-inorgânica gerou uma espuma por meio da incorporação de gases *in situ* na presença de surfactantes e subsequente cura pela reação de condensação entre pólios e poliisocianatos.

A formação de gases em um sistema líquido é o ponto de partida para a produção de uma bolha. No caso da formação de gases pela liberação de moléculas voláteis durante a reação de condensação de polímeros, este processo pode ser chamado de auto-nucleação uma vez que bolhas são formadas em um líquido homogêneo que é o polímero fundido no decorrer de reações de condensação que promovem a cura do polímero [63]

A formação de bolhas em um líquido requer um aumento na energia superficial do sistema e depende da tensão de superfície do líquido (Equação 2.1):

$$\Delta F = \gamma \cdot A \quad 2.1$$

Onde ΔF é energia superficial do sistema, γ é a tensão de superfície do líquido e A é a área interfacial total. Assim, diminuindo-se a tensão da superfície nos locais de formação das bolhas a formação de novas bolhas será extremamente favorecida. Em alguns casos, se faz necessário o uso de agentes nucleantes, no entanto, as microbolhas de ar formadas na reação de condensação eliminam a necessidade do gás ter que se separar do líquido para formar uma nova bolha, uma

vez que bolhas vão sendo formadas conforme a reação de condensação prossegue. Os mecanismos de formação de bolhas são governados pelo efeito de Gibbs onde uma situação de menor energia do sistema é desejada

No equilíbrio, a pressão do gás no interior de uma bolha esférica é maior que a pressão presente no exterior da bolha (fase líquida). A Figura 2.9 representa o fenômeno que é determinado pela lei de La Place (Equação 2.2).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad 2.2$$

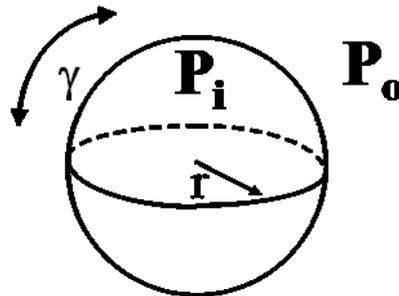


Figura 2.9: Representação esquemática de uma bolha mostrando os parâmetros da equação de La Place

Na equação acima, ΔP é a diferença de pressão entre a bolha (P_i) e o meio (P_o), γ é a tensão superficial e r é o raio da bolha. Analisando a situação para bolhas de tamanho diferentes, pode-se concluir que a pressão no interior de uma bolha pequena será maior que a pressão no interior de uma bolha de raio maior. A diferença de pressão entre elas está relacionada na Equação 2.3 e esquematizada na Figura 2.10:

$$\Delta P_1^2 = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad 2.3$$

ΔP_1^2 é a diferença de pressão entre duas bolhas com raio de curvatura r_1 e r_2 .

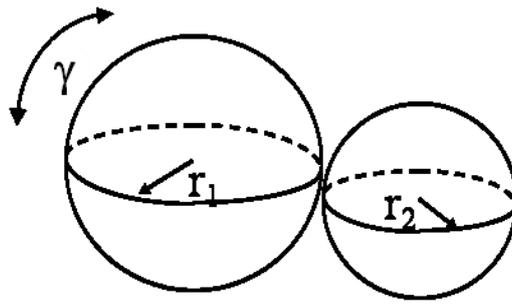


Figura 2.10: Representação esquemática da diferença de curvatura entre duas bolhas de raios r_1 e r_2 .

Uma vez que espumas são sistemas termodinamicamente instáveis, o gás no interior de bolhas menores tende a difundir para bolhas maiores resultando no fenômeno conhecido como *Ostwald ripening*. Este processo favorece o desaparecimento de bolhas pequenas, o aumento das grandes e torna a estrutura mais grosseira, como esquematizado na Figura 2.11.

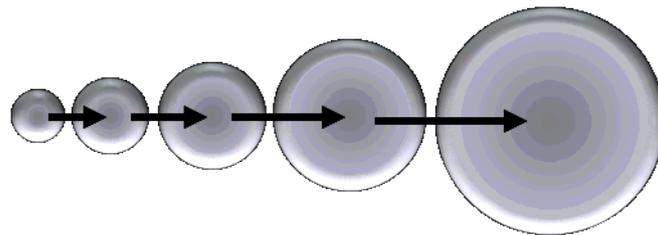


Figura 2.11: Representação esquemática do fenômeno *Ostwald Ripening*.

Com o decorrer do tempo a estrutura tende a ter um menor número de bolhas pequenas, ocorre o aumento no tamanho médio das bolhas e há uma maior dispersão no tamanho das células.

Quando o volume de gás no sistema ainda é reduzido, as bolhas apresentam inicialmente geometria esférica. Conforme aumenta o volume de gás no sistema, a quantidade de fase líquida é insuficiente para manter as bolhas separadas e assim as bolhas adquirem geometria poliédrica. Neste caso, a estrutura é composta de bolhas que adquirem a forma de um dodecaedro com membranas contendo 4 ou 5 lados separando as bolhas. A fase líquida passa a ocupar somente a região entre bolhas adjacentes como membranas (membranas em sistemas líquidos. Em sólidos esta região é chamada de parede celular) ou arestas (*plateau border* em sistemas líquidos e *struts* em sistemas sólidos). Espumas formadas por bolhas suficientemente grandes

apresentam menor densidade.

As membranas entre as bolhas podem se tornar mais finas conforme a drenagem ocorre devido à gravidade e também por causa da ação da capilaridade. La Place e Young propuseram que a pressão capilar no *vertex* (junção de duas ou mais arestas em uma célula) é menor que na membrana, o que acaba promovendo o escoamento da fase líquida da membrana para as arestas. Uma vez que este fenômeno ocorra de maneira pronunciada, um afinamento excessivo da membrana pode ocorrer e então a membrana é rompida, promovendo a ligação entre bolhas adjacentes. Em algumas situações, há a presença de filmes que circundam bolhas vizinhas e quando estes são muito finos se atraem por forças de van der Waals. Esta atração favorece ainda mais o afinamento da estrutura. A ruptura do filme requer uma energia de ativação muito pequena devido ao aumento inicial na área onde esta ruptura se inicia e a progressão da destruição do filme em meios líquidos ocorre de rapidamente a partir da ocorrência da ruptura.

Em sistemas poliméricos, a viscosidade aumenta concomitantemente à ocorrência da cura. Isto provoca um aumento rápido da viscosidade que tem influência marcante na estabilização de espumas para além dos fenômenos acima descritos. A cura do polímero fundido ocorre ao mesmo tempo em que o borbulhamento e as taxas de reação são catalisadas a fim de se promover um peso molecular e viscosidade moderados. Após um determinado tempo, as arestas entre as bolhas estão bem definidas, algumas membranas estão rompidas e então o processo de borbulhamento tem seu fim. O tamanho da célula da espuma obtida é controlado pela competição entre a cinética de expansão da bolha e a simultânea cura do polímero.

Nos demais sistemas, a nucleação e crescimento das bolhas pode se dar pelo uso de um agente borbulhante (que pode ser um líquido volátil tal como um solvente que atua como agente borbulhante) [64] ou ainda um gás que pode ser gerado *in situ* por meio de reações químicas. As bolhas podem ainda ser adicionadas por agitação mecânica [65].

Alternativamente, métodos como a incorporação de um fluido supercrítico de CO₂ em um polímero pré-cerâmico ou uma mistura polímero-cerâmica também são utilizados. Esta mistura é então expandida o que promove a formação de uma estrutura celular [66].

A quantidade de gás incorporado durante o borbulhamento está diretamente

relacionada à quantidade de porosidade, enquanto que a estabilização da espuma é responsável pelo tamanho dos poros. A fim de se evitar o colapso da espuma e no intuito de manter a morfologia, alguns aditivos costumam ser adicionados ao sistema. Algumas estratégias neste sentido incluem o uso da polimerização de monômeros orgânicos junto à suspensão de pós cerâmicos [67], o uso de proteínas [68], enzimas, amido, alginatos e derivados de celulose que promovem a estabilização da estrutura por meio da formação de uma rede gel. Alguns dos aditivos utilizados curam sob aquecimento permitindo, assim, a geração de uma estrutura celular tridimensional dispensando o uso de outros agentes. Em outros casos é necessário ainda o uso de surfactantes adequados a fim de se controlar a tensão da superfície bem como a estabilidade da interface líquido-gás.

No caso de borbulhamento direto realizado pelo uso de soluções, as etapas de secagem e sinterização das espumas requerem também um cuidado especial. A etapa de pirólise precisa ser realizada em taxas de aquecimento bem reduzidas a fim de se eliminar lentamente os agentes orgânicos. Cerâmicas celulares obtidas por este processo podem apresentar tanto células abertas quanto fechadas e costumam apresentar morfologia com dimensões celulares bastante variadas [37].

Os *struts* das cerâmicas assim obtidas são densos e possuem uma pequena quantidade de defeitos, o que ocasiona uma melhoria nas propriedades mecânicas. A produção de cerâmicas celulares com gradiente de porosidade direcionado ao longo de um eixo [69] e ainda cerâmicas com porosidade hierárquica [70] podem ser alcançadas por esta técnica. Adicionalmente, várias formas geométricas para o produto final podem ser obtidas uma vez que as soluções podem ser ajustadas a qualquer tipo de molde. A desvantagem é o controle do tamanho de células. Analogamente, uma morfologia não desejada por ser gerada devido a diferenças na expansão da espuma nos sentidos longitudinal e transversal.

A obtenção de uma cerâmica celular vítrea se dá pela mistura de agentes espumantes sólidos como hidróxidos, carbetos ou sulfetos com o pó vítreo. A decomposição ou oxidação do agente espumante leva à formação de bolhas as quais permanecem aprisionadas no material fundido, que é então resfriado rapidamente para evitar o colapso das bolhas.

Entre as variações do método de produção de cerâmica celular pelo borbulhamento direto ou *in situ* estão ainda os métodos de produção por sol-gel [71] e gel-casting [72,73].

Cada método de fabricação difere em termos de custo geral e facilidade de processamento. Isto torna alguns destes métodos muito interessantes para a produção de um grande número de componentes de baixo custo e uso único ou ainda para o desenvolvimento de produtos de alto desempenho e alto valor agregado.

A produção de cerâmicas celulares envolve ainda a obtenção de estruturas em formato de favo de mel, produzidas pela extrusão de uma pasta de pós cerâmicos e ainda a produção de estruturas constituídas por cilindros conectados, cilindros estes produzidos analogamente por extrusão. Nos dois casos, as paredes celulares não possuem janelas e a estrutura é interconectada unidirecionalmente, com propriedades mecânicas e outras limitadas à direção de operação.

Uma enorme vantagem na obtenção de cerâmicas celulares pelo borbulhamento direto de polímeros pré-cerâmicos é que a estrutura polimérica curada tem uma resistência à verde melhorada de forma que estas podem ser usinadas facilmente após a cura.

2.3 - Propriedades físicas de cerâmicas celulares

2.3.1 - Propriedades Mecânicas

Muitas das aplicações de materiais cerâmicos macroporosos celulares dependem de suas propriedades mecânicas. Muitas vezes, mesmo quando a aplicação não requer esforço mecânico, é importante conhecer o comportamento mecânico do material. As principais propriedades mecânicas avaliadas são a resistência mecânica à compressão, a tenacidade à fratura, o módulo de elasticidade, a resistência à flexão, a razão de Poisson e a resistência ao choque térmico. [74,75,47].

Além das propriedades inerentes ao material do qual a cerâmica é feita, a visão global da porosidade (tamanho, forma e distribuição dos poros) interfere diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais macroporosos. O modelo de Gibson-Ashby [29] tem se estabelecido como o mais completo e preciso no tratamento da dependência das propriedades mecânicas de materiais celulares.

Para que se compreenda este modelo é necessário que se entenda como é a célula unitária a que os autores se referem. Esta célula está mostrada na Figura 2.12.

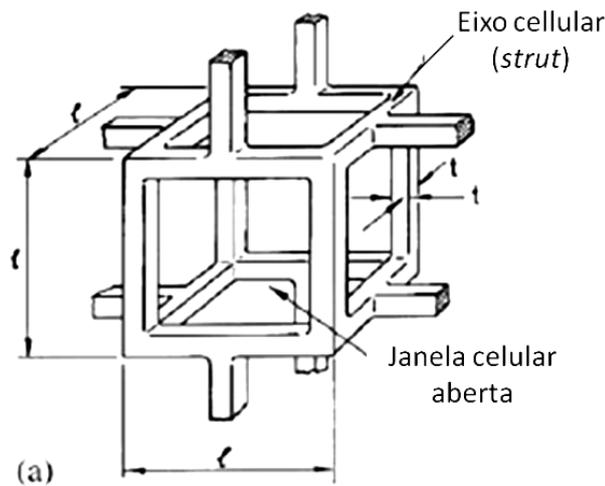


Figura 2.12: Representação de uma célula unitária de um sólido celular no modelo de Gibson-Ashby. Adaptado de [74].

A célula possui geometria cúbica. As faces (janela celular) são delimitadas por eixos (*struts*) de comprimento l e os eixos espessura t .

A curva típica tensão *versus* deformação de um sólido celular é composta por três regiões, como se pode observar na Figura 2.13.

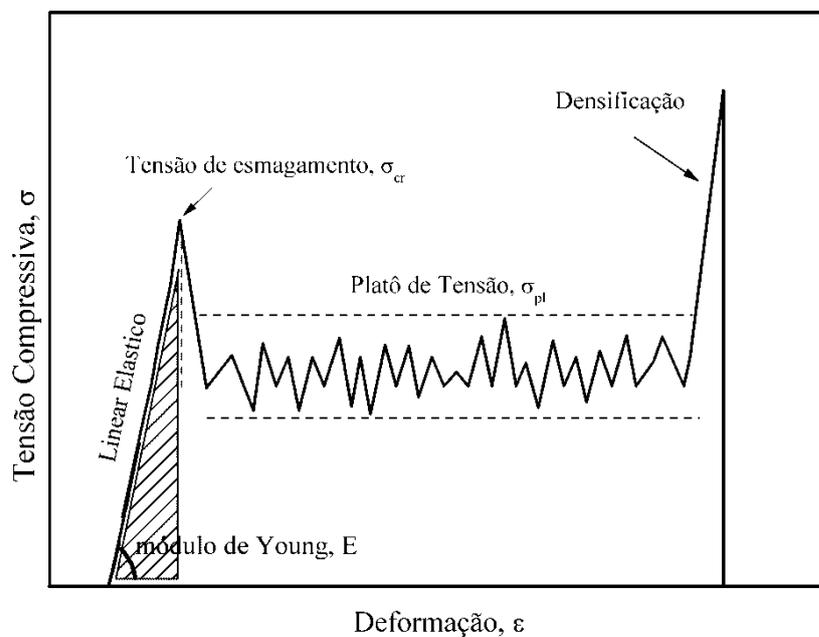


Figura 2.13: Ilustração de uma curva típica $\sigma \times \epsilon$ para uma cerâmica celular.

A primeira região é caracterizada por um comportamento linear elástico que corresponde ao dobramento dos eixos (*struts*) das células ou estiramento da janela celular. A segunda região equivale a um platô de tensão ou platô de colapso que corresponde ao colapso progressivo das células por esmagamento frágil. A terceira e última região é caracterizada pela densificação que corresponde ao colapso das células ao longo do material e como consequência os eixos e janelas celulares são empurrados uns contra os outros[74]. A tensão ao final deste estágio seria equivalente à densidade da parte sólida do material que constitui o sólido celular.

A Figura 2.14 mostra como ocorre o esmagamento frágil em uma célula de um sólido celular.

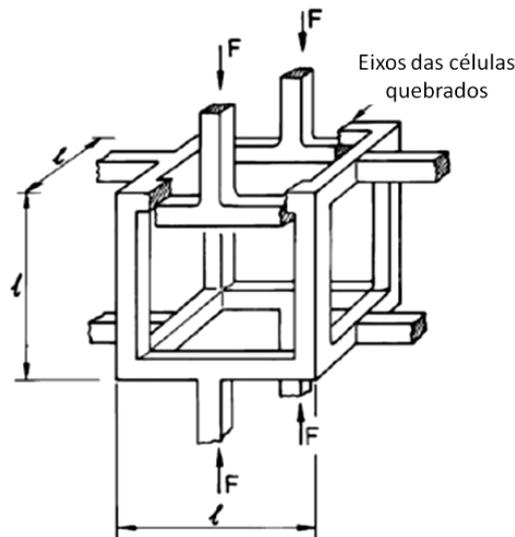


Figura 2.14: Representação do esmagamento frágil sofrido por uma célula unitária de um sólido celular no modelo de Gibson-Ashby quando submetido a uma tensão (F) de compressão. Adaptado de [74].

O modelo determina que quando uma célula é submetida a uma força F de compressão as arestas da célula, normais à direção do carregamento, falham por esmagamento quebradiço [29]. A célula falha quando o momento fletor agindo sobre ela excede a tensão de ruptura de acordo com a equação:

$$M_f = \frac{1}{6} \cdot \sigma_{fs} t^3 \quad 2.4$$

Onde M_f é o momento fletor, σ_{fs} é a tensão de ruptura e t é a espessura da aresta.

A tensão no material celular é proporcional a F/l^2 , sendo F a força aplicada e l o comprimento da aresta (Figura 2.14). A combinação destes fatores fornece a tensão de colapso, σ_{cr}^* que é proporcional a relação entre o momento fletor (M_f) e o cubo do comprimento da aresta (l^3), como mostra a equação:

$$\sigma_{cr}^* \propto \frac{M_f}{l^3} \quad 2.5$$

A relação entre a densidade relativa da célula, o momento de inércia I e o comprimento t e espessura l das arestas é dada por:

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad 2.6$$

Combinando-se as Equações 2.5 e 2.6 e considerando-se que I é proporcional a t^4 e, pode-se então estabelecer a relação:

$$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_{fs}} = C \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^{3/2} \quad 2.7$$

Onde σ_{cr} é a tensão de colapso em compressão, σ_{fs} é a tensão de ruptura da parte sólida, ρ^* é a densidade do material celular e ρ_s é a densidade do material sólido que constitui o material cerâmico e C é uma constante que depende da geometria da célula.

Esta relação é válida para células abertas. Para células fechadas deve-se considerar também que as membranas que constituem as janelas da célula também são submetidas a tensões de carregamento. A resposta do material celular então passa a depender também da fração de sólidos na janela celular. Então, a equação que descreve a relação entre a tensão de compressão e a tensão de ruptura das arestas da célula é dada por:

$$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_{fs}} = C \left(\phi \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} + (1 - \phi) \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right) \quad 2.8$$

O novo termo, ϕ , corresponde à fração de porosidade.

2.3.2 - Permeabilidade

A permeabilidade é a medida da capacidade de um meio poroso de permitir a passagem de um fluido. Esta interação entre o fluido (que é forçado a atravessar o meio) e o meio poroso provoca uma alteração na energia do sistema que se manifesta na queda da pressão exercida pelo fluido. Desta maneira, a permeabilidade engloba a interação entre o fluido e o meio poroso. O cientista Henry Darcy foi o primeiro a postular uma equação que representasse a passagem do fluido através de um meio poroso. Darcy utilizou leitos granulares não consolidados de várias espessuras e mediu a velocidade da água que era forçada a passar através destes leitos granulares. Ele determinou então que o gradiente de pressão em função da distância percorrida (dP/dx) de um fluido incompressível de viscosidade μ , que passa através do meio granular é inversamente proporcional à queda de pressão e inversamente proporcional à espessura do meio, como expresso na equação:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{K_1} \times v_s \quad 2.9$$

Integrando-se a Equação 2.9 para a espessura do meio poroso, tem-se:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_1} \times v_s \quad 2.10$$

O parâmetro K_1 , que é conhecido como constante de permeabilidade Darciana, é uma propriedade do meio poroso.

A Figura 2.15 é uma representação esquemática da passagem de um fluxo de viscosidade μ e vazão q através de um meio poroso com comprimento L e área A .

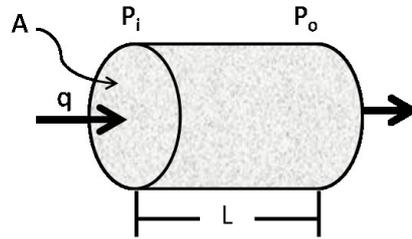


Figura 2.15: Representação esquemática do fluxo de um fluido através de um meio poroso baseado nas considerações de Darcy.

Uma vez que os experimentos de Darcy foram realizados em leitos de grãos o uso de sua abordagem para descrever a permeabilidade em cerâmicas celulares, no entanto, apresenta problemas com grande frequência [76]. A Equação 2.10 permanece inalterada mesmo se o fluido ou as condições do fluxo são modificados. Outra interessante consideração é que a equação de Darcy descreve bem a permeabilidade para baixas velocidades de fluxo, mas a equação apresenta problemas para prever a permeabilidade em altas velocidades. A linearidade proposta por Darcy é perdida e ao invés disto a curva resultante apresenta forma parabólica. Os desvios da Lei de Darcy ocorrem devido a contribuições da inércia do fluido para a dissipação de energia (a queda de pressão) através do meio poroso [77,78].

Uma equação para o ajuste da curva parabólica que descreve o fluxo chamado então de não-Darciano é mais adequada para a determinação da permeabilidade [76]. A equação de Forchheimer (Equação 2.11) considera também os efeitos viscosos da relação entre o fluido e o sólido assim como os efeitos cinéticos.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_1} v_s + \frac{\rho}{K_2} v_s^2 \quad 2.11$$

O novo termo que aparece na equação, comparando à equação de Darcy, é ρ e corresponde à densidade do fluido. As medidas de permeabilidade K_1 e K_2 são chamadas de permeabilidade Darciana e não-Darciana, respectivamente. Da Equação 2.11 tem-se que quanto maior for a viscosidade do fluido (μ), maior será o atrito entre o fluido e as paredes do meio poroso.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foram desenvolvidas cerâmicas porosas a partir da pirólise de polímeros organometálicos da família dos Polissiloxanos. Dois tipos de materiais foram desenvolvidos, a saber:

- Cerâmica macroporosa celular obtida por meio da formação de poros por reações químicas durante a cura do polímero e posterior pirólise do polimetilfenilsiloxano - PMFS.

- Cerâmica macroporosa obtida por meio da formação de poros pela decomposição e pirólise do polidimetilsiloxano – PDMS.

3.1 - Obtenção de Cerâmica Celular a partir do Polimetilfenilsiloxano:

Todas as etapas necessárias para a produção e caracterização da cerâmica celular a partir da pirólise do polimetilfenilsiloxano foram realizadas nas dependências do Departamento de Cerâmica e Vidro do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg, na cidade de Erlangen, Alemanha

As matérias-primas utilizadas na obtenção dos monólitos cerâmicos a partir da conversão térmica do polimetilfenilsiloxano estão resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Matérias-primas utilizadas para obtenção da cerâmica celular a partir do polimetilfenilsiloxano.

	Polimetilfenilsiloxano	Sílica
Função	Polímero pré-cerâmico	Carga
Fórmula Química	$[(C_6H_5)_{0,62}(CH_3)_{0,31}(xOH+yOC_2H_5)_{0,07}SiO_{1,5}]_n$	SiO ₂
Ponto de fusão (°C)	40-55	1600
Densidade (g/cm ³)	1,2	2,2
Tamanho de partícula (d ₅₀ , μm)	-	20
Fornecedor	Wacker AG	Quarzwerke

A mistura do precursor polimérico com a carga foi realizada utilizando-se moinhos de bolas para homogeneização por 2 horas. Recipientes de polietileno com esferas de zircônia foram utilizados. Após a homogeneização as amostras foram transferidas para bandejas de alumina recobertas com teflon. A fração de carga utilizada foi de 30% baseada no volume do polímero.

A cura do polímero foi realizada por ação do calor. Assim, as composições foram colocadas em bandejas de alumínio recobertas com teflon e então levadas para uma autoclave de fabricação própria do Departamento de Cerâmica e Vidro do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg. Duas condições isobáricas foram realizadas: cura sob pressão causada por preenchimento da autoclave com nitrogênio e cura em vácuo.

Para cura em pressão de nitrogênio, a amostra foi colocada na autoclave, esta foi devidamente vedada e a seguir foi preenchida com nitrogênio até valores de pressão que variaram de 200 a 1000 kPa. A seguir, iniciou-se o aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 270°C. A amostra foi mantida nesta temperatura por 3 horas.

Para cura em vácuo, o processo foi semelhante. Porém, ao invés de preencher a autoclave com o gás, foi realizado vácuo até as pressões desejadas e então se iniciou o aquecimento. O aumento da temperatura e a ocorrência das reações de condensação promovem o aumento da pressão no interior da autoclave. A fim de se corrigir isto, foi realizado um ajuste promovendo a calibração do sistema com o

controle manual da pressão durante o aquecimento até que o patamar de temperatura fosse alcançado e a pressão se estabilizasse. A cura das amostras em pressão ambiente foi realizada em estufa. Após a cura, uma matriz porosa polimérica carregada com partículas cerâmicas foi obtida.

Após a cura e o resfriamento das amostras, os materiais porosos poliméricos carregados com partículas cerâmicas foram desmoldados e então cerca de 2 mm de cada lado da amostra foram retirados a fim de remover a borda que ficou em contato com o teflon do recobrimento da bandeja de alumínio. A fim de se igualar as condições removeu-se também a mesma espessura do topo da amostra. O material foi então usinado de acordo com as dimensões desejadas para cada técnica de caracterização

A pirólise dos materiais poliméricos foi realizada em forno tipo Mufla (Nabertherm) em atmosfera oxidante. O ciclo de pirólise consistiu de uma rampa inicial de aquecimento até 600°C, sob uma taxa de aquecimento de 2°C/min a fim de se evitar trincas na conversão polímero-cerâmica. Uma isoterma de duas horas foi realizada a esta temperatura. Uma segunda rampa de aquecimento até 1550°C foi realizada, sob taxa de aquecimento de 3°C/min e então seguida de uma nova isoterma, agora de 6 horas a fim de promover a sinterização da amostra. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente a 10 °C/min. A Figura 3.1 ilustra o ciclo de aquecimento utilizado.

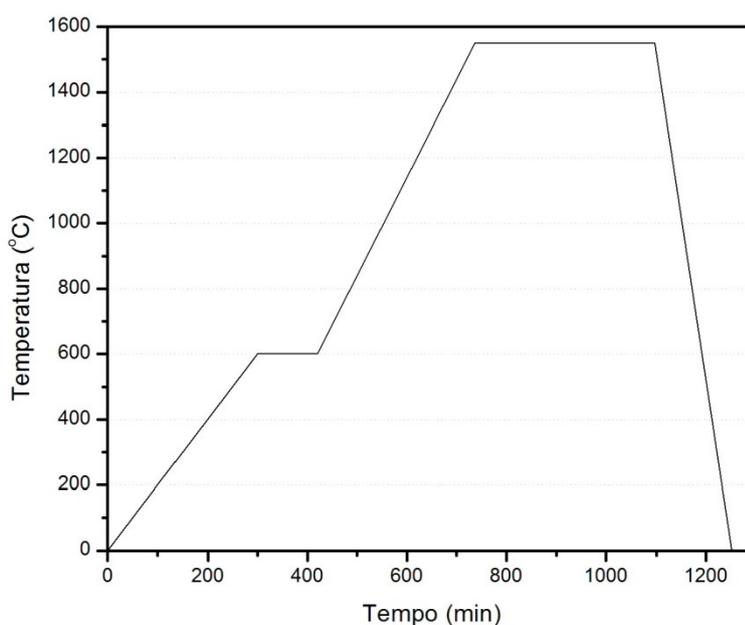


Figura 3.1: Representação esquemática do ciclo de pirólise da cerâmica celular desenvolvida a partir do polimetilfenilsiloxano.

As etapas do processamento da cerâmica celular obtida a partir da pirólise do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de SiO₂ estão representadas no fluxograma mostrado na Figura 3.2.

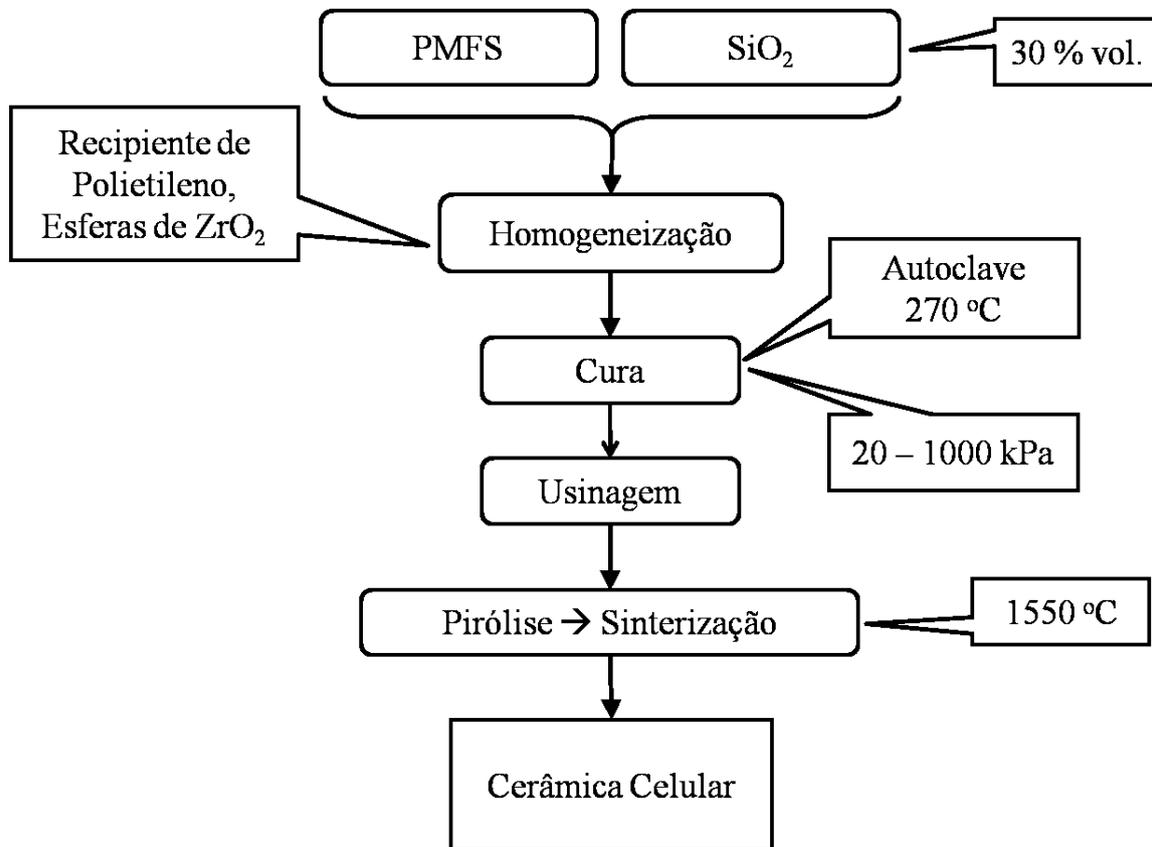


Figura 3.2: Fluxograma das etapas de processamento para o preparo das cerâmicas celulares a partir do polimetilfenilsiloxano.

3.2 - Obtenção de Cerâmica Porosa a partir do Polidimetilsiloxano:

As matérias-primas utilizadas na obtenção de monólitos cerâmicos a partir da conversão térmica do polidimetilsiloxano estão resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características físicas das matérias primas utilizadas para produção de cerâmica macroporosa baseada na pirólise do polidimetilsiloxano.

	Polidimetilsiloxano	Alumina	Ítria	Metiletilcetona
Função	Polímero pré-cerâmico	Carga	Carga	Solvente
Fórmula Química	$[(CH_3)_2SiO]_n$	Al_2O_3	Y_2O_3	C_4H_8O
Aparência	Líquido vermelho	Pó branco	Pó branco	Líquido límpido
Ponto de fusão (°C)	-	2000	2410	80*
Densidade (g/cm ³)	1,46	3,95	5,01	0,81
Tamanho de partícula (d ₅₀ , μm)	-	3,41	5,28	-
Fornecedor	Resinpoxy	Alcoa	Alfa Aesar	Merck

*O valor apresentado para o solvente metiletilcetona é referente ao ponto de ebulição.

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste estudo compreenderam: caracterização das matérias primas, preparo das composições, cura, conversão térmica, e então a caracterização dos materiais obtidos.

A mistura do precursor polimérico com o solvente e as cargas foi realizada manualmente utilizando-se recipientes e espátulas de polietileno. Algumas gotas de solvente foram adicionadas para facilitar a homogeneização.

As composições estudadas estão resumidas na Tabela 3.3. O teor de alumina e ítria foi selecionado baseado na composição do eutético do sistema alumina-ítria objetivando-se a obtenção de fase líquida.

Tabela 3.3: Composições a serem estudadas para a fabricação de cerâmicas a partir da conversão térmica de polidimetilsiloxano.

Código	% em massa total de aditivos	% em massa de cada aditivo	
		Al_2O_3	Y_2O_3
PDMS-30-AY	30	18	12

A fim de promover a reticulação, um catalisador foi adicionado às composições (alumínio acetilacetonato) no teor de 5% (baseado no peso do polímero). Segundo o fabricante, o tempo de cura mínimo é de 1 hora e 40 minutos, que permitiu que as amostras possuísem fluidez suficiente para que fossem transferidas para os moldes antes da cura.

A conversão térmica dos materiais preparados foi realizada em forno mufla Thermolyne 1700, em atmosfera oxidante. O ciclo de pirólise foi constituído de rampas de aquecimento até 450°C, sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min, e mantido um patamar de duas horas nesta temperatura para garantir a completa pirólise. A seguir foi realizada rampa de aquecimento até 1400°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, com outro patamar de duas horas. Após a conversão térmica as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente a 10 °C/min. Devido à necessidade de se avaliar o que ocorre durante a pirólise, várias rampas de aquecimento foram realizadas, gerando produtos intermediários. As temperaturas investigadas variaram de 300 a 1400°C. A Figura 3.3 ilustra os ciclos de aquecimento utilizados.

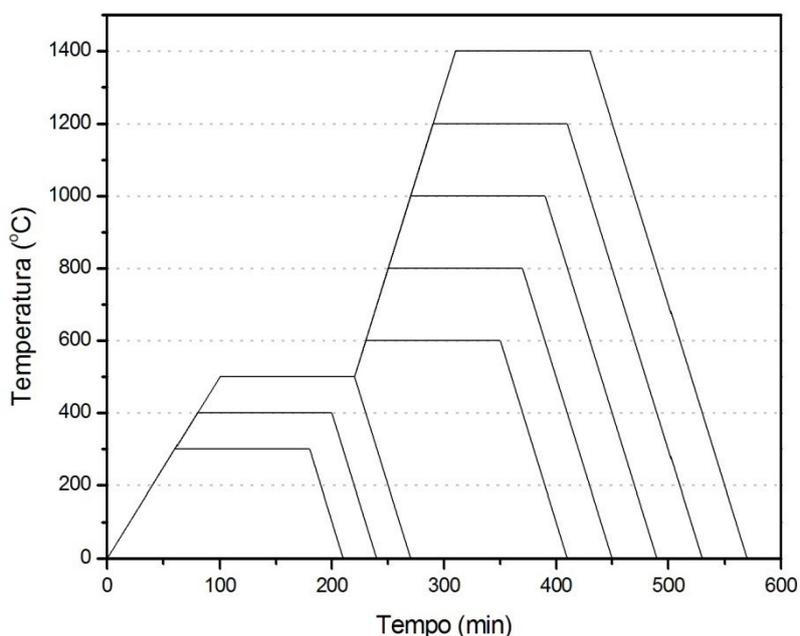


Figura 3.3: Representação esquemática do ciclo de aquecimento.

As etapas do processamento da cerâmica celular obtida a partir da pirólise do polidimetilsiloxano carregado com 30% em peso da mistura constituída por Al_2O_3 e

Y_2O_3 estão representadas no fluxograma mostrado na figura Figura 3.4

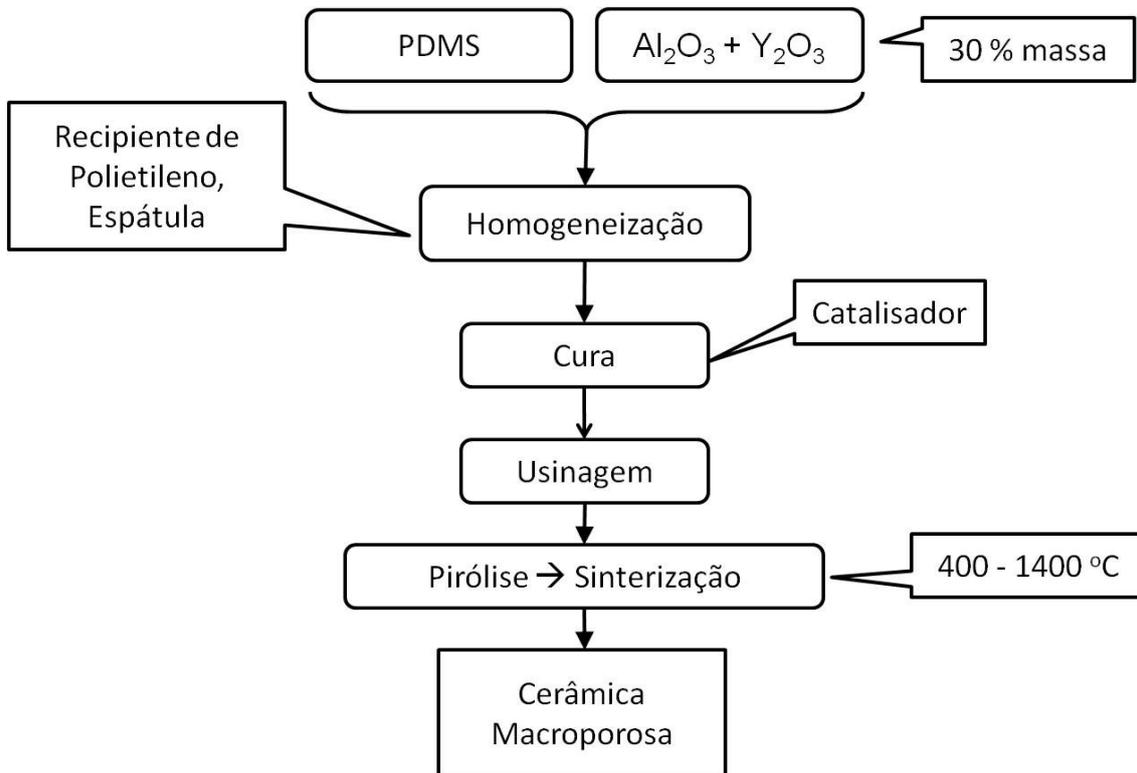


Figura 3.4: Fluxograma das etapas de processamento para o preparo das cerâmicas macroporosas a partir do polidimetilsiloxano.

3.3 - Caracterização dos materiais obtidos

3.3.1 - Análise da Morfologia e de Parâmetros Morfométricos

Microscopia ótica

A observação preliminar da morfologia das amostras foi realizada utilizando-se microscopia ótica (microscópio Leica M420 e microscópio estereoscópico ZEISS STEMI SV6 KL 1500 acoplado a uma câmera digital NIKON modelo Coolpix para

a captura das imagens).

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da morfologia e da composição química. A observação foi realizada na superfície polida dos materiais cerâmicos. Para tanto foram utilizados os microscópios Quanta 200 FEI Company e Jeol JSM-6460LV, este último acoplado com o espectrômetro de raios X para dissipação de energia (EDS – EDX) Noran System SIX, Modelo 200.

As amostras obtidas a partir do polimetilfenilsiloxano foram recobertas com tinta de carbono e presas ao suporte metálico. As amostras obtidas a partir do polidimetilsiloxano foram metalizadas com ouro, fixadas ao suporte metálico com fita adesiva de carbono e então levadas ao microscópio.

Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)

Parâmetros morfológicos (diâmetro médio das células, espessura dos *struts*, densidade de conectividade, número de *struts* por volume, grau de anisotropia e índice de modelo de estrutura (SMI)) foram obtidos por microtomografia computadorizada de raios X em um tomógrafo μ CT40, Scanco Medical, Bassersdorf, Suíça, com comprimento de feixe de $\lambda = 0.024$ nm em um tubo de raios X microfoco (40 kV, 80 μ A) equipado com alvo de tungstênio. A detecção da intensidade dos raios X foi realizada por um detector CCD em linha. As amostras foram scaneadas com uma rotação de 360°C a um grau por passo em uma resolução de 37x37x38 μm^3 . O cálculo dos parâmetros morfométricos foi realizado utilizando-se algoritmos de processamento de imagem [79,80].

Como descrito em [80], o diâmetro médio da célula e a espessura dos *struts* foram calculados pelo método de transformação das distâncias. A conectividade (ou densidade de conectividade) da estrutura foi calculada a partir da equação:

$$DC = -\frac{\sum H + \sum I - \sum B}{2h.A} \quad 3.1$$

Sendo h a distância entre duas lâminas e A é a área da imagem. B , I e H equivalem à janela celular, células e um strut isolado completamente rodeado por poros, respectivamente. Quando é calculada a conectividade entre os *struts* então B , I e H passam a denotar novos *struts*, células e *struts* isolados, respectivamente [80].

O índice de modelo da estrutura está relacionado à geometria dos poros presentes na amostra. Um valor de SMI igual a 4 está relacionado à poros esféricos. Poros com geometria similar a cilindros apresentam SMI igual a 3 e poros com geometria lenticular resultam em SMI com valor igual a 0. Células que apresentam superfícies côncavas resultam em valores de SMI negativos [3,80]. O cálculo do índice de modelo de estrutura é efetuado a partir da equação:

$$SMI = 6 \cdot \left(\frac{V}{S^2} \right) \cdot \left(\frac{dS}{dr} \right) \quad 3.2$$

Onde S é a superfície do *strut* em um volume V . dS/dr é a derivada da superfície em função da área [80].

3.3.2 - Análise Microestrutural

Difratometria de Raios X (DRX)

A identificação de fases foi realizada mediante difratometria de raios X, com 2θ entre 5° e 80° , num passo de $0,03^\circ$ e dois segundos por passo. Os equipamentos utilizados foram um difratômetro K ristalloflex 710, Siemens AG (radiação $\text{CuK}\alpha$ -1,5418 Å, 30kV/30mA) e um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex (radiação

CuK α -1,5418 Å, 30kV/15mA)

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer com modo de coleta de transmissão na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹. A resolução utilizada foi de 2 cm⁻¹. A amostra foi homogeneizada em KBr e prensada em pastilhas com diluição de 0,1% (porcentagem em peso).

3.3.3 - Análise Térmica

Para a análise termogravimétrica (TGA) (Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 e TA SDT 2960), aproximadamente 10 mg de cada amostra foi aquecida desde temperatura ambiente até 1200°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo constante em atmosfera oxidante (oxigênio sintético). A coleta de dados para análise termo-diferencial (DTA) foi realizada concomitantemente às medidas de TGA.

3.3.4 - Determinação da Densidade e da Porosidade

A obtenção da densidade aparente foi realizada pela medição da massa da amostra em balança analítica e pela medida das dimensões com o auxílio de um paquímetro. Então, pela relação entre massa e volume calculou-se a densidade aparente. Para amostras na forma de discos, utilizou-se a Equação 3.3 para o cálculo da densidade. Para amostras com geometria cuboide, utilizou-se a Equação 3.4.

$$\rho^* = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{\pi \cdot \phi^2}{4} \times h} \quad 3.3$$

$$\rho^* = \frac{m}{V} = \frac{m}{c \times l \times h} \quad 3.4$$

onde:

ρ^* é a densidade aparente do material celular (g/cm^3), m corresponde à massa da amostra (g), V é o volume (cm^3), ϕ corresponde ao diâmetro do disco (cm), h corresponde à altura do disco ou do cubo (cm), c corresponde ao comprimento e l à largura (cm).

A densidade da parte sólida (corresponde à densidade dos *struts*) foi determinada por meio de picnometria em gás Hélio (Accupyc 1330, Micrometrics, Norcross, USA).

A densidade relativa (ρ_f) foi calculada dividindo-se a densidade aparente pela densidade da parte sólida, medida por picnometria. A fração de porosidade foi determinada por:

$$\varepsilon = 1 - \rho_f \quad 3.5$$

Onde ε = fração de porosidade e ρ_f é a densidade relativa

Medidas de perda de massa

Para se efetuar o acompanhamento da perda de massa dos corpos de prova foram utilizados dados de medição da massa de cada corpo de prova antes e após a pirólise. O acompanhamento permitiu a obtenção do peso perdido utilizando a relação:

$$\frac{\Delta m}{m_i}(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad 3.6$$

Onde m_i e m_f são as massas antes e após a pirólise, respectivamente.

3.3.5 - Determinação da Permeabilidade a Gás

A permeabilidade a gás das cerâmicas celulares foi medida em um aparato para medição de permeabilidade desenvolvido pelo Departamento de Cerâmica e Vidro do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg, Alemanha.

Discos pirolisados com altura de 15 mm e diâmetro de 30 mm foram utilizados. Utilizando plasticina, os discos foram selados entre placas paralelas de alumínio com um furo no centro por onde era permitida a passagem do fluxo de gás direcional. A superfície externa dos discos foi selada com uma fita adesiva e o conjunto constituído pela amostra e pelas placas foi inserido no suporte. Uma representação do aparato utilizado é mostrada na Figura 3.5.

O fluxo de gás desejado ($q=m/t$) foi controlado em um controlador de fluxo de massa (Bronkhorst MFC-F201-AC-AAB-33-V, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Holanda) e a queda de pressão através da amostra (ΔP) foi medida com um sensor de diferença de pressão (Bronkhorst DP-P506-AAB-33-V, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Holanda). O gás utilizado foi ar comprimido ($\mu=1,85 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ e $\rho=1,18 \text{ kg/cm}^3$, a 25°C).

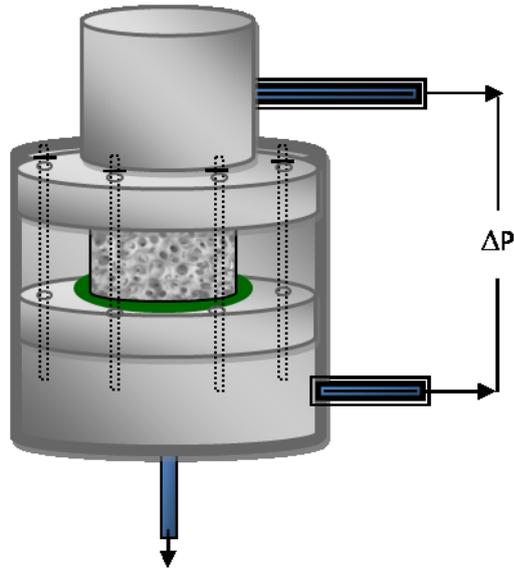


Figura 3.5: Representação do aparato utilizado para medidas de permeabilidade a gás.

O experimento fornece dados constituídos por pares ΔP versus Q . As constantes de permeabilidade $K_1(m^2)$ e $K_2(m)$ foram obtidas pelo ajuste polinomial da equação de Forchheimer para fluidos compressíveis, dada por:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o L} = \frac{\mu}{K_1} v_s + \frac{\rho}{K_2} v_s^2 \quad 3.7$$

Na qual P_i e P_o representam a pressão absoluta do gás na entrada e na saída da amostra, respectivamente; v_s é a velocidade superficial do fluxo ($v_s = Q/A$, com Q igual a taxa de fluxo volumétrico e A é área ortogonal à direção do fluxo); L é a espessura da amostra; μ e ρ são respectivamente a viscosidade e a densidade do gás na pressão na qual o experimento é executado. Com o valor da queda de pressão (ΔP) pode-se calcular a diferença entre P_i e P_o .

3.3.6 - Ensaio de Resistência Mecânica à Compressão

Os ensaios de resistência mecânica à compressão foram realizados em uma máquina de testes universal Instron, modelo 4204, Instron Co., Canton, USA. A velocidade do travessão foi de 0,5 mm/min. A fim de se reduzir diferenças no ensaio

devido a carregamento localizado provocado pela superfície irregular das cerâmicas celulares, as superfícies dos corpos de prova perpendiculares à direção de carregamento foram cobertas com uma lâmina de borracha rígida.

A distribuição estatística de Weibull (Anexo A) para cada conjunto de amostras em diferentes pressões de polimerização foi calculada. Para tanto, os valores de tensão máxima de colapso ($\sigma_{i,cr}$) foram organizados de 1 até n e a probabilidade de falha foi calculada para cada valor de resistência de acordo com o estimador mostrado na Equação 3.8. O módulo de Weibull, m , correspondente à inclinação da curva $\ln(-\ln(1-P_f))$ versus $\sigma_{i,cr}$ foi calculado utilizando-se o método dos mínimos quadrados. A probabilidade de falha é calculada utilizando-se um estimador. A escolha do estimador adequado depende do número de amostras e influencia diretamente no valor do módulo obtido como mostrado em [81,82]. Ainda de acordo com esses trabalhos, em um conjunto de amostras com número reduzido, como no presente trabalho, o estimador que permite um menor desvio em relação ao valor ideal é dado por:

$$P_f = \frac{j - 0,3}{n + 0,4} \quad 3.8$$

Onde P_f é a probabilidade de falha, n é o número elementos da amostra (número de corpos de prova) e j é o número de ordem do dado após a classificação em ordem crescente dos valores de resistência obtidos no ensaio.

A variação da resistência mecânica à compressão em função da densidade relativa das amostras foi comparada com a equação de Gibson-Ashby [29], que determina que a tensão relativa de colapso e a densidade relativa de sólidos celulares estão relacionadas por:

$$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_{fl}} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad 3.9$$

Sendo σ_{cr} a tensão de colapso, σ_{fl} o módulo de ruptura do material que compõe a fração sólida, C_1 é uma constante que depende da geometria da célula, ρ^* é a densidade aparente do material celular, ρ_s é a densidade da fração sólida e n é determinado empiricamente.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Processamento e Caracterização do Material Cerâmico obtido a partir do Polimetilfenilsiloxano (PMFS).

O entendimento das características do polímero organometálico que dá origem a espuma celular polimérica é de fundamental importância para a compreensão das propriedades dos materiais cerâmicos obtidos. Parâmetros como natureza do material, densidade relativa, morfologia e fases presentes influenciam diretamente nas propriedades das cerâmicas celulares obtidas a partir deste material. Nesta sessão são apresentados os resultados e discussões a respeito das características das espumas poliméricas e dos materiais cerâmicos obtidos.

A Figura 4.1 mostra o espectro vibracional obtido na região do infravermelho para o PMFS como recebido.

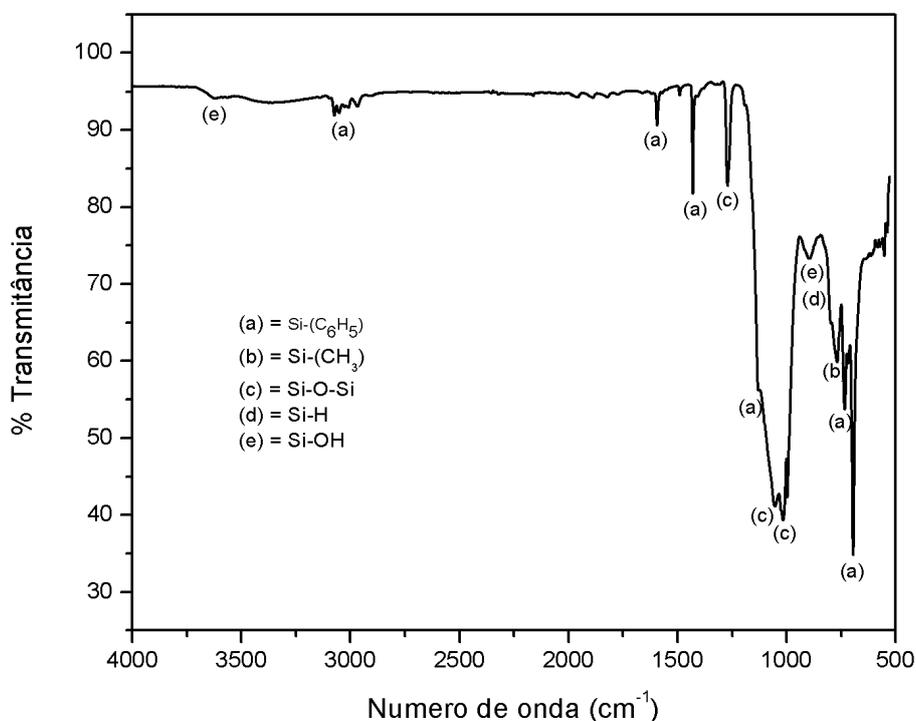


Figura 4.1: Espectro vibracional na região do infravermelho do polimetilfenilsiloxano como recebido.

A vibração do grupo siloxano (ligação Si-O) é confirmada pela presença de uma banda complexa entre 1000 e 1200 cm^{-1} , resultado da sobreposição de picos relacionados aos estiramentos desta ligação. Picos entre 760 e 845 cm^{-1} e ainda entre 1245 e 1275 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H em grupos metil. A vibração da ligação entre o Si da cadeia principal e o grupo fenil é evidenciada pela presença dos picos de pequena absorção que aparecem entre 3020-3080 cm^{-1} e ainda pela presença de picos bem definidos em 1590 e 1430 cm^{-1} . Além disso, um pequeno ombro em 1120 cm^{-1} e ainda os picos intensos e bem definidos em 700 e 730 cm^{-1} são também indicativos da vibração da ligação Si-C₆H₅. A banda larga e fraca em 3425 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H em água adsorvida[83].

As atribuições das principais bandas observadas no espectro de infravermelho mostrado na Figura 4.1 estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Atribuições das bandas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho apresentadas no espectro do polimetilfenilsiloxano.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1000-1300	Si-O-Si
3020-3080; 1590; 1430; 1120; 700; 730	Si-(C ₆ H ₅)
760-845; 1245-1275	Si-(CH ₃)
2100-2300; 760-910	Si-H
3200-3695; 810-960	Si-OH

Na Figura 4.2 pode-se observar a curva termogravimétrica do polimetilfenilsiloxano obtida em atmosfera oxidante (atmosfera utilizada neste trabalho para conversão do polímero em cerâmica). Esta curva permite analisar a variação da massa do polímero em função da temperatura. A curva foi obtida nas condições discriminadas no capítulo 3.

Pelo perfil da curva termogravimétrica pode-se notar a presença de quatro estágios de perda de massa. Os produtos da decomposição do polímero são pouco estáveis até a obtenção do produto final, em cerca de 700°C, conforme mostra o perfil termogravimétrico apresentado.

Um primeiro estágio de perda de massa ocorre em torno de 50°C resultando em um pequeno decaimento de cerca de 0,33%. Em torno desta temperatura ocorre a fusão do polímero e é provável que a perda de moléculas de solvente de baixo peso molecular e oriundas da preparação do polímero tenha ocorrido.

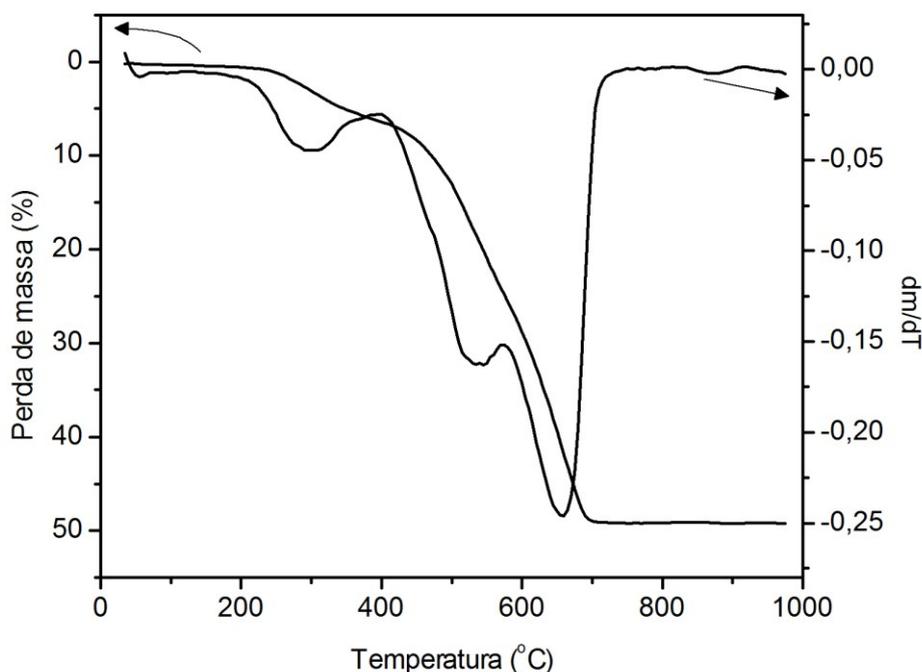


Figura 4.2: Curva termogravimétrica do Polimetilfenilsiloxano obtida em atmosfera oxidante.

O 2º estágio tem início em cerca de 200°C e se estende até 400°C, com inclinação máxima da derivada da curva termogravimétrica em 300°C. Nesta temperatura tem início a perda de voláteis e grupos de pequeno peso molecular que são liberados durante a cura do polímero. Scheffler e colaboradores[84] demonstraram que o polifenilmetilsiloxano possui grupos terminais OH e C₂H₅OH. O teor da mistura destes grupos no polímero correspondeu a 0,07, baseado em 1 mol de silício. Ainda segundo os autores, quando o polímero é submetido a aquecimento acima de 220°C tem início uma série de reações de policondensação. Estas reações ocorrem entre os grupos OH e C₂H₅OH e resulta na liberação de moléculas de etanol e água, como mostrado nas Equações 4.1 e 4.2 Atribui-se à liberação destas moléculas o borbulhamento do polímero e conseqüente formação da espuma polimérica [84]. No presente trabalho, a redução da massa do PMFS neste

estágio foi de 6,27% em relação à massa total.



A máxima inclinação da curva termogravimétrica do PMFS representa a conversão térmica do polímero em material cerâmico. Esta etapa do termograma é dividida em dois estágios. A primeira parte, entre 400 e 570°C, com o máximo da inclinação em 540°C pode ser atribuída a perda de siloxanos cíclicos de baixo peso molecular. Estes siloxanos podem ser tri- e tetrafuncionais e foram gerados quando tem início a quebra da ligação Si-O da cadeia principal tanto pela reação intercadeia como intracadeia, como demonstrado por Schiavon [25] (Figura 2.3). A redução da massa do polímero até esta etapa foi de 24,8%. Em sequência, entre 570 e 750°C, com máximo em 650°C, ocorre a quebra das demais ligações Si-C, C-C e ainda C-H (as duas últimas pertencentes aos grupos metil e fenil). Ao final da decomposição, a massa do polímero foi cerca de 50% da massa inicial.

A curva termogravimétrica da mistura do polímero polimetilfenilsiloxano com a carga de sílica (30% vol.) é mostrado na Figura 4.3. O perfil térmico da mistura é bastante semelhante ao apresentado pelo polímero puro (Figura 4.2). Isto demonstra que a presença da carga não alterou significativamente a decomposição do polímero. Neste caso a sílica atuou como carga inerte. O polímero, em maior quantidade, é responsável pelo comportamento térmico do material. Considerando que o teor em peso da carga na mistura é de 46,15% e fazendo a correção para o termograma se a carga não tivesse presente, a perda de massa seria de cerca de 48%. O valor, bem próximo ao da perda de massa do polímero puro, confirma que a carga não reagiu com o polímero durante o aquecimento.

No entanto, a presença da carga conferiu à curva pequenos deslocamentos para maiores temperaturas (cerca de 15°C), como se pode observar na Tabela 4.2. Pode ser que as cargas tenham atuado como estabilizantes da estrutura aumentando as temperaturas de perda de massa máxima.

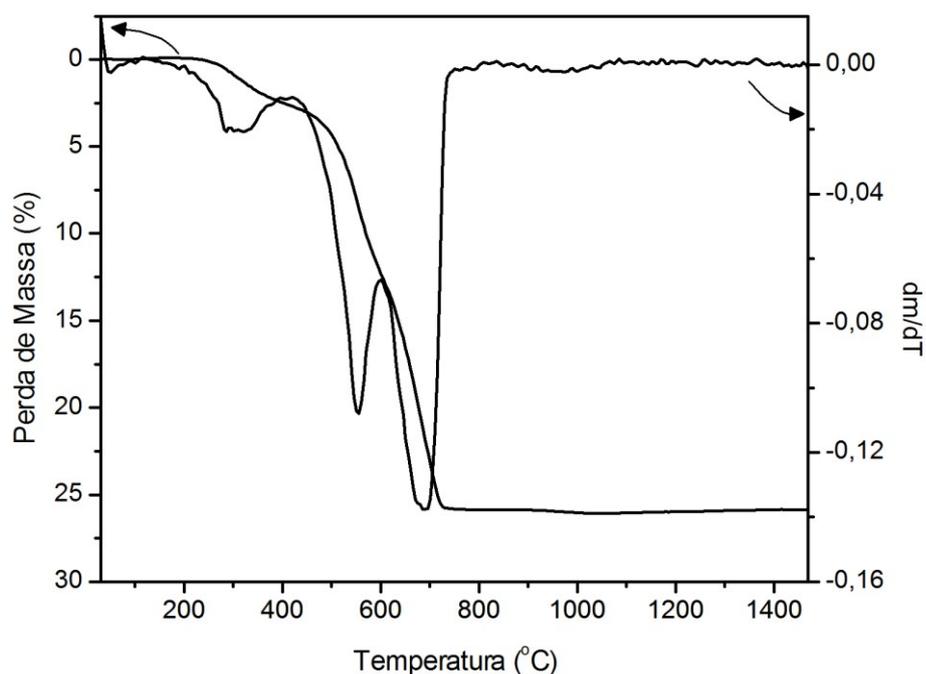


Figura 4.3: Curva termogravimétrica do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de sílica obtida em atmosfera oxidante.

Tabela 4.2: Valores de perda de massa em função da temperatura para o polimetilfenilsiloxano e para a mistura do polimetilfenilsiloxano com 30% vol. de sílica.

	Estágio			
	I	II	III	IV
PMFS	50°C	305°C	540°C	650°C
PMFS + SiO ₂	55°C	320°C	555°C	685°C

Foram testadas diferentes pressões durante a cura do polimetilfenilsiloxano com 30% vol. de sílica. O difratograma mostrado Figura 4.4 mostra que independente da pressão utilizada durante a cura do polímero, o resíduo cerâmico obtido após a decomposição total do polímero carregado com partículas de SiO₂ é dependente unicamente da temperatura final do ciclo térmico, que foi a mesma para todas as condições. Sendo assim, após a pirólise completa a 1550°C o resíduo é constituído por sílica tetragonal (cristobalita).

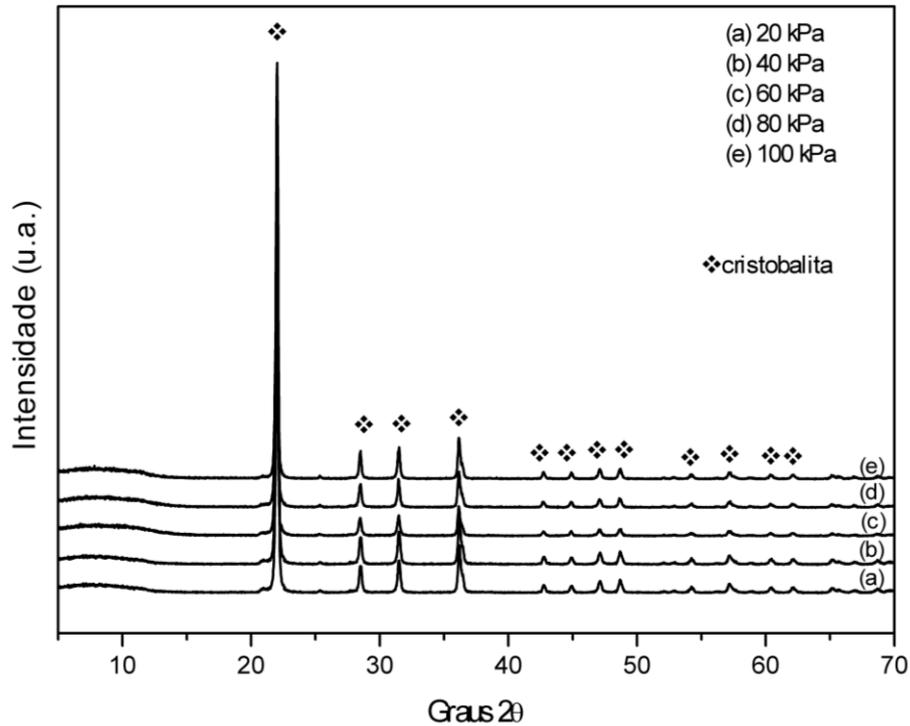


Figura 4.4: Difratoograma de raios X do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de sílica.

Uma vez que a fase cristalina é a mesma, independente da pressão de cura espera-se que não haja mudanças significativas na densidade dos struts já que a densidade é uma característica específica do material. A Tabela 4.3 mostra os valores obtidos por picnometria de He para a densidade dos struts das cerâmicas celulares obtidas a partir da polimerização da espuma de polimetilfenilsiloxano carregado com 30% vol. de sílica. A densidade para todas as amostras analisadas se aproxima do valor teórico para a sílica tetragonal (cristobalita), que é 2,32 g/cm³[85].

Tabela 4.3: Densidade dos struts das cerâmicas celulares em função da pressão de polimerização

Pressão de Polimerização (kPa)	Densidade do strut (g/cm ³)	Densidade teórica da sílica (g/cm ³)
20	2,3240 ± 0,0016	
40	2,3318 ± 0,0032	
60	2,3375 ± 0,0033	2,32[85]
80	2,3282 ± 0,0016	
100	2,3297 ± 0,0016	

A Figura 4.5 mostra a morfologia dos materiais poliméricos carregados com 30% vol. de SiO₂, preparados 270°C, variando-se a pressão dentro da autoclave durante a cura do polímero. A morfologia dos monólitos poliméricos varia de acordo com a mudança da pressão durante a polimerização, mas de maneira distinta em relação ao sistema ocorrido em vácuo e em pressão maior que a pressão ambiente. De maneira geral, nota-se uma variação no tamanho dos poros e no número de poros formados de acordo com o aumento da pressão durante a cura. Conforme a pressão aumenta, o tamanho das células diminui. No entanto, espumas reticuladas são obtidas somente quando a amostra é curada em pressão ambiente ou em vácuo. Dados de microtomografia de raios X mostrados na Figura 4.6, mostram a dependência do tamanho da célula com a pressão.

Da mesma maneira, com o aumento da pressão de cura, os *struts* aparentam ter sua espessura aumentada. Dados obtidos por microtomografia de raios X (Figura 4.7) confirmam a observação. Tal comportamento é uma indicação de que o aumento da pressão promove a difusão do líquido.

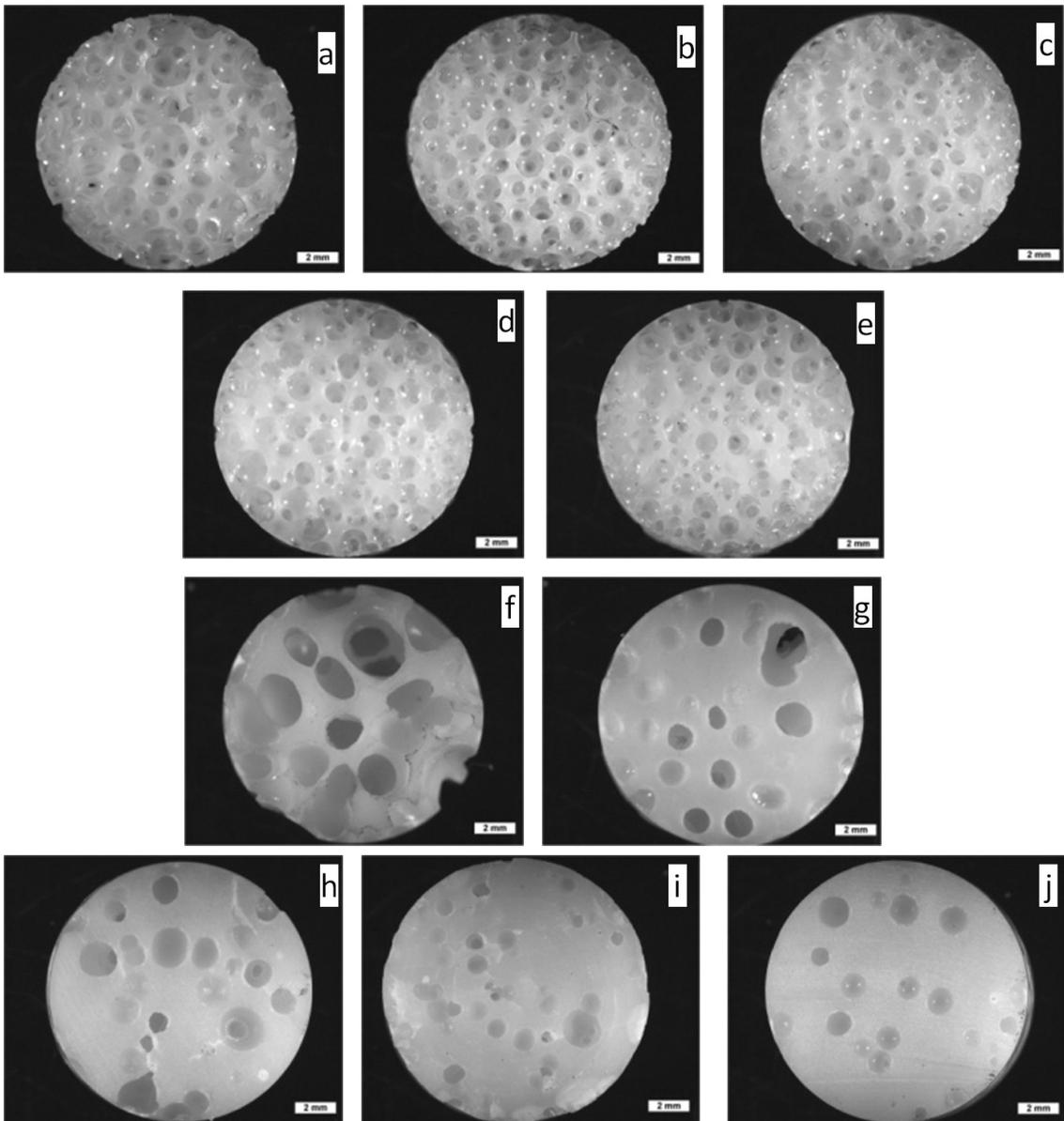


Figura 4.5: Micrografias obtidas por microscopia ótica das espumas poliméricas carregadas com 30% em volume de sílica obtidas a 270°C em diferentes pressões durante a cura. (a) 20 kPa; (b) 40 kPa; (c) 60 kPa (d) 80 kPa; (e) 100 kPa; (f) 200 kPa; (g) 400 kPa; (h) 600 kPa; (i) 800 kPa; (j) 1000 kPa. Escala = 2 mm.

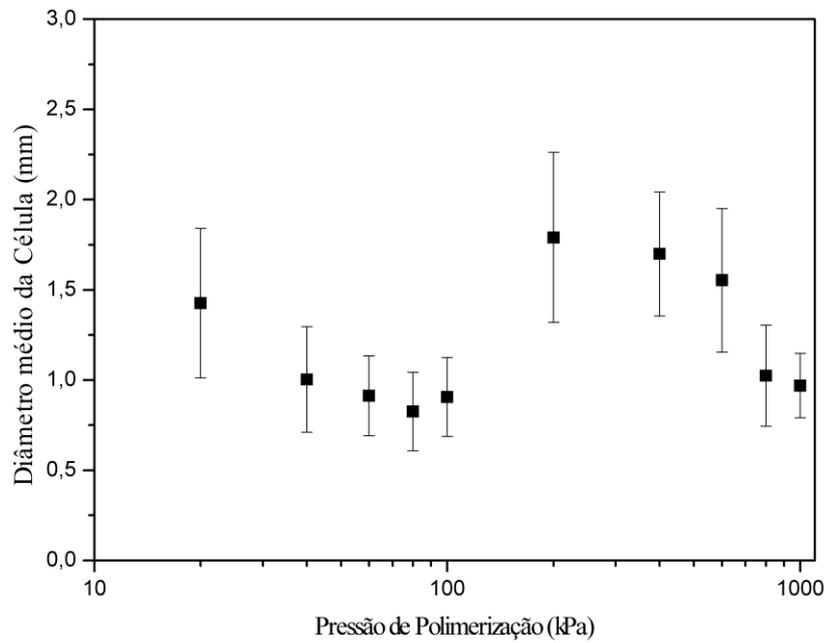


Figura 4.6: Influência da redução da pressão interna na câmara durante a cura da mistura constituída pelo polimetilfenilsiloxano e 30% vol. de sílica no diâmetro médio da célula.

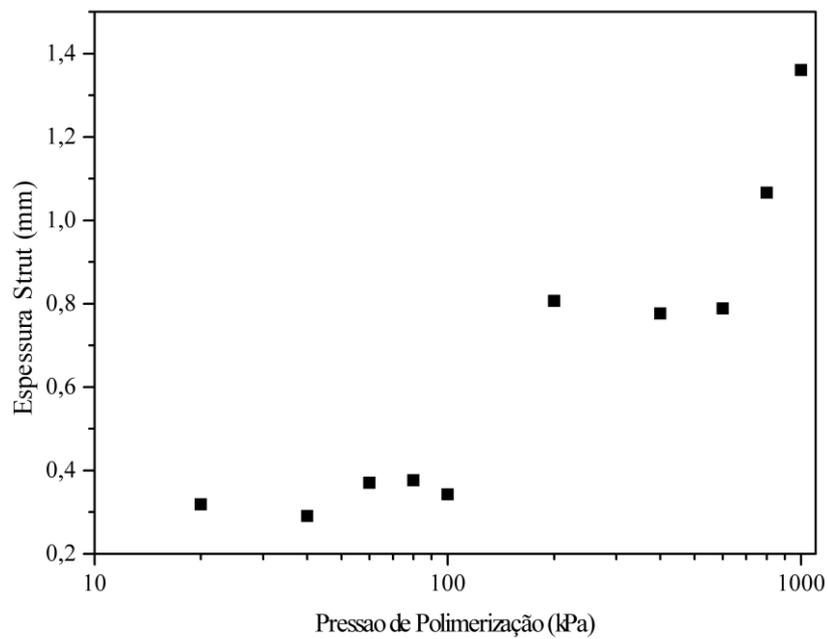


Figura 4.7: Dependência da espessura dos struts de cerâmicas celulares com a pressão interna da autoclave durante a cura da espuma polimérica.

Outra observação interessante é que a porosidade vai passando de aberta a fechada chegando a ser quase completamente fechada quando a espuma é obtida sob uma pressão de 1000 kPa.

Segundo Studart [37], a quantidade de gás incorporado em uma suspensão ou em um meio líquido durante o processo de formação de bolhas determinará a porosidade da espuma formada. Já a estabilidade da espuma quando ainda úmida será determinante para o tamanho dos poros obtidos. Ainda de acordo com Studart [37], se partículas (cargas) segregam para os vértices da célula, então a espuma resultante exibirá poros interconectados. Ao invés disto, se as partículas se distribuírem uniformemente em torno das bolhas de gás, então a espuma resultante apresentará porosidade fechada [86]. Posto isto, supõe-se que pressões maiores que a pressão ambiente podem tanto atuar na difusão do gás, como já mencionado, como também promover a segregação das partículas para os vértices das células e atuar diretamente na estabilidade da espuma impedindo então o crescimento e/ou coalescimento de bolhas durante a cura do polímero. Esta combinação de fatores não concorrentes (estabilização da espuma junto com a segregação de partículas) pode ter sido responsável pela diminuição tanto da porosidade quanto do tamanho dos poros na estrutura das espumas obtidas. Na produção de espumas por meio de borbulhamento direto tem-se buscado ao longo dos anos diversas maneiras de se estabilizar as bolhas formadas. Neste trabalho, o aumento da viscosidade do polímero durante a reação de condensação é responsável pela estabilização das bolhas.

Cabe destacar ainda que os materiais polimerizados em pressões acima (e inclusive) de 200 kPa apresentaram macrotrincas (Figuras 4.8 a 4.11). Como a elevada pressão no ambiente de polimerização durante a reação de condensação aumenta a difusão dos gases ao longo da matriz, isto pode forçar a expulsão destes gases abruptamente causando tensões internas no material que podem responsáveis pela geração das macrotrincas observadas. Não foi possível notar, no entanto, uma relação entre o aumento da pressão e o número ou tamanho das trincas formadas.

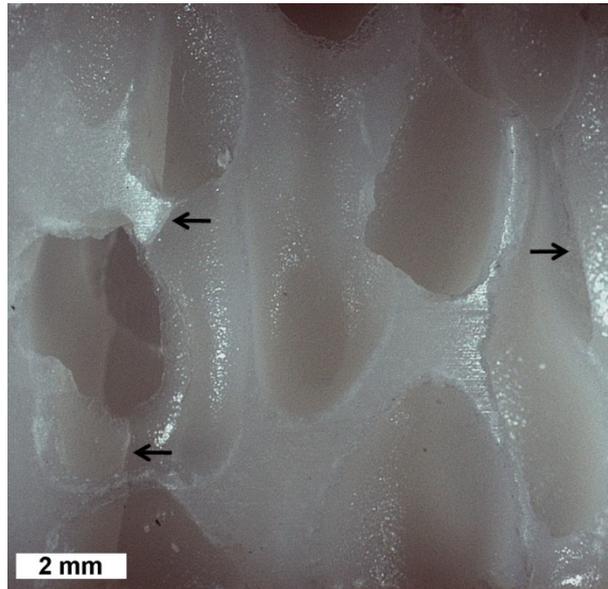


Figura 4.8: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO_2 e curado a 270°C sob 200 kPa Pa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.

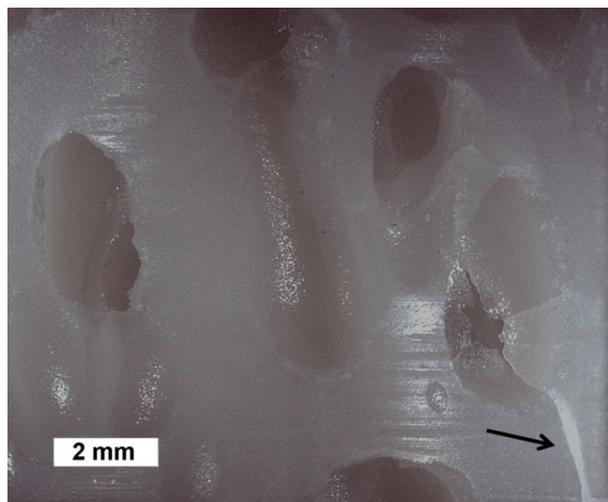


Figura 4.9: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO_2 e curado a 270°C sob 400 kPa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.

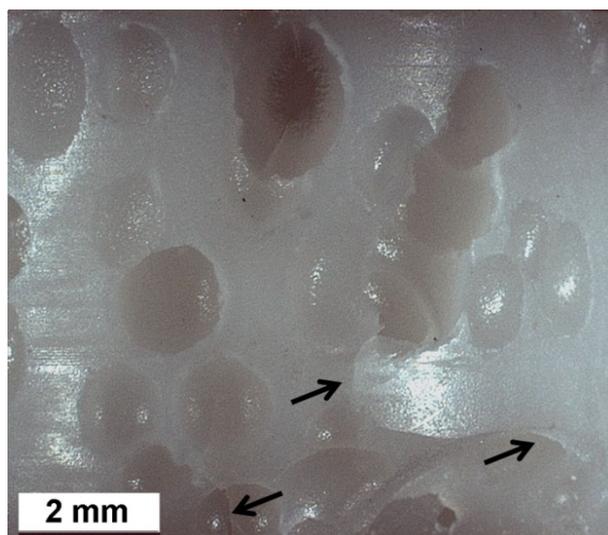


Figura 4.10: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO_2 e curado a 270°C sob 600 kPa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.

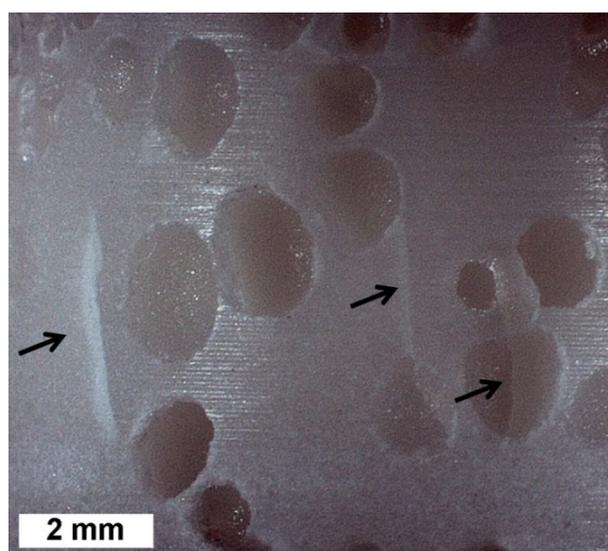


Figura 4.11: Micrografia obtida por microscopia ótica do material polimérico carregado com 30% vol. de partículas de SiO_2 e curado a 270°C sob 800 kPa. As setas indicam macrotrincas presentes ao longo do material.

O uso da microtomografia de raios X tem se estabelecido na literatura como uma técnica confiável e precisa para a obtenção de dados tridimensionais de materiais [87,88,89,90,91,92]. No presente trabalho, o uso desta técnica permitiu obter informações adicionais a respeito dos materiais cerâmicos formados após a pirólise dos materiais poliméricos. As Figuras 4.12 a 4.20 mostram as reconstruções tridimensionais para os materiais cerâmicos a partir da microtomografia de raios X.

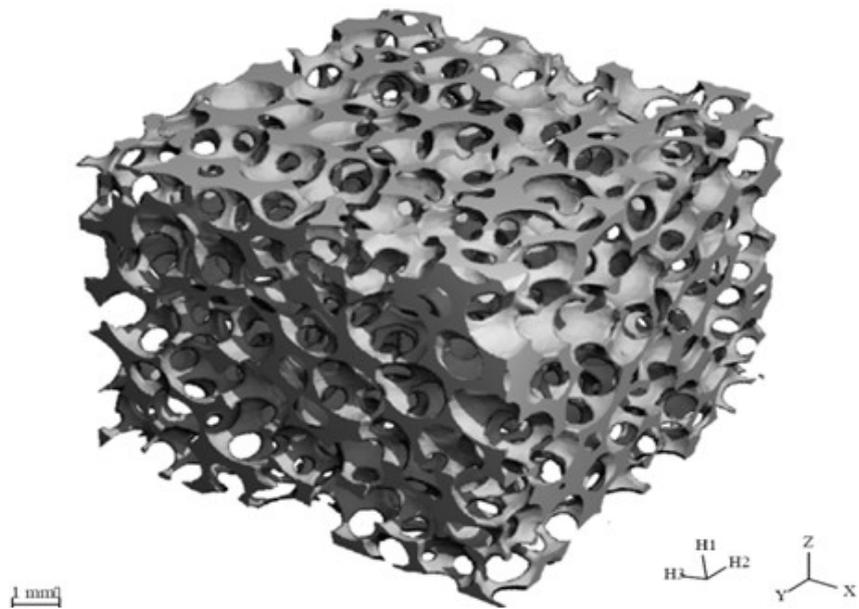


Figura 4.12: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 20 kPa.

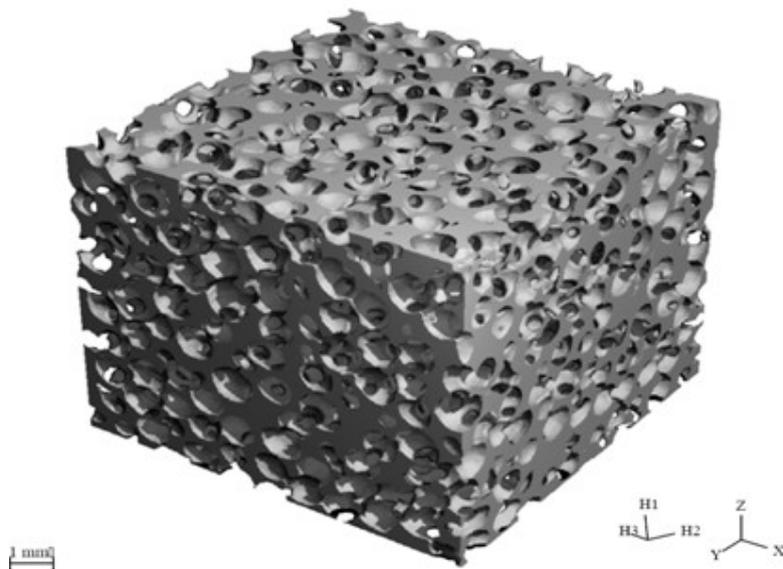


Figura 4.13: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 40 kPa

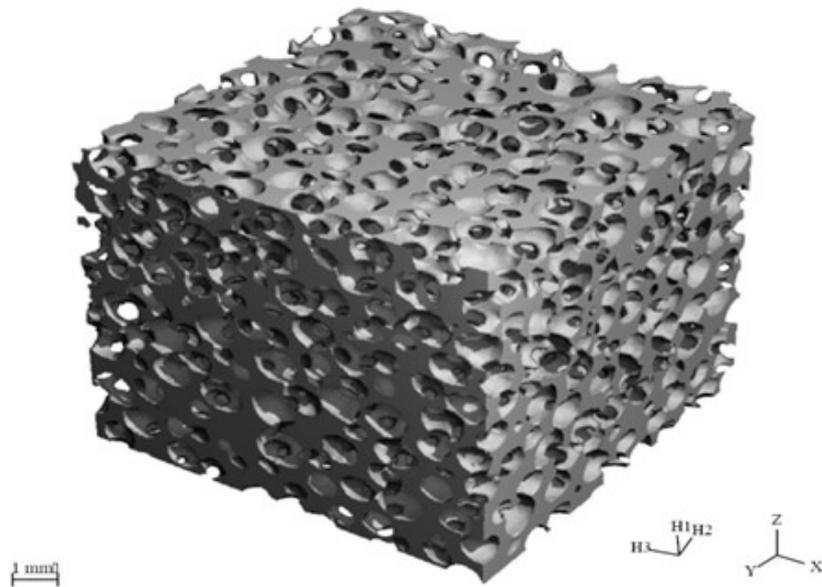


Figura 4.14: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 60 kPa

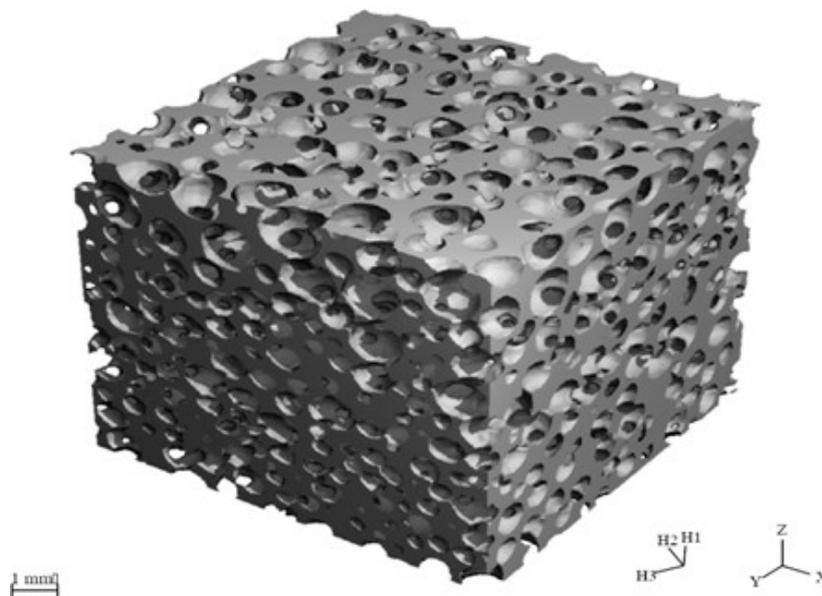


Figura 4.15: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 80 kPa

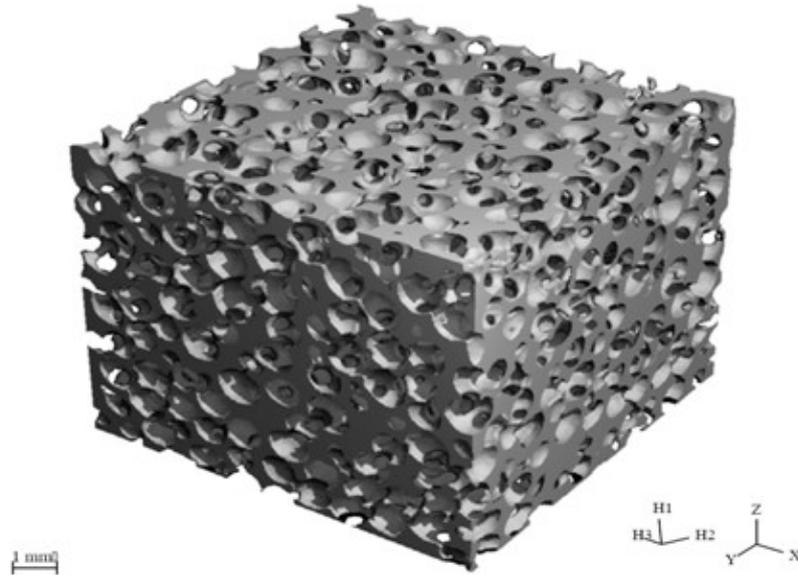


Figura 4.16: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 100 kPa

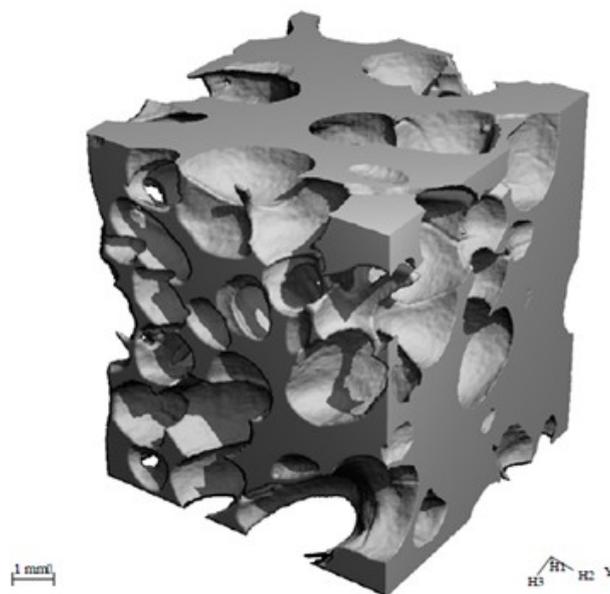


Figura 4.17: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 200 kPa

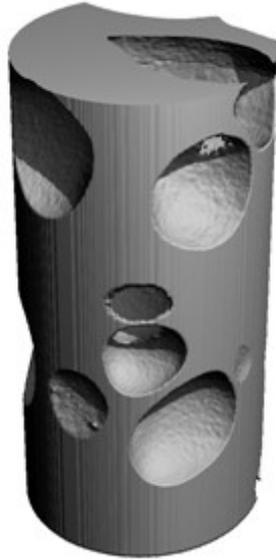


Figura 4.18: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 400 kPa

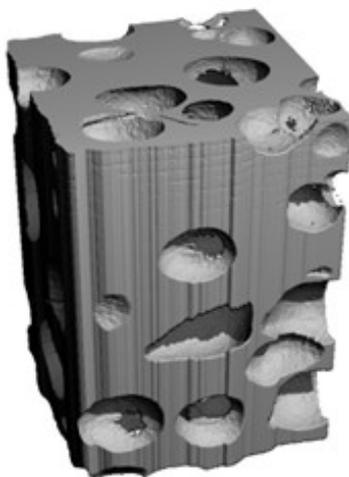


Figura 4.19: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X da cerâmica celular obtida pela pirólise do material polimérico curado sob 600 kPa



Figura 4.20: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 800 kPa

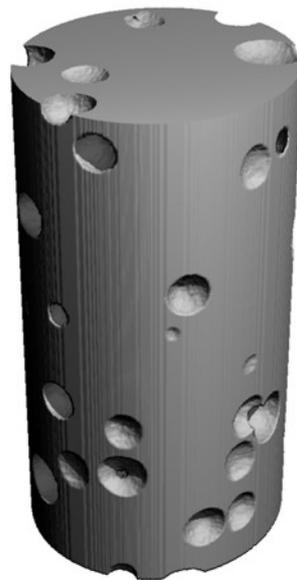


Figura 4.21: Reconstrução tridimensional obtida por microtomografia de raios X do material cerâmico poroso obtido pela pirólise do material polimérico curado sob 1000 kPa.

As reconstruções tridimensionais obtidas por meio da microtomografia de raios X evidenciaram a influência da variação da pressão na porosidade, no tamanho dos poros e na espessura da parede celular. Os resultados mostraram que características estruturais como a densidade de conectividade (DC), grau de anisotropia (Ga) e a morfologia dos poros descrita pelo índice de modelo da

estrutura (SMI) dos materiais cerâmicos sofrem influência da pressão interna na autoclave durante a cura do polímero. Estes dados estão mostrados nas Figuras 4.22 a 4.25.

A densidade de conectividade mostra a possibilidade de conexão entre as células ao longo de 1 mm^3 [93]. Como se pode observar na Figura 4.22, a densidade de conectividade das estruturas varia em dois regimes distintos, com um comportamento diferente quando as amostras são polimerizadas em vácuo ou em pressão elevada. Isto se deve às diferentes morfologias apresentadas pelos materiais quando polimerizados em diferentes pressões. A densidade de conectividade variou de $0,97/\text{mm}^3$ a $2,46/\text{mm}^3$ para as amostras polimerizadas em vácuo e de $0,09$ a $1,02/\text{mm}^3$ para as amostras polimerizadas em pressão elevada. De maneira similar ocorre a variação no número de *struts* por volume, mostrado na Figura 4.23, mostrando que a pressão durante a polimerização tem grande influência sobre a interconectividade da estrutura.

Quanto maior o número de células na estrutura, maior será também o número de *struts* presente no mesmo volume. Desta maneira a conectividade da estrutura será aumentada.

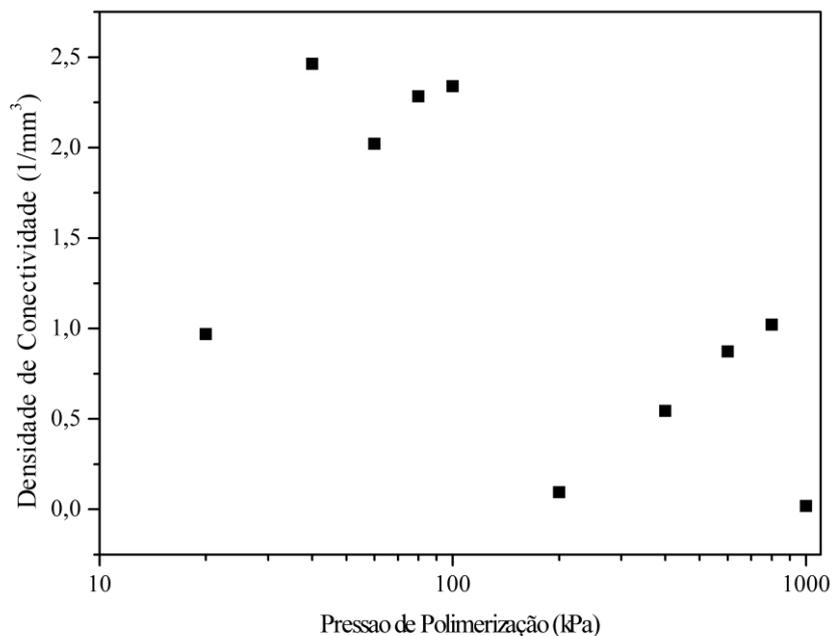


Figura 4.22: Dependência da densidade de conectividade dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero.

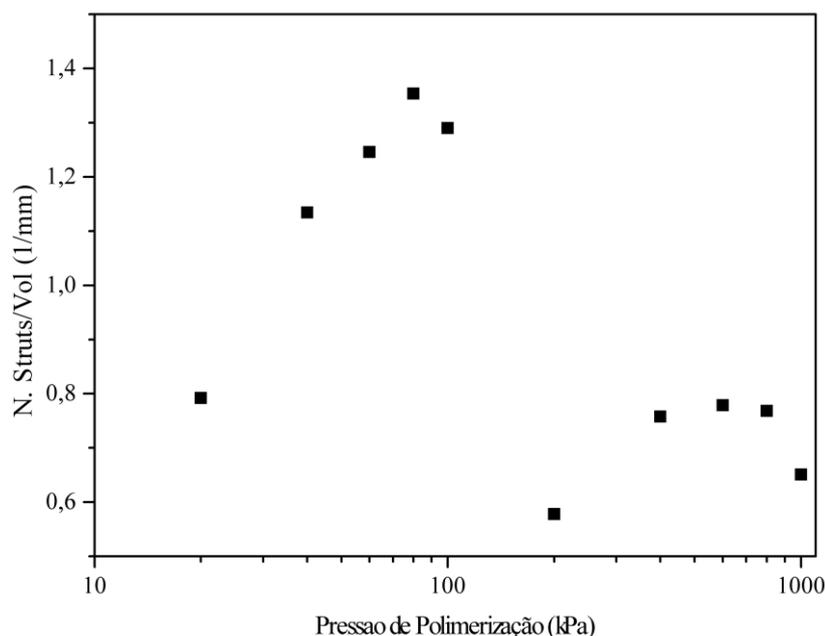


Figura 4.23: Dependência do número de struts por volume dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero.

A medida do grau de anisotropia fornece uma noção da organização da espuma. Quanto menor o grau de anisotropia medido, maior a organização da estrutura [93]. É importante enfatizar que a medida do grau de anisotropia não está relacionada à variação de propriedades ao longo de uma direção. A Figura 4.24 mostra os valores de grau de anisotropia obtidos por microtomografia de raios X para os materiais cerâmicos obtidos no presente trabalho. Nota-se que as amostras preparadas em vácuo apresentaram os menores valores para o grau de anisotropia, que variaram de 1,01 para a amostra polimerizada à pressão ambiente a 1,16 para a amostra polimerizada em 20 kPa.

Em relação à influência da pressão na morfologia percebe-se, de acordo com o valor de SMI (Figura 4.25), que os poros passam de esféricos quando a amostra é polimerizada em vácuo para poros com superfícies de curvatura côncava quando a pressão durante a polimerização é elevada. Isto demonstra que a polimerização em pressão controlada permite um maior controle na morfologia de cerâmicas celulares obtidas a partir da técnica de borbulhamento direto.

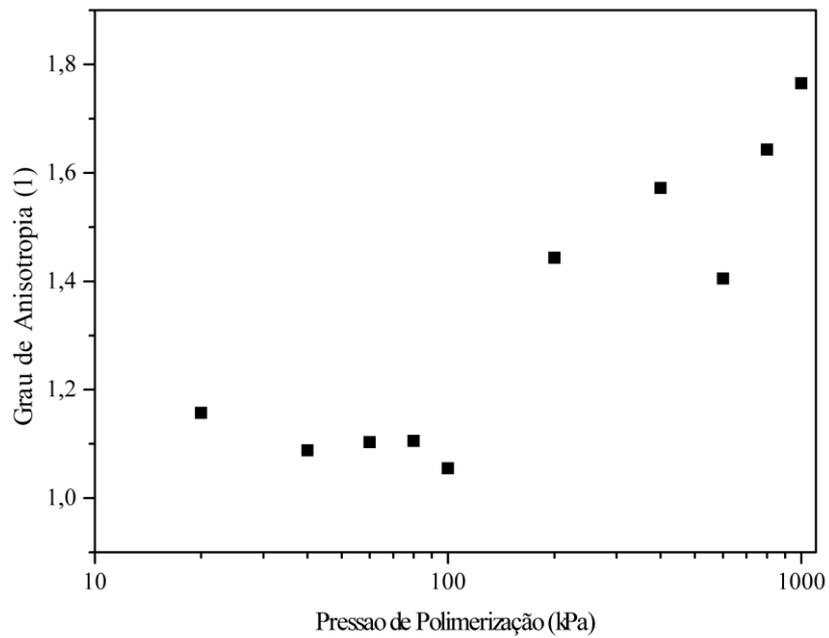


Figura 4.24: Dependência do grau de anisotropia dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero. (Dados obtidos por μ CT)

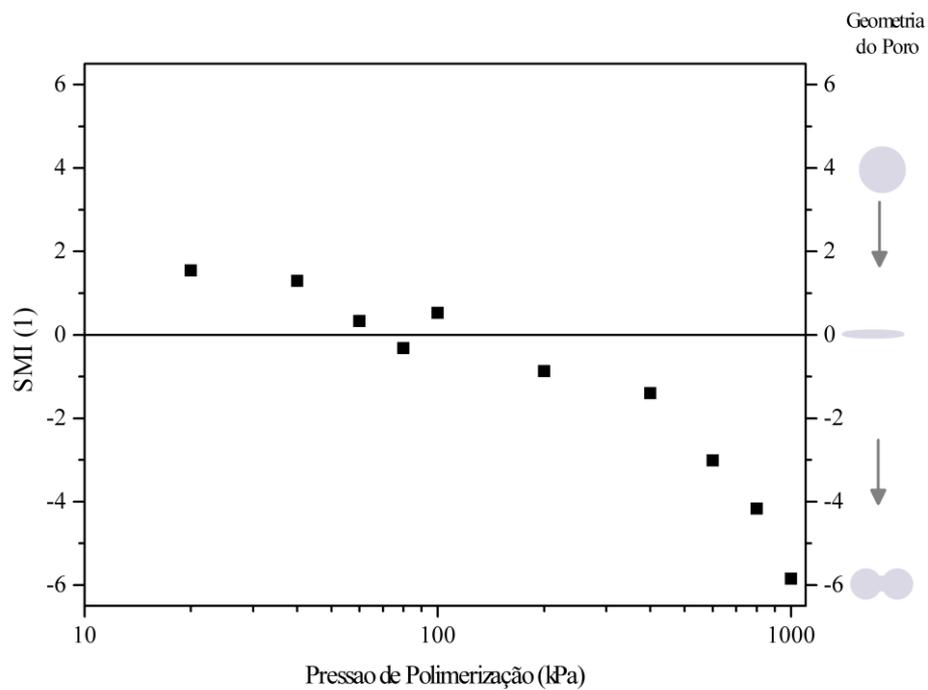


Figura 4.25: Dependência do índice de modelo da estrutura (SMI) dos materiais cerâmicos com a pressão interna da autoclave durante a cura do polímero.

A Tabela 4.4 resume alguns dados morfométricos das estruturas cerâmicas desenvolvidas no presente trabalho.

Tabela 4.4: Parâmetros morfométricos obtidos por microtomografia de raios X.

Pressão (kPa)	GA (1)	CD (1/mm ³)	SMI (1)	d _{cel} (mm)	N ^o . <i>struts</i> (1/mm)
20	1,16	0,9695	1,5410	1,62	0,7962
40	1,09	2,4627	1,2965	1,08	1,1345
60	1,10	2,0196	0,3292	1,00	1,1951
80	1,11	2,2838	-0,3182	0,86	1,3058
100	1,06	2,3394	0,5234	0,98	1,2133

GA = grau de anisotropia; CD = densidade de conectividade, SMI= índice de modelo de estrutura; d_{cel} = diâmetro médio da célula

Analisando os dados de microtomografia de raios X como, se percebe que a amostra polimerizada a pressão ambiente não parece seguir as tendências observadas. Enquanto a amostra polimerizada a pressão ambiente foi aquecida em estufa, as demais amostras foram aquecidas na autoclave. Assim, apenas as demais espumas foram produzidas em um ambiente fechado. Registros da literatura [63] indicam que o volume de gás produzido a partir da mesma quantidade de reagente durante a formação da espuma polimérica tem influência direta sobre a densidade das espumas formadas (e conseqüente morfologia). Uma vez que as espumas polimerizadas em pressão ambiente foram produzidas em um sistema aberto, com liberação descontrolada dos gases durante o borbulhamento, então provavelmente o volume de gás gerado foi alterado e isto pode explicar a diferença observada.

A influência da pressão estabelecida no interior da autoclave sobre a densidade dos materiais poliméricos carregados com 30% vol. de partículas de SiO₂ foi investigada. A Figura 4.26 mostra os dados coletados. O valor utilizado para a densidade da parte sólida da espuma carregada com partículas foi obtido por picnometria, resultando num valor de $1,6129 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$, que foi utilizado como parâmetro para as espumas polimerizadas em todas as pressões estudadas.

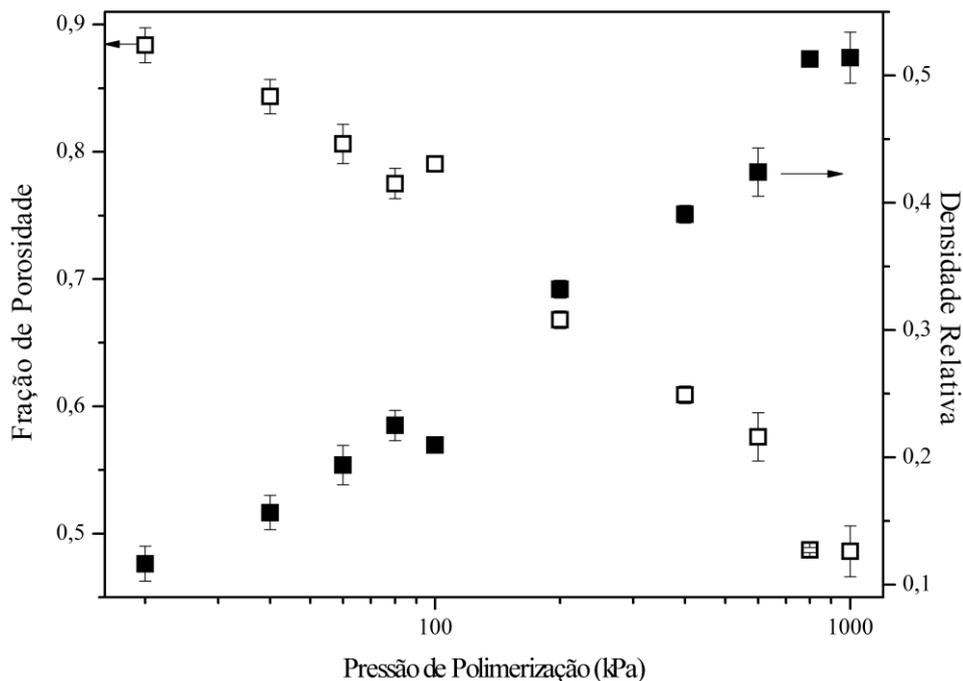


Figura 4.26: Influência da pressão de polimerização na densidade relativa e porosidade dos materiais poliméricos carregados com sílica.

Novamente se observa que a espuma polimerizada em pressão ambiente apresenta um desvio levando-se em consideração a tendência demonstrada pelas amostras ao aumento da densidade com o aumento da pressão.

A alteração da densidade em função da pressão durante a cura pode ser explicada em termos da formação e crescimento das bolhas bem como da difusão do gás ao longo da solução. Como demonstrado por Zeschy [3], o polimetilfenilsiloxano experimenta um estado de aumento da viscosidade com o passar do tempo. Segundo o autor, isto acontece devido à ocorrência simultânea de reações de cura. O aumento da viscosidade promove uma melhor homogeneidade no sistema uma vez que bolhas que estão sendo formadas não emergem com facilidade para a superfície. A solução formada pelo polímero fundido e pelos gases gerados durante a cura é governada pela difusão do gás na matriz polimérica. Uma vez que a pressão no interior da câmara é diminuída, a concentração local do gás e a taxa de difusão também diminuem forçando fenômenos como crescimento e coalescimento de bolhas [94]. Desta forma, quanto maior a pressão no interior da câmara menor será o crescimento da célula e deste modo maior será a densidade do material formado uma vez que células menores significam que um maior espaço na estrutura

está sendo ocupado por material sólido.

Shah e Raj [95] utilizaram pressão elevada durante a polimerização do poliureametilvinilsilazano. Segundo os autores, a polimerização em pressão elevada é responsável pela redução do escape de oligômeros durante o processo de polimerização e ainda pode aumentar o grau de cura do polímero. Isto também pode explicar o menor número de bolhas formado nas amostras obtidas em pressão elevada no presente trabalho. Supõe-se que o aumento na pressão tenha causado um aumento significativo na viscosidade o que pode ter reprimido a nucleação e crescimento das bolhas. Em condições ambientes, a pressão no interior da bolha é maior que a pressão ambiente. O uso do vácuo durante o borbulhamento favorece ainda mais o crescimento das bolhas e a ocorrência de fenômenos como *Ostwald ripening*, onde bolhas pequenas tendem a contrair e bolhas maiores tendem a crescer tornando a morfologia mais grosseira, com maior tamanho médio das células [63].

O controle da densidade a partir da pressão utilizada durante a polimerização é bastante interessante do ponto de vista de projeto de materiais. Uma vez que a maioria das propriedades dos sólidos celulares depende da densidade relativa [96,97,74], a possibilidade de se pré estabelecer a densidade do material cerâmico celular que se quer produzir mediante a variação de um único parâmetro é uma grande vantagem do método de processamento utilizado no presente trabalho sobre os outros métodos de obtenção de cerâmicas celulares registrados na literatura onde, geralmente, é preciso ter um controle sobre um grande número de parâmetros a fim de se obter a densidade desejada [37,39,36].

Assim, analisando a influência da pressão reduzida sobre a densidade relativa da espuma polimérica estabeleceu-se uma equação que descreve esta relação. Realizou-se um ajuste linear dos dados utilizando o método dos mínimos quadrados nas curvas densidade *versus* pressão de polimerização e sugere-se que a densidade relativa da cerâmica celular polimerizada em vácuo pode ser prevista de acordo com a Equação 4.3:

$$\rho = 0,083 + 1,81 \times 10^{-3}P \quad 4.3$$

Sendo ρ a densidade relativa e P a pressão interna da câmara durante a polimerização (em kPa).

Para amostras polimerizadas em pressões elevadas, a equação que prevê a densidade relativa em função da pressão elevada na câmara de polimerização, é dada pela Equação 4.4

$$\rho = 0,29 + 2,43 \times 10^{-4}P \quad 4.4$$

Novamente, ρ a densidade relativa e P a pressão interna da câmara durante a polimerização (em kPa).

As Figuras 4.27 e 4.28 mostram as curvas de densidade relativa *versus* pressão de polimerização bem como os ajustes das curvas.

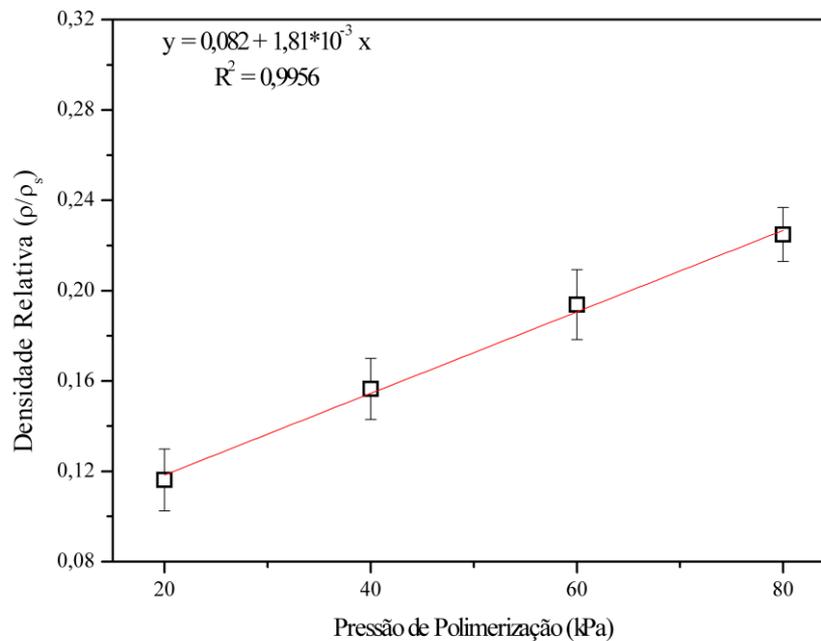


Figura 4.27: Ajuste linear para a relação entre pressão de polimerização e densidade relativa dos materiais cerâmicos derivados dos materiais polimerizados ambiente de vácuo.

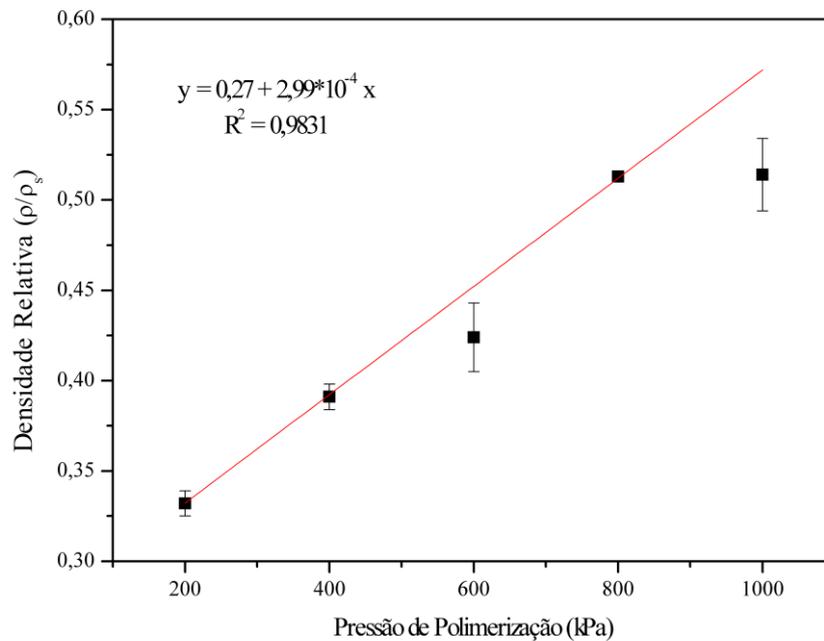


Figura 4.28: Ajuste linear para a relação entre pressão de polimerização e densidade relativa dos materiais cerâmicos derivados dos materiais polimerizados em ambiente de pressão elevada.

A espuma polimerizada em pressão ambiente não foi considerada na avaliação da influência direta da pressão durante a polimerização na densidade das espumas. Esta escolha foi realizada para que a análise ficasse restrita a amostras preparadas em condições exatamente iguais, com variação somente da pressão. Como discutido anteriormente, a espuma polimerizada em estufa pode não ter sido produzida nas mesmas condições que as demais.

Na Figura 4.29 observa-se o comportamento de perda de massa das cerâmicas celulares em função da pressão utilizada durante a cura das espumas poliméricas. Pode-se observar que em todas as pressões utilizadas a perda de massa situa-se em torno de 25% da massa inicial, valor muito próximo daquele já determinado por análise termogravimétrica. Pode-se dizer então que a perda de massa apresentada está relacionada à decomposição do polímero e não diretamente à pressão de cura.

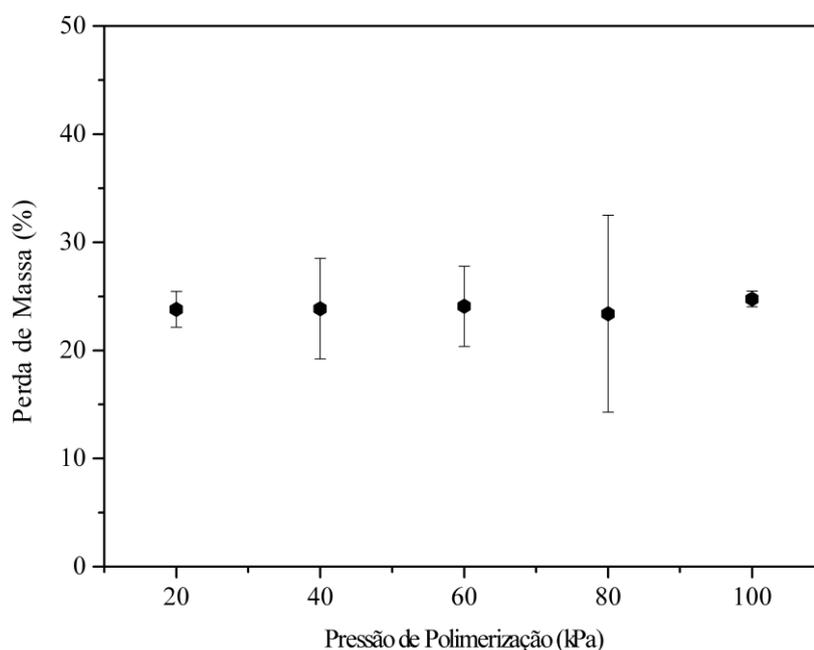


Figura 4.29: Variação da Massa em função da Pressão de polimerização

Embora a perda de massa média tenha sido similar para as amostras polimerizadas entre 20 e 100 kPa, observa-se uma pequena diferença quando se avalia a retração volumétrica apresentada. Os valores de retração do volume situaram-se entre 28 e 37%. A Figura 4.30 mostra o comportamento de retração volumétrica e também linear (comprimento, altura e largura) das amostras.

A retração volumétrica parece depender fortemente da espessura dos *struts* como se pode observar pela comparação entre o comportamento de retração volumétrica e os dados de espessura média dos *struts*, obtidos por μ CT (Figura 4.31).

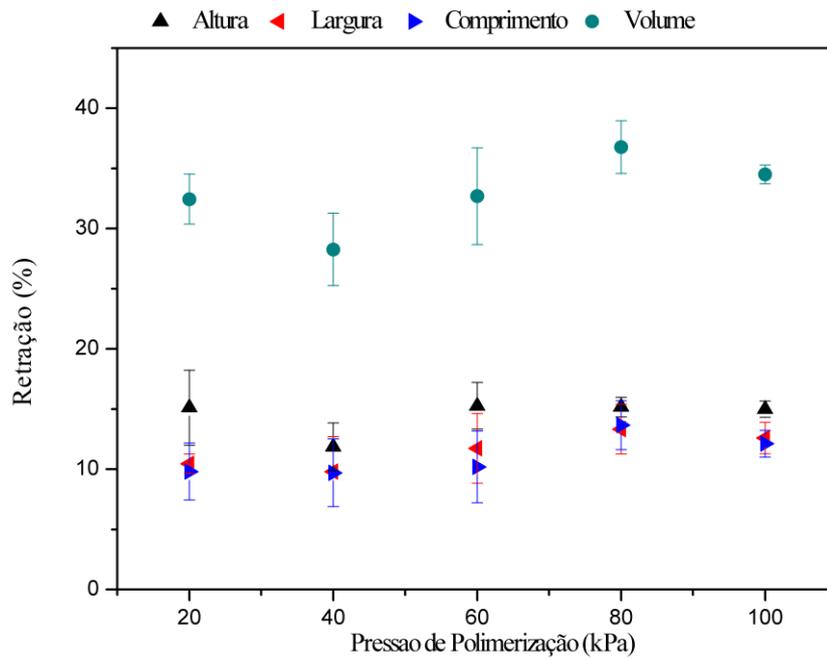


Figura 4.30: Retração Linear e Volumétrica total em função da pressão da câmara durante a polimerização do PMFS carregado com 30% vol. de SiO₂.

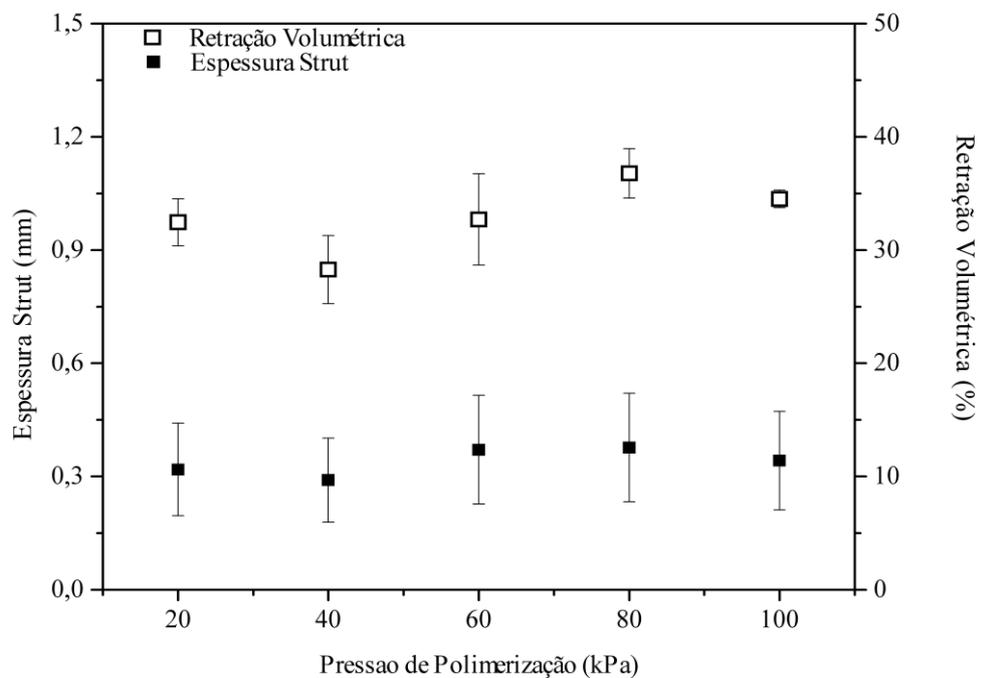


Figura 4.31: Dependência da retração volumétrica e espessura dos struts em relação à pressão de polimerização.

As amostras curadas em pressão elevada apresentaram macrotrincas (Figuras 4.8 a 4.11) que após a pirólise se transformaram em macrodefeitos e poderiam resultar em falsos valores tanto para as medidas de permeabilidade quanto de resistência mecânica. Portanto, somente as amostras curadas em pressão reduzida e pressão ambiente foram utilizadas para as medidas supracitadas, discutidas a seguir.

4.2 - Permeabilidade a Gás

A Figura 4.32 mostra os perfis de curvas típicas $\Delta P \times Q$ das cerâmicas celulares preparadas pela pirólise a 1550°C de espumas poliméricas obtidas em pressão ambiente e vácuo. Observa-se que a queda de pressão aumenta conforme se aumenta a pressão de polimerização das amostras. Foi verificado também que a tendência da relação entre a queda de pressão e a velocidade é parabólica. Isto indica que os feitos que predominam na passagem do fluxo pelas cerâmicas celulares obtidas neste trabalho dependem não somente do atrito entre o fluido e o corpo poroso como propõe a lei de Darcy, mas também de efeitos inerciais. Diversos trabalhos tem utilizado a abordagem que considera os termos iniciais e viscosos para a determinação da permeabilidade em cerâmicas porosas [78,98,99,100,101]. Observa-se que a equação de Forchheimer foi um bom ajuste para as curvas, evidenciado pelo excelente coeficiente de correlação R^2 (entre 0,997 e 0,999).

As constantes de permeabilidade K_1 e K_2 foram calculadas pelos ajustes mostrados nas curvas da Figura 4.32 de acordo com a equação de Forchheimer (Equação 3.7). Os valores das constantes K_1 e K_2 estão mostrados na Figura 4.33.

A permeabilidade é indiretamente dependente da pressão, mas diretamente dependente da morfologia das amostras. Estas, por sua vez, sofreram mudanças significativas pela alteração da pressão de polimerização. Esta análise permite, então, que os dados de permeabilidade possam ser qualitativamente comparados em função da pressão de polimerização.

O alto desvio padrão apresentado para a amostra polimerizada em pressão ambiente reflete a heterogeneidade da estrutura. Isto pode ocorrer pela ausência do

controle do volume de gás no ambiente, como descrito anteriormente. Este resultado reforça que o controle da pressão durante a polimerização permite controlar as propriedades finais dos materiais cerâmicos obtidos a partir do borbulhamento direto de polímeros organometálicos.

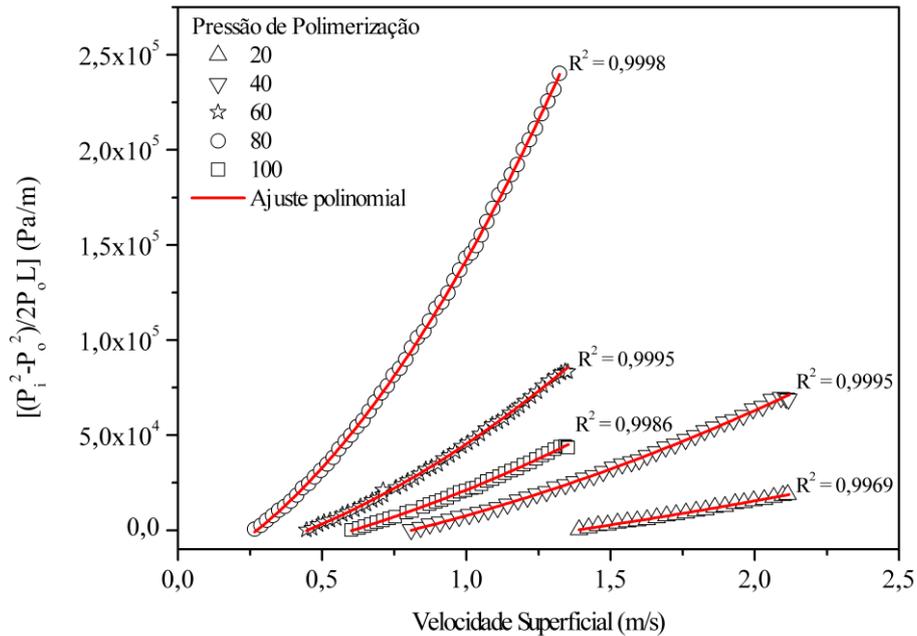


Figura 4.32: Curva típica de queda de pressão em função da velocidade superficial do fluido adquiridas em ensaios de permeabilidade para cerâmicas celulares derivadas de espumas poliméricas polimerizadas em vácuo. Unidade de pressão em kPa.

De maneira geral, nota-se que tanto a permeabilidade darciana (K_1) quanto a não-darciana (K_2) aumentam com o aumento da pressão de polimerização. Isto reflete a influência da pressão nas características microestruturais e morfológicas das células das cerâmicas celulares obtidas no presente trabalho o que, conseqüentemente, influencia a permeabilidade das espumas.

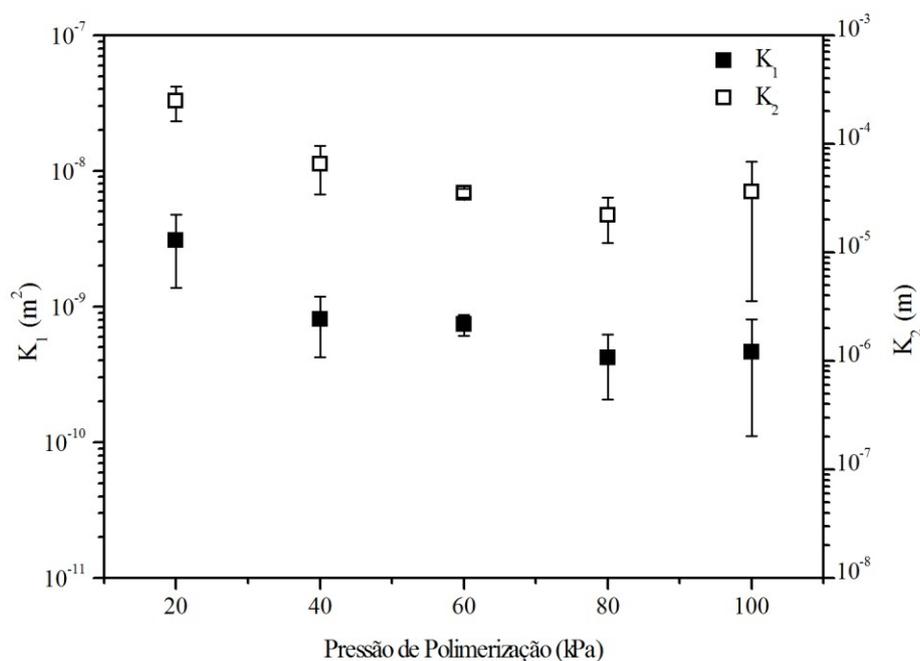


Figura 4.33: Variação das constantes de K_1 e K_2 de acordo com a pressão externa durante a polimerização.

Comparando-se o comportamento das constantes de permeabilidade em função da porosidade das amostras (Figura 4.34) com o comportamento em função do diâmetro das células (Figura 4.35), observa-se que os valores das constantes dependeram mais do tamanho das células do que da porosidade. De acordo com Philipse [76] o tamanho da célula, mais do que a porosidade, é determinante na permeabilidade de meios porosos e isto também foi observado neste trabalho. Isto ocorre porque uma diminuição no diâmetro médio das células implica em um maior número de células ao longo da área submetida ao escoamento o que promove uma maior resistência do corpo poroso ao escoamento do fluido[98].

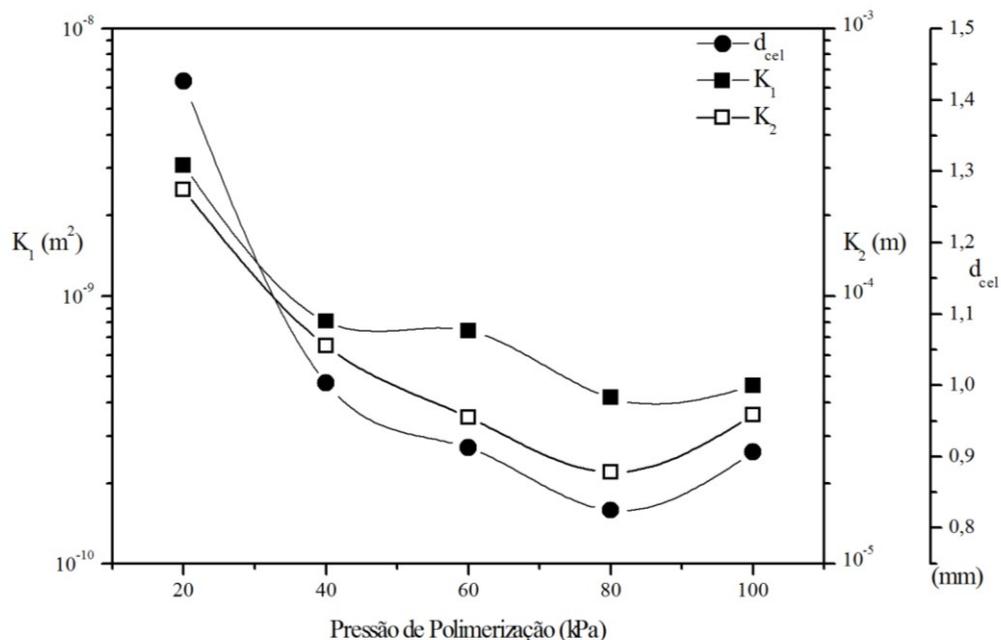


Figura 4.34: Variação das constantes de permeabilidade e do diâmetro das células das cerâmicas celulares em função da pressão de polimerização. K_1 = permeabilidade darciana, K_2 = permeabilidade não-darciana e d_{cel} = diâmetro médio das células obtido por μ CT.

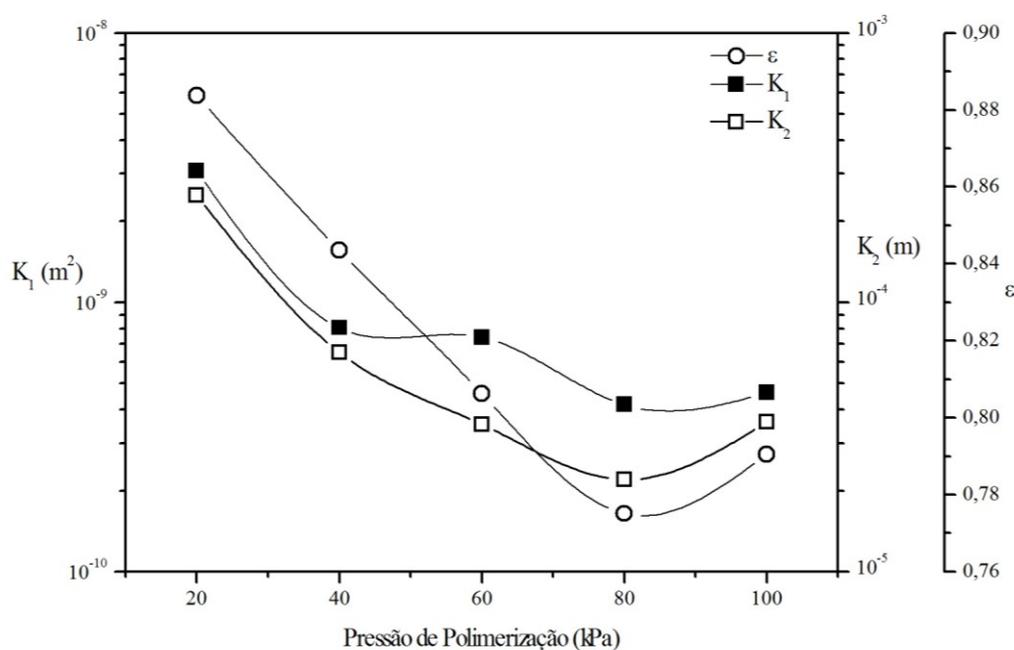


Figura 4.35: Variação das constantes de permeabilidade e da porosidade das cerâmicas celulares em função da pressão de polimerização. K_1 = permeabilidade darciana, K_2 = permeabilidade não-darciana e ϵ = porosidade.

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram a relação entre as constantes de permeabilidade e o diâmetro das células e porosidade, respectivamente.

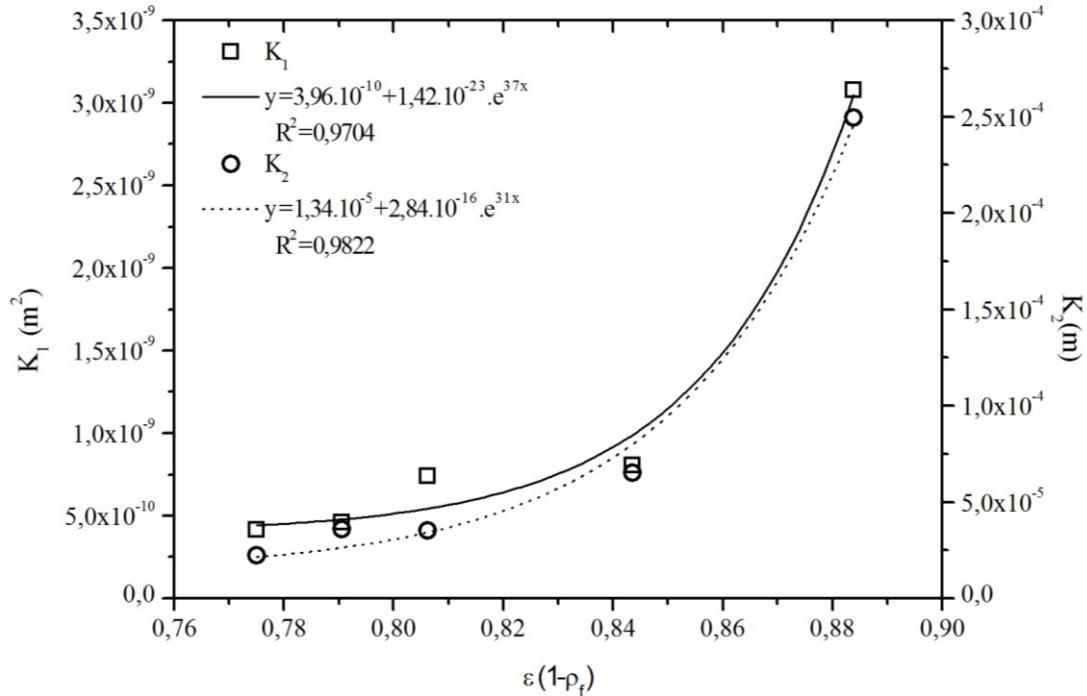


Figura 4.36: Variação das constantes de permeabilidade K_1 e K_2 em função da porosidade.

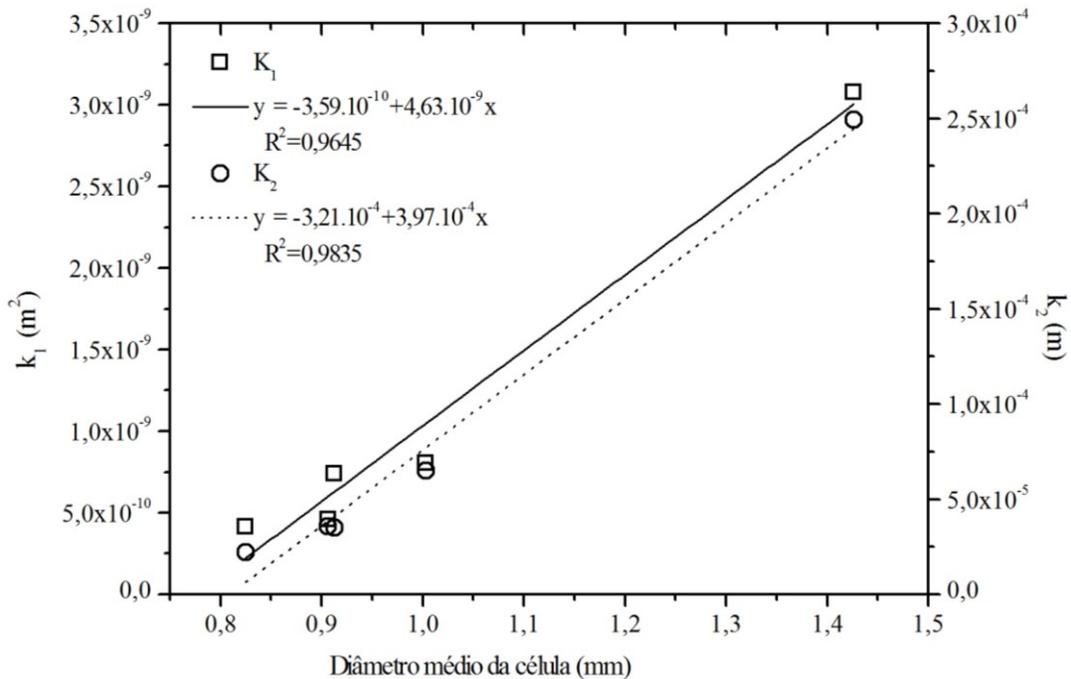


Figura 4.37: Variação das constantes de permeabilidade darciana e não-darciana, K_1 e K_2 , em função do diâmetro médio das células (valor para o diâmetro das células obtidos por μ CT).

De uma maneira geral, pode-se extrapolar a análise e dizer que a pressão durante a polimerização da espuma é determinante na permeabilidade das cerâmicas celulares obtidas. O valor de K_1 para a amostra polimerizada a pressão ambiente é

uma ordem de grandeza menor do que a amostra polymerizada a 20 kPa. Isto indica que, partindo-se dos mesmos materiais e composições, pode-se alterar significativamente a permeabilidade dos materiais variando-se a pressão durante a polymerização da espuma que dá origem à cerâmica.

Innocentini e colaboradores [98] correlacionaram dados de constantes de permeabilidade de vários trabalhos registrados na literatura e percebeu que as constantes estão relacionadas por uma relação exponencial que segue a equação:

$$K_2 = \exp(-1,71599 K_1^{-0,08093}) \quad 4.5$$

Esta correlação varia em função da metodologia utilizada para produção dos materiais porosos. As constantes de permeabilidade das cerâmicas celulares obtidas no presente trabalho seguiram a correlação proposta em [98] e estão entre a faixa de permeabilidade de cerâmicas celulares obtidas por gelcasting, filtros fibrosos ou granulares e as cerâmicas celulares obtidas pelo método de réplica e também de espumas metálicas, como se pode observar pela comparação dos dados obtidos no presente trabalho com dados da literatura reunidos em [102] e mostrada na Figura 4.38.

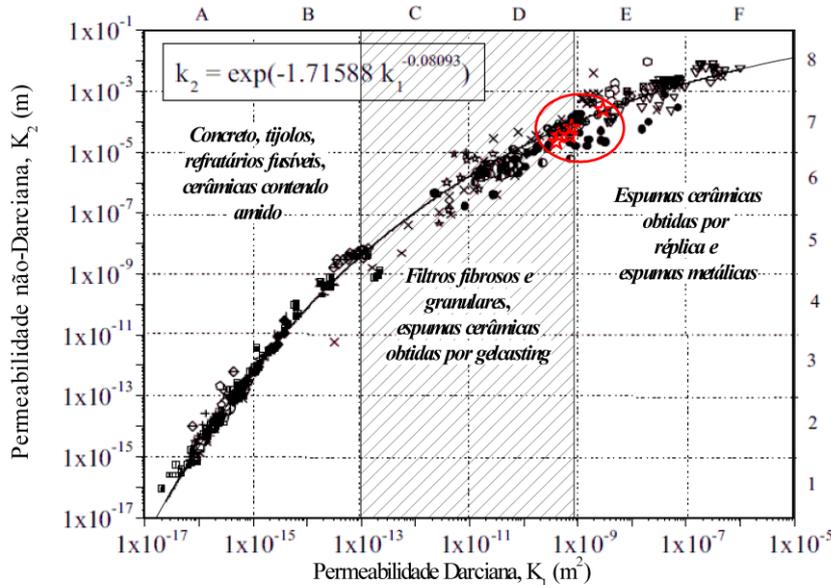


Figura 4.38: Comparação entre as constantes de permeabilidade K_1 e K_2 das cerâmicas celulares obtidas no presente trabalho com dados da literatura. Adaptado de [102]. Os pontos em vermelho representam a relação entre K_1 e K_2 obtida neste trabalho.

A decisão pelo uso de uma cerâmica celular em função das constantes de permeabilidade é realizada mediante a seleção da aplicação a qual se destina o material que deve levar em consideração a relação entre material, processamento e propriedade. Para citar um exemplo de aplicação, a faixa de constantes de permeabilidade obtidas para os materiais produzidos na presente tese permitem a aplicação destas espumas na filtração de aerossóis em alta temperatura. É necessário fazer uma correção dos valores das constantes de permeabilidade em função da temperatura e esta correção considera somente a variação na viscosidade e densidade do fluxo [102]. Os materiais obtidos na presente tese apresentaram, nas mesmas condições de temperatura e fluido, valores de constante de permeabilidade maiores que aqueles obtidos em trabalhos que utilizaram cerâmicas produzidas pelo borbulhamento direto de suspensões cerâmicas [103].

4.3 - Resistência Mecânica à Compressão.

Embora o desenvolvimento de cerâmicas celulares não tenha como principal alvo as aplicações estruturais, é importante conhecer o comportamento mecânico deste tipo de material.

A Figura 4.39 mostra curvas típicas σ versus ϵ para algumas das cerâmicas celulares obtidas neste trabalho.

Nota-se que as espumas apresentaram o comportamento mecânico típico esperado para materiais com este tipo de morfologia como mostrado anteriormente na Figura 2.13. As curvas são compostas inicialmente de uma região linear-elástica até o ponto da tensão máxima de compressão (σ_{cr}), seguida por um platô de deformação e então o início da região de densificação. Os ensaios foram interrompidos antes que a densificação fosse concluída. É importante acrescentar que os parâmetros do ensaio foram ajustados de maneira que o carregamento fosse suspenso quando a carga mínima atingisse cerca de 70% da carga máxima alcançada. Por isso algumas curvas não apresentaram o platô de deformação.

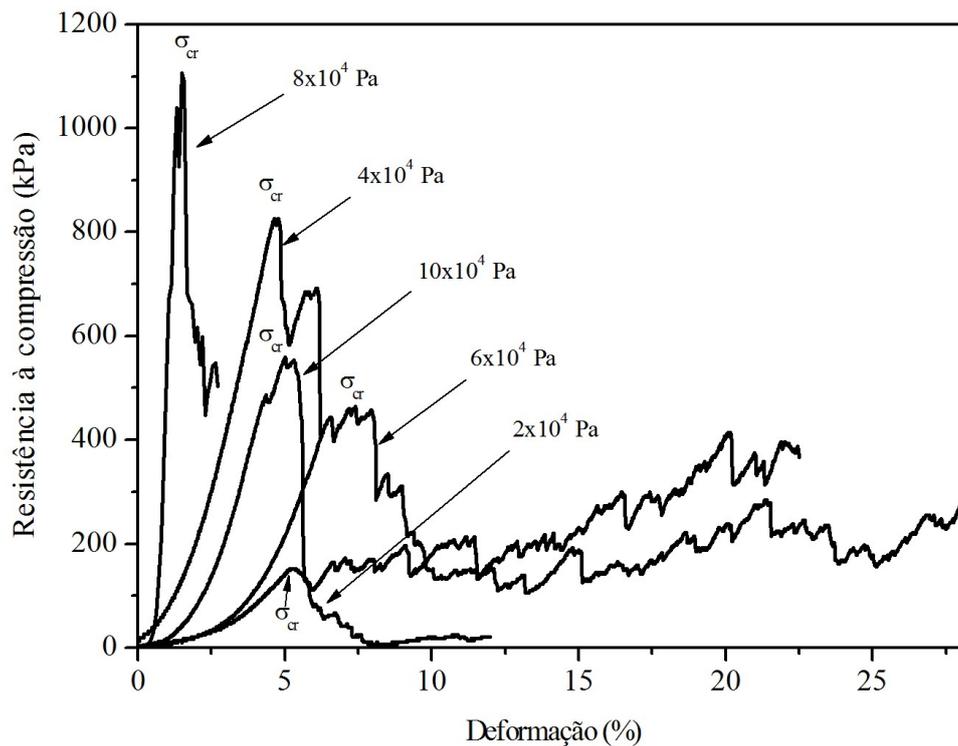


Figura 4.39: curvas típicas σ versus ϵ para as cerâmicas celulares obtidas a partir da polimerização de espumas poliméricas em diferentes pressões.

As cerâmicas celulares obtidas neste trabalho apresentaram uma ampla dispersão nos valores de resistência mecânica à compressão mostrando valores desde 65 kPa até 1712 kPa, dependendo da pressão utilizada para polimerização das espumas poliméricas. Os valores mínimo e máximo obtidos para as cerâmicas celulares estão mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores mínimo e máximo de Tensão de Compressão medidos para as cerâmicas celulares obtidas em diferentes pressões de polimerização.

Pressão de Polimerização (kPa)	Tensão de Compressão mínima (kPa)	Tensão de Compressão máxima (kPa)	Tensão de Compressão média (kPa)
20	64,83	213,25	152,08 ± 49,08
40	501,27	826,77	619,87 ± 91,87
60	204,55	914,86	408,17 ± 228,09
80	414,62	1712,11	903,81 ± 449,13
100	183,98	611,42	427,41 ± 139,09

Os dados de resistência foram analisados utilizando a estatística de Weibull (anexo A) a fim de se determinar a resistência característica e o módulo de Weibull. A Figura 4.40 mostra o conjunto de pontos gerado e as retas do ajuste linear utilizando o método dos mínimos quadrados e os valores de módulo de Weibull obtidos.

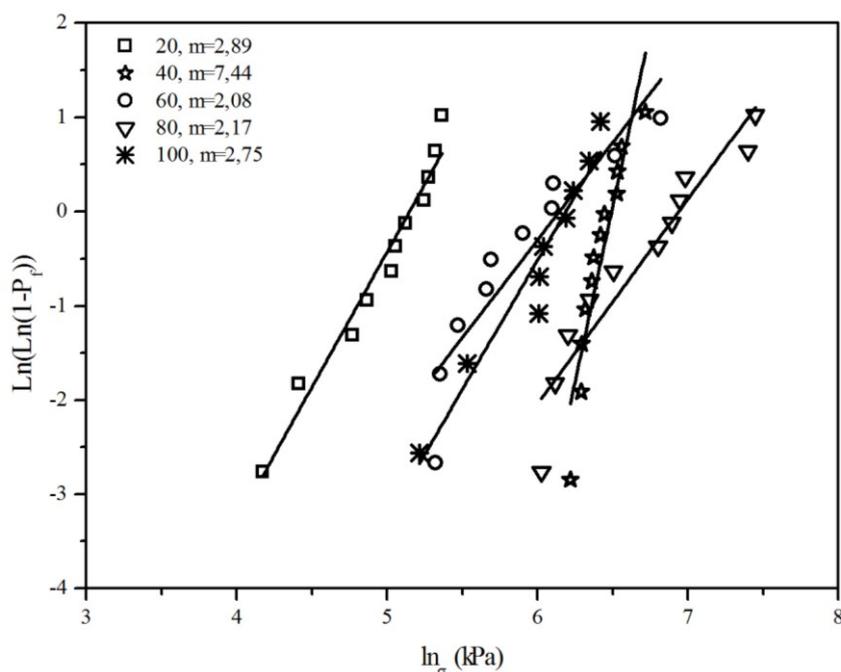


Figura 4.40: Curvas de ajuste da análise estatística de Weibull para as cerâmicas celulares derivadas de espumas poliméricas carregadas com 30% vol. de sílica polimerizada em diferentes pressões.

A análise estatística de Weibull foi utilizada neste trabalho no sentido de permitir a comparação entre as amostras e a resistência característica obtida (σ_0) e o módulo de Weibull (m) não representam os parâmetros verdadeiros de cada material devido ao reduzido número de amostras. Para isto, sugere-se a realização dos ensaios com um conjunto maior de amostras (mínimo de trinta para cada condição).

Os valores de módulo de Weibull encontrados variaram de 2,08 (60 kPa) a 7,44 (40 kPa). Isto sugere que a amostra polimerizada a 40 kPa, apesar de não apresentar o maior valor de resistência mecânica à compressão apresentou a menor dispersão dos resultados o que pode ser um indicativo de que as cerâmicas celulares obtidas nesta pressão apresentaram uma distribuição de defeitos mais uniforme. No entanto, mesmo com a dispersão apresentada, a amostra polimerizada a 80 kPa

apresenta os maiores valores de resistência característica calculados por meio da análise de Weibull. Uma vez que a amostra polimerizada a 80 kPa apresenta os maiores valores de densidade relativa e maior número de struts num dado volume (μCT), era esperado que esta apresentasse os maiores valores de resistência à compressão. A Tabela 4.6 abaixo mostra os valores de resistência característica calculada utilizando a análise estatística de Weibull.

Tabela 4.6: Valores de resistência mecânica à compressão característica (σ_0) para as cerâmicas celulares de acordo com a pressão externa durante a polimerização.

Pressão de Polimerização (kPa)	σ_0 (kPa)
20	172,20
40	659,31
60	466,13
80	1031,30
100	486,50

A resistência mecânica dos materiais é dependente de sua microestrutura. A observação da morfologia das espumas, obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrada na Figura 4.41, permite notar que todas as cerâmicas celulares apresentaram microtrincas ao longo da estrutura e da parede celular. A ocorrência destas microtrincas pode ser atribuída principalmente a duas hipóteses. A primeira delas é que as trincas tenham sido geradas por causa do acúmulo de tensões residuais causadas pela anisotropia de expansão térmica que ocorre durante as transformações polimórficas da sílica durante o resfriamento, como descrito em [85]. A outra hipótese é sugerida em [93], onde o trincamento em cerâmicas celulares a partir do polimetilfenilsiloxano pirolisadas em atmosfera oxidante é atribuído à evolução e liberação de CO_2 . Ambos os fenômenos podem ter sido responsáveis pela formação das trincas observadas nos materiais obtidos na presente tese.

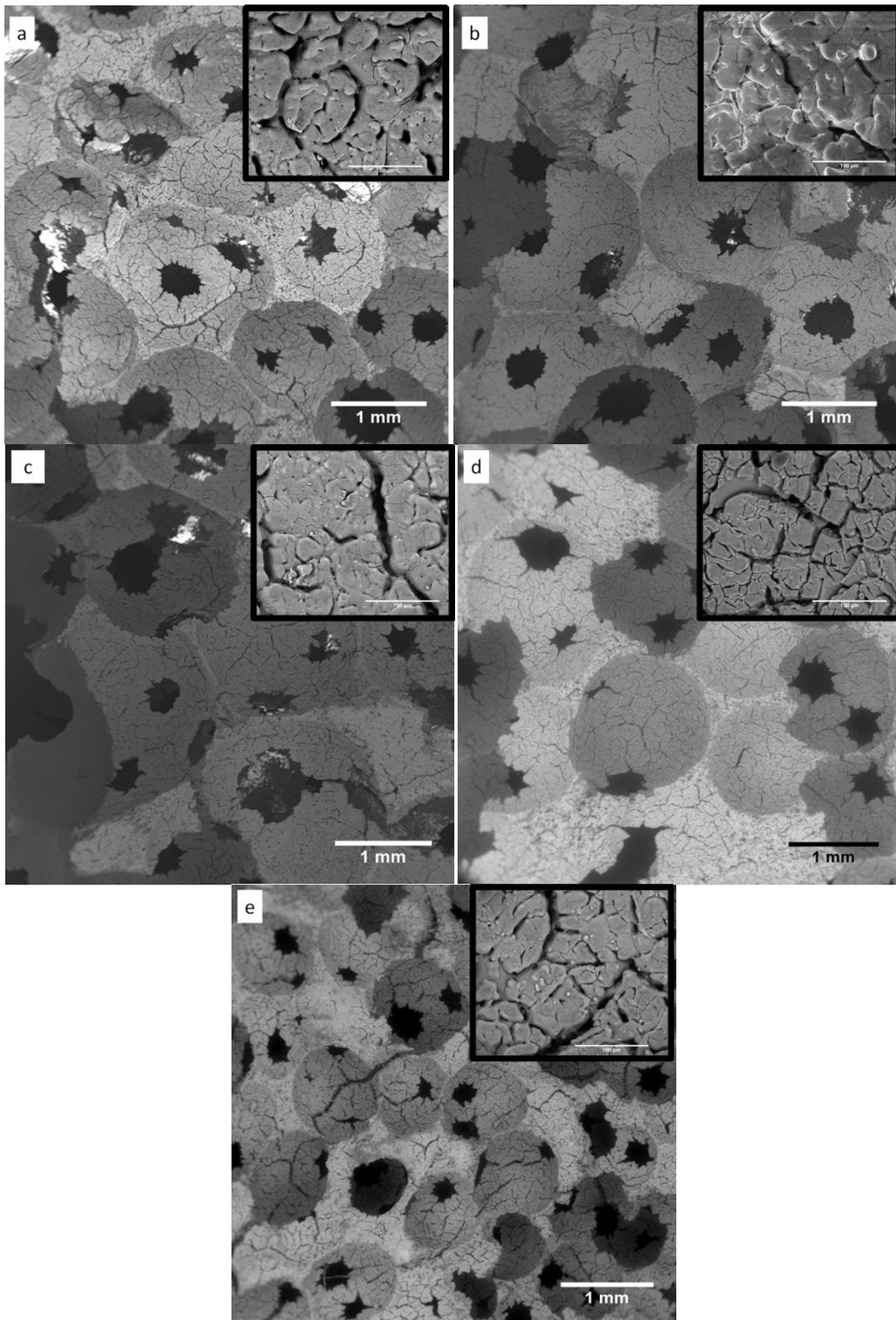


Figura 4.41: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia das cerâmicas celulares derivadas das espumas poliméricas polymerizadas em diferentes pressões. (a) 20 kPa; (b) 40 kPa; (c) 60 kPa; (d) 80 k Pa e (e) 100 kPa. No detalhe a morfologia da parede celular. Escala no detalhe = 100 μm .

Como discutido anteriormente, a pressão no interior da câmara influenciou diretamente a morfologia e as características físicas das cerâmicas celulares. O modelo proposto por Gibson e Ashby [29] sugere que a densidade relativa é a característica mais importante de um sólido celular e que muitas das propriedades dos materiais celulares dependem da densidade relativa que estes apresentam. Este modelo determina, por exemplo, que a resistência à compressão relativa e a densidade relativa se relacionam pela expressão:

$$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_{fs}} = C \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad 4.6$$

A Figura 4.42 apresenta os dados de resistência relativa em função da densidade relativa para as cerâmicas celulares no presente trabalho. As linhas representam os ajustes baseados na Equação 4.6, do modelo de Gibson-Ashby.

As espumas polimerizadas a 40 kPa e 80 kPa além de apresentarem os maiores valores de resistência à compressão também obedecem ao modelo de Gibson-Ashby, com o ajuste estabelecido para um expoente igual ao Equação 4.6 (1,5). Enquanto que, para as demais espumas, o ajuste ocorreu para um valor do expoente =1,9. O valor do expoente é derivado da análise micromecânica da deformação em dobramento dos *struts*, como mostrado na sessão 2.3 e, portanto depende da espessura, comprimento e densidade destes [29]. Além disso, defeitos microestruturais presentes nos *struts*, a proporção entre células abertas e fechadas e células não periódicas do material celular podem também explicar os desvios em relação ao modelo [104].

A resistência mecânica global das cerâmicas celulares no presente trabalho encontra-se na faixa de muitas espumas registradas na literatura que foram obtidas por técnicas que envolvem mais passos de processamento, como espumas a base de alumina-zircônia [75], cordierita [104], alumina [105] e sílica [106,107]. Apesar dos bons resultados obtidos, acredita-se que é possível promover uma melhora na resistência à compressão com ajustes no ciclo de sinterização ou uso de aditivos que permitam evitar ou reduzir o aparecimento das microtrincas. A Figura 4.43 mostra uma comparação entre a resistência à compressão relativa em função da densidade relativa das cerâmicas celulares no presente trabalho com dados da literatura

reunidos em trabalho publicado por Studart et al. [37]. Os pontos experimentais deste trabalho situados na Figura mostram todas as espumas submetidas aos ensaios de compressão (em torno de 10 pontos para cada pressão de polimerização). Percebe-se que as espumas desenvolvidas apresentam relação entre densidade relativa e resistência relativa na faixa de espumas com células abertas.

A produção da maioria das espumas cerâmicas disponíveis no mercado é um tanto dispendiosa, envolvendo em geral várias etapas para sua produção. Para citar alguns se pode citar a necessidade de vários passos de infiltração do gabarito polimérico ou biológico (réplica), longos tempos de secagem (gel-casting), preparo de lama seguido por borbulhamento e eliminação de ligante (borbulhamento direto de suspensões) e rigoroso controle na pirólise (camada de sacrifício), entre outros fatores. Os materiais obtidos no presente trabalho apresentaram uma grande vantagem em termos de menores passos de processamento e a obtenção de microestrutura reproduzível, controlada e com características físicas dentro da faixa dos materiais já disponíveis.

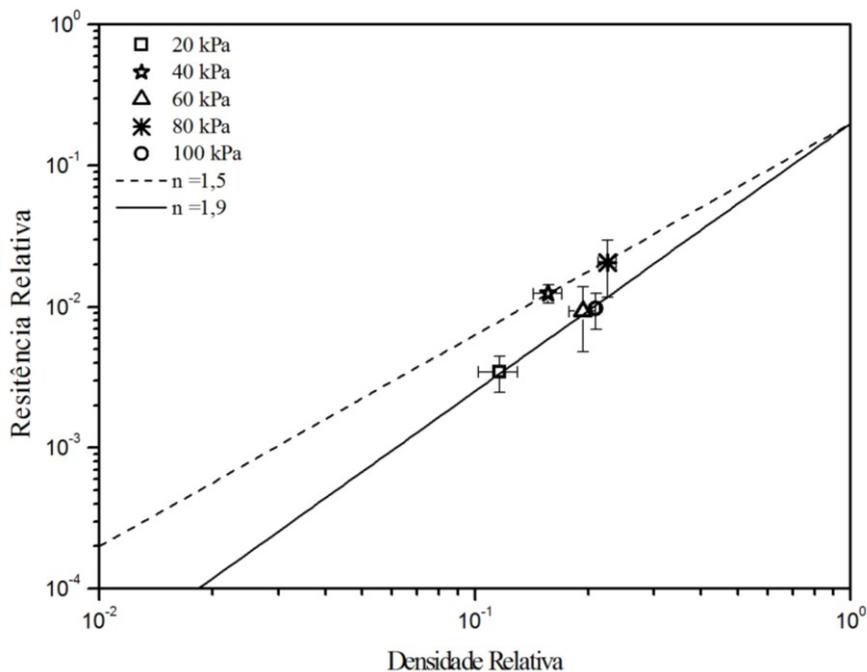


Figura 4.42: Resistência mecânica relativa em função da densidade relativa para as cerâmicas celulares obtidas. As linhas representam os ajustes com a equação proposta no modelo de Gibson-Ashby (linha pontilhada com $C=0,2$ e expoente=1,5 e linha contínua com $C=0,2$ e expoente=2). $\sigma_s = 50$ MPa.

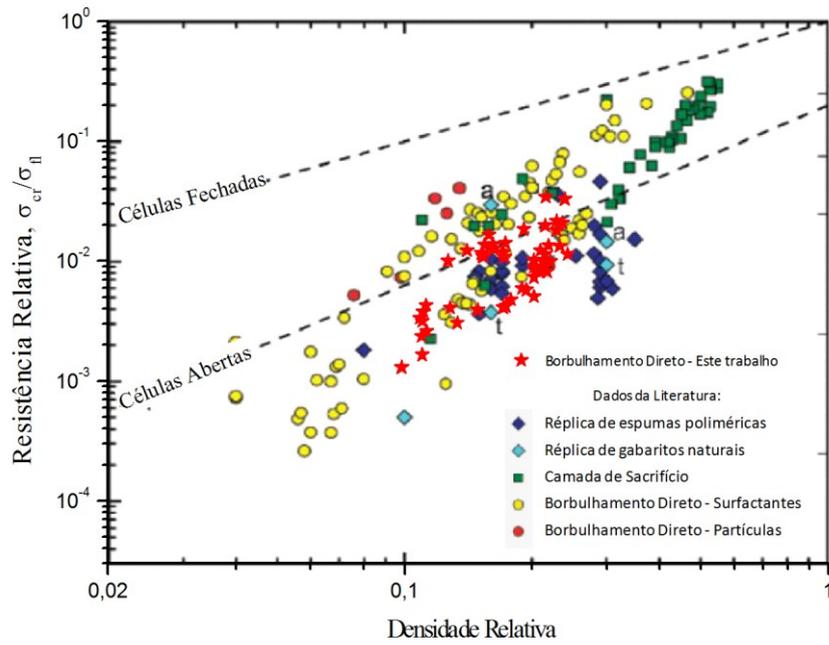


Figura 4.43: Comparação da resistência à compressão relativa em função da densidade relativa de cerâmicas celulares produzidas na literatura com as cerâmicas celulares no presente trabalho. As linhas pontilhadas representam o ajuste de Gibson-Ashby. Adaptado de [37].

4.4 - Processamento e Caracterização do Material Cerâmico obtido a partir do Polidimetilsiloxano – PDMS.

Nesta rota de processamento, o polímero utilizado como base para as cerâmicas macroporosas foi o polidimetilsiloxano – PDMS, que é um polímero da família dos polisiloxanos. O polidimetilsiloxano tem sua cadeia principal constituída de unidades repetidas de átomos de silício e oxigênio, possuindo ainda grupos metil laterais ligados aos átomos de silício da cadeia principal, como mostrado na Figura 4.44.

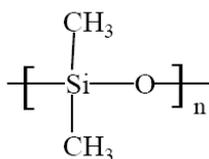


Figura 4.44: Representação da unidade de repetição do polidimetilsiloxano.

A análise do espectro de FT-IR do polidimetilsiloxano mostrou bandas de estiramento de ligações Si-C (698 cm^{-1}), Si-O-Si ($1135\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ e confirmada em 514 cm^{-1} e 460 cm^{-1}). A presença do grupo metil é confirmada pelo aparecimento de bandas de estiramento simétrico e assimétrico na região de $2962\text{-}2872 \text{ cm}^{-1}$, bem como banda de estiramento nas regiões $1264\text{-}1261 \text{ cm}^{-1}$ e ainda em 800 cm^{-1} . As atribuições das principais bandas observadas no espectro de infravermelho mostrado na Figura 4.45 estão resumidas na Tabela 4.7.

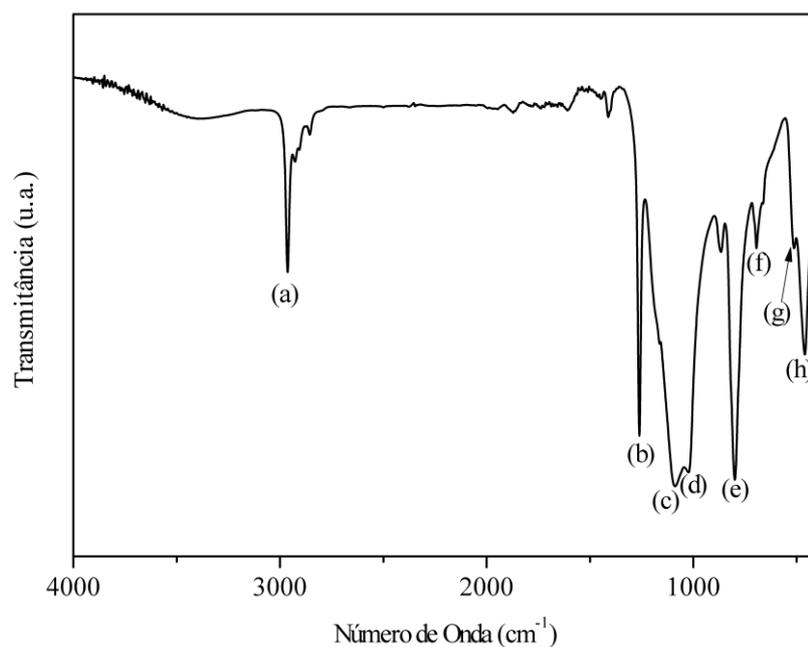


Figura 4.45: Espectro vibracional na região do infravermelho do polidimetilsiloxano como recebido.

Tabela 4.7: Atribuições das bandas mostradas no espectro vibracional na região do infravermelho do polidimetilsiloxano.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Identificação no espectro da Figura 4.45
2962-2872	ν (C-H), -CH ₃	a
1264	δ (C-H), δ (C-Si-O)	b
1135-1132	δ (C-H)	c
1087	ν (Si-O-Si)	d
800	δ (C-H), -CH ₃	e
698	ν (Si-C)	f
514	ν (O-Si-O)	g
460	ν (O-Si-O)	h

Onde: ν = estiramento; δ = dobramento no plano.

O acompanhamento da evolução da conversão do PDMS foi realizado por análise termogravimétrica, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, apresentadas e discutidas a seguir.

A Figura 4.46 mostra o perfil térmico do polidimetilsiloxano usado neste trabalho. O PDMS apresentou estabilidade térmica até cerca de 300°C que foi quando teve início a sua decomposição que se completou em 500°C. Dados da literatura registram que o polidimetilsiloxano sofre decomposição mediante a quebra das ligações Si-C dos grupos metil pertencentes aos grupos laterais, dando origem a siloxanos cíclicos de baixo peso molecular [25,108]. Estas moléculas cíclicas são formadas até que a estrutura linear residual seja pequena demais para que a formação de moléculas cíclicas ocorra. Após a decomposição a massa do resíduo equivale a 42% da massa do polímero. O baixo rendimento é devido provavelmente à intensa volatilização dos siloxanos cíclicos durante o aquecimento [25]. A curva de DTA (mostrada Figura 4.3) mostra um pico intenso em 380°C que pode ser atribuído à mudança drástica da estrutura molecular que resulta na decomposição do polímero. O pico em 545 °C pode ser atribuído à reorganização das ligações Si-O, promovendo a cristalização da microestrutura.

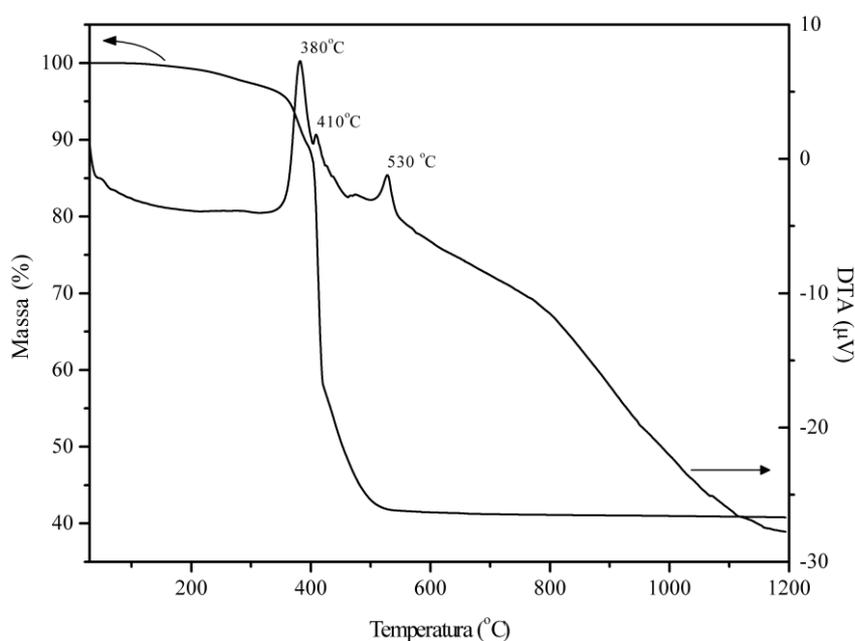


Figura 4.46: Curvas termogravimétrica do polidimetilsiloxano (TGA e DTA) obtida em atmosfera oxidante.

A análise de difração de raios X mostrou que o resíduo cerâmico obtido após a pirólise do PDMS é constituído por sílica cristalina. O tipo de polimorfo obtido (neste caso, quartzo ou cristobalita) depende da temperatura final da pirólise, como pode ser observado no difratograma de raios X mostrado na Figura 4.47.

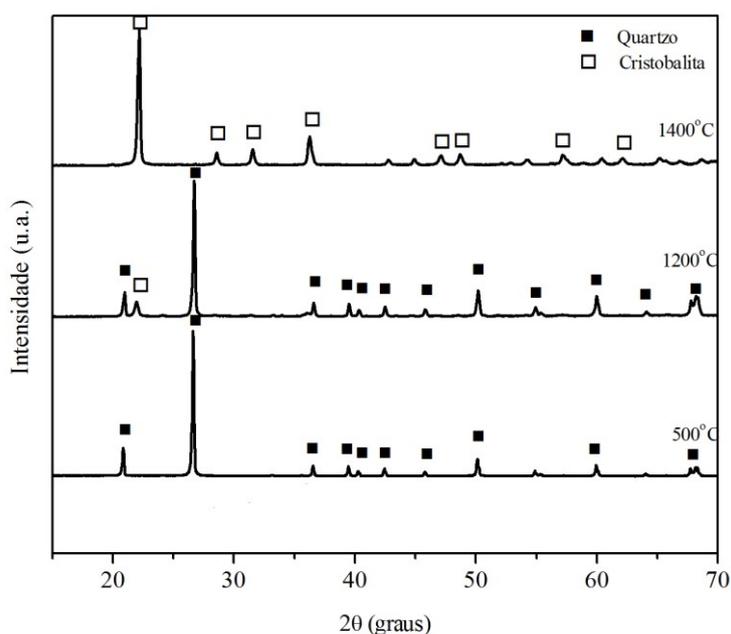


Figura 4.47: Difratograma de raios X do PDMS mostrando a evolução cristalina em função da temperatura.

Quando o PDMS foi pirolisado a 500°C, a fase cerâmica formada foi constituída de quartzo, comprovado pelo aparecimento dos seus principais picos característicos em 21, 27 e 50 graus 2θ, além de picos de menor intensidade característicos do quartzo. Com o aumento da temperatura de pirólise para 1200°C, percebe-se além da existência dos mesmos picos presentes a 500°C, o aparecimento de um pico, ainda de pequena intensidade em 22 graus 2θ. Observando o difratograma mostrado para o PDMS pirolisado a 1400°C, sugere-se que este pico em 22 graus 2θ já sinaliza o aparecimento da fase cristobalita, que se torna a fase predominante em 1400°C. O polidimetilsiloxano é um polímero cuja cadeia principal é formada por unidades de silício e oxigênio e por grupos orgânicos ligados a cadeia principal pelos átomos de silício. Da mesma maneira que o polimetilfenilsiloxano, a sílica é formada pela conversão térmica da estrutura polimérica em material

cerâmico. A cristobalita é uma fase estável da sílica em temperaturas maiores que 1470°C, mas pode cristalizar e apresentar-se como fase metaestável em temperaturas menores [109], o que possivelmente ocorreu neste trabalho.

4.4.1 - Efeito da adição de cargas e temperatura de sinterização na microestrutura dos materiais cerâmicos derivados do polidimetilsiloxano

Dados de difratometria de raios X mostrados na Figura 4.48 permitem observar que não ocorreu reação entre a sílica gerada na decomposição do PDMS com as cargas até 1300°C, atuando as cargas então como cargas inertes até esta temperatura. Em 1400°C o espectro gerado pela difratometria mostra que houve intensa reação entre as cargas e a sílica, constatado não só pela presença de novas fases como também pela ausência dos picos característicos da alumina e da ítria, presentes até 1300°C.

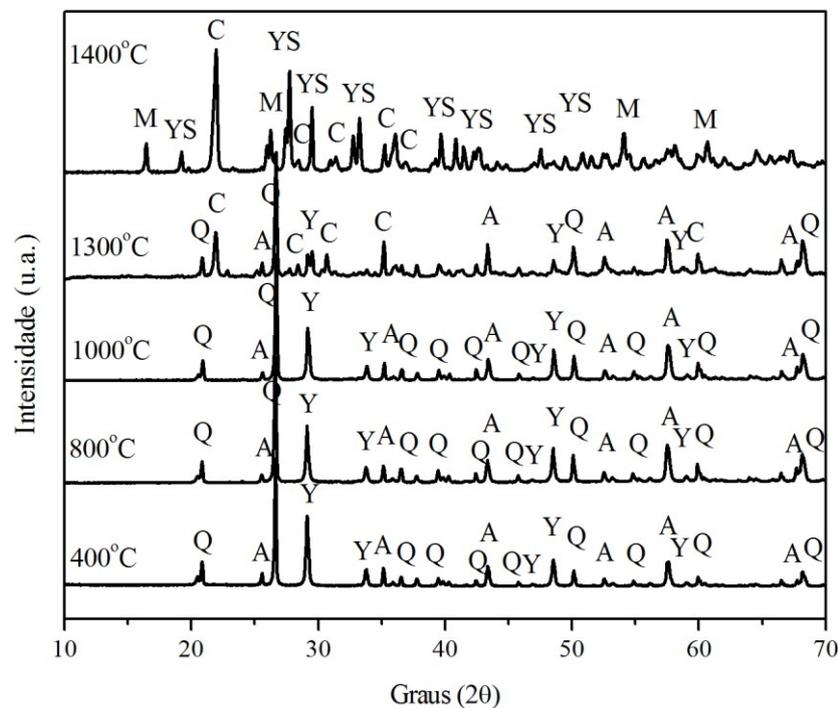
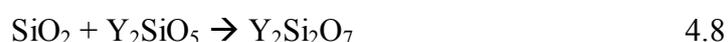


Figura 4.48: Difratoograma de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas durante a sinterização do PDMS carregado com 30% em massa das cargas alumina e ítria. (Q = quartzo; C = cristobalita; A = alumina; Y = ítria; YS = silicato de ítria e M = mulita).

De acordo com o difratograma, a sílica reagiu tanto com a ítria quanto com a alumina dando origem a silicato de ítrio e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Segundo Aparicio [110], sílica e ítria reagem formando Y_2SiO_5 segundo a Equação 4.7. Um excesso de sílica pode dar origem ainda a outro tipo de silicato de ítrio, o $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ conforme mostra a Equação 4.8. O pico de maior intensidade observado no difratograma da amostra sinterizada a 1400°C nos permite concluir que ocorreu a reação entre sílica e o Y_2SiO_5 , gerando $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, em virtude do pico de maior intensidade do silicato de ítrio ser o pico correspondente a uma difração em 28 graus 2θ , característico de da fase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.



Grande parte dos materiais cerâmicos macroporosos que têm sido fabricados utilizando alumina e sílica como cargas durante a pirólise de polímeros organometálicos são realizados em atmosfera inerte objetivando a obtenção de carbetos de silício. Neste caso as cargas atuam somente como aditivos de sinterização [111,112,113] ignorando-se as excelentes possibilidades de materiais gerados quando a pirólise é realizada em atmosfera oxidante. Como descrito anteriormente, a pirólise do polidimetilsiloxano carregado com sílica e ítria em atmosfera oxidante permitiu a obtenção simultânea de silicato de ítrio e de mulita. Ambos os materiais possuem um baixo coeficiente de expansão térmica [110,24] e um material macroporoso com ambas as fases geradas *in situ* pode ampliar ainda mais as aplicações destes tipos de materiais. Além disso, no presente trabalho obtiveram-se materiais com morfologia bastante interessante que não são encontradas na literatura para materiais cerâmicos macroporosos derivados de polímeros e obtidos em atmosfera oxidante. A morfologia obtida nestas condições será descrita a seguir.

A Figura 4.49 mostra a micrografia do material cerâmico obtido a partir do PDMS carregado com 30% em massa de Al_2O_3 e Y_2O_3 . A espuma apresenta morfologia bastante porosa e heterogênea. Na região analisada, pode-se observar a ocorrência de poros que variam de $10 \mu\text{m}$ a $1,3 \text{ mm}$. Nota-se também tanto a presença de porosidade aberta interconectada, quanto fechada.

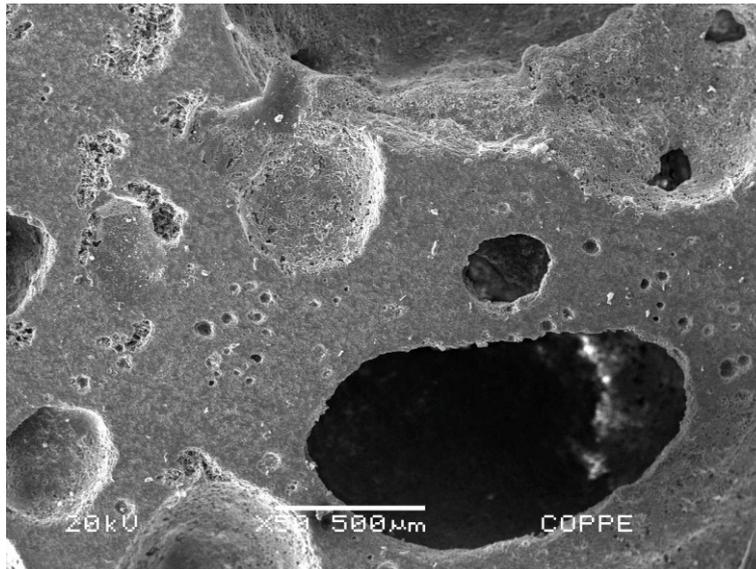


Figura 4.49: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C.

Os materiais constituídos majoritariamente de sílica apresentaram uma morfologia de poros bastante peculiar, como se pode observar nas Figuras 4.50 a 4.53. Observando-se a morfologia interna dos poros (Figura 4.51), percebe-se que estes são constituídos de grãos alongados. Grãos alongados costumam ser obtidos durante sinterização em presença de fase líquida por mecanismos de solução-precipitação [114]. Dados da literatura apontam a formação de *whiskers* de mulita a partir de caolinita em atmosferas oxidantes [115,116] e grãos semelhantes aos obtidos no presente trabalho são atribuídos a mulita do tipo III, gerados pela dissolução de alumina na fase líquida formada no sistema alumina-silica com a estequiometria sendo controlada pela viscosidade da fase líquida como mostrado por Lee et al. [115].

A imagem mostrada na Figura 4.53, obtida no modo de elétrons retroespalhados permite observar que a microestrutura possui uma fase secundária onde os grãos alongados estão submersos. Esta fase pode ser a responsável pela união das partículas na microestrutura.

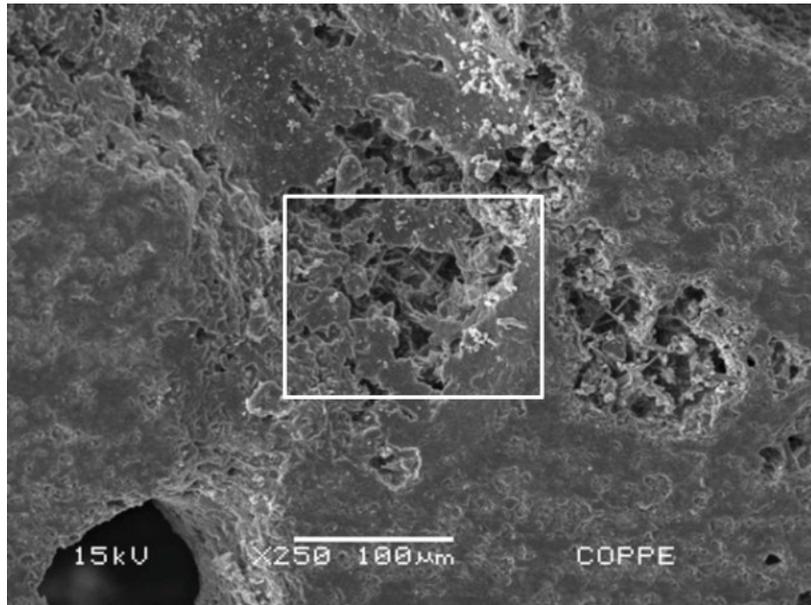


Figura 4.50: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400 °C.

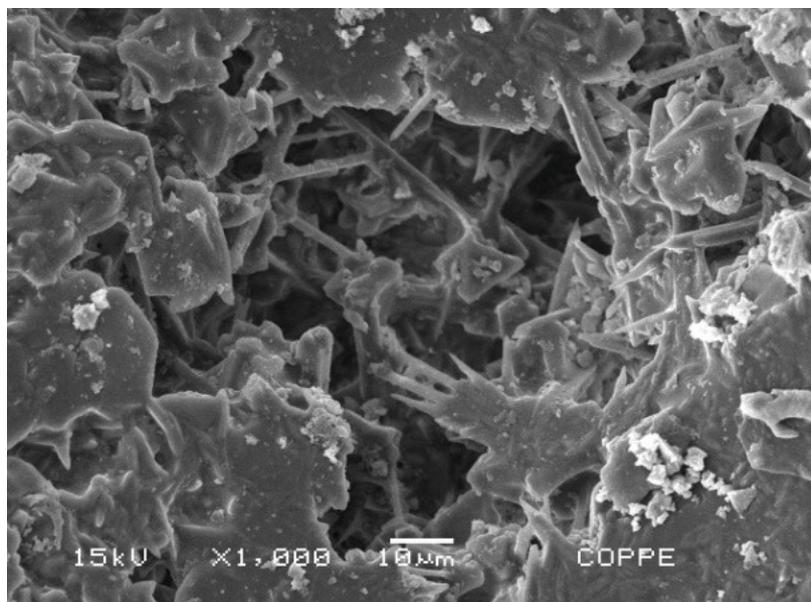


Figura 4.51: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400 °C. Aumento de 1000 vezes na região destacada com um retângulo na Figura 4.50.

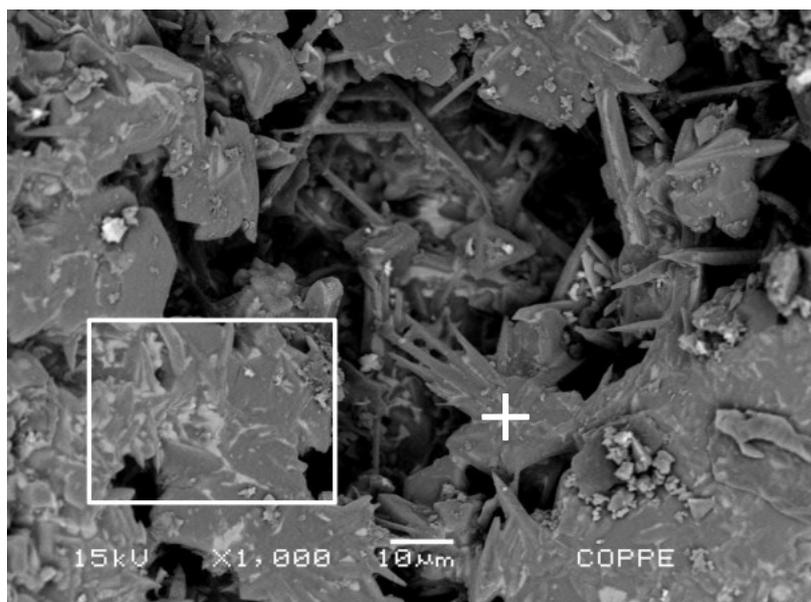


Figura 4.52: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C. Imagem obtida em modo de elétrons retroespalhados A cruz indica a região selecionada para análise por EDS.

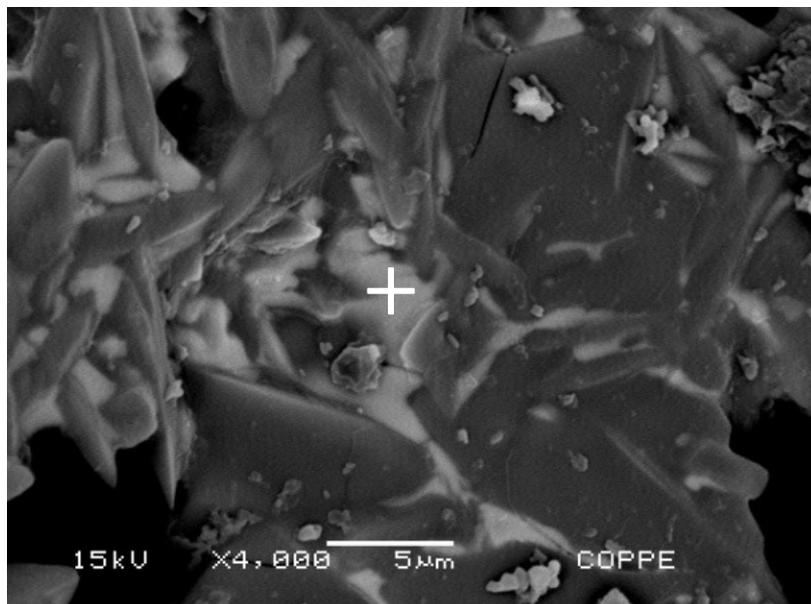


Figura 4.53: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico macroporoso obtido a partir da decomposição do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria na proporção de 3:2, sinterizado a 1400°C. Aumento de 3000 vezes na região destacada com um retângulo mostrada na Figura 4.52. A cruz indica a região selecionada para análise por EDS.

A Figura 4.54 mostra o espectro de EDS da região marcada com uma cruz na Figura 4.52. O espectro mostra a presença de fases constituídas por silício, alumínio e oxigênio. O ouro detectado corresponde ao recobrimento realizado na amostra durante o preparo para a análise.

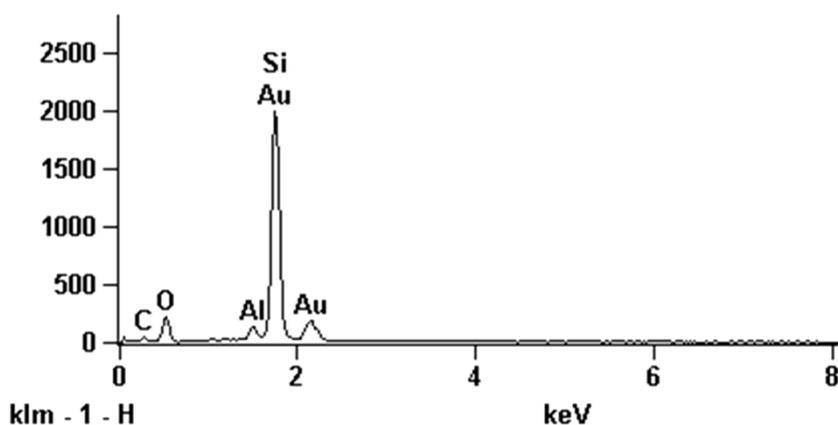


Figura 4.54: Espectro de energia dispersiva por raios X da região indicada pela cruz na Figura 4.52

Correlacionando as informações obtidas pela análise do espectro de EDS com a difratometria de raios X discutida anteriormente, pode-se estabelecer que os grãos que foram formados correspondem à fase mulita, gerada durante a reação da sílica derivada do PDMS com a alumina adicionada como aditivo.

O espectro de EDS (Figura 4.55) da parte mais clara mostrada na micrografia da Figura 4.53 mostra a presença dos elementos silício, alumínio, ítrio e oxigênio. Isto poderia sugerir uma fase formada por estes elementos. O difratograma da amostra sinterizada a 1400°C (Figura 4.48) não apresentou fases características de composições contendo ítrio e alumínio simultaneamente. Supõe-se então que a fase presente na área selecionada e analisada por EDS seja o silicato de ítrio formado de acordo com as equações 4.7 e 4.8 e que a presença do elemento alumínio no espectro de EDS seja devido à resolução da medida.

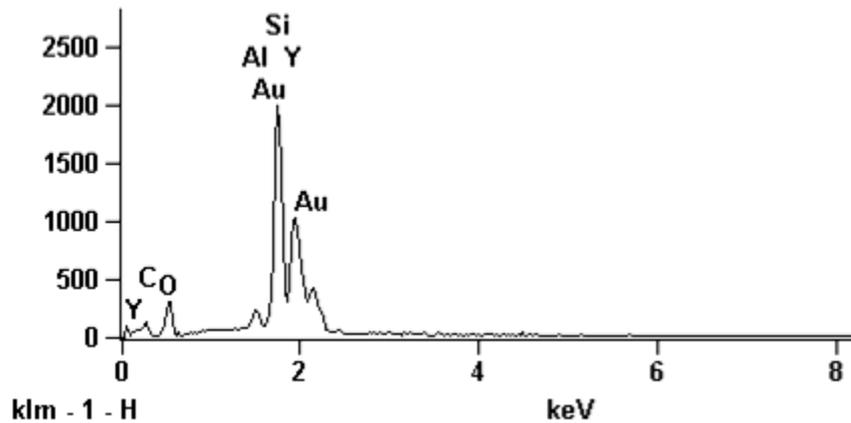


Figura 4.55: Espectro de energia dispersiva por raios X da região indicada pela cruz na Figura 4.53

A microestrutura da fração sólida do material celular é fortemente dependente da temperatura, como mostrado na Figura 4.56. Inicialmente, a 300°C, tem-se as partículas de carga dispersas ao longo da matriz polimérica. A 500°C a microestrutura já é constituída por material cerâmico com partículas heterogêneas resultantes da decomposição do polímero e pelas partículas das cargas adicionadas. A partir de 800°C as partículas estão mais próximas já indicando início de densificação que se torna evidente a 1200°C e finalmente a 1400°C já não se percebe a presença de partículas mas sim de grãos, indicativos de sinterização.

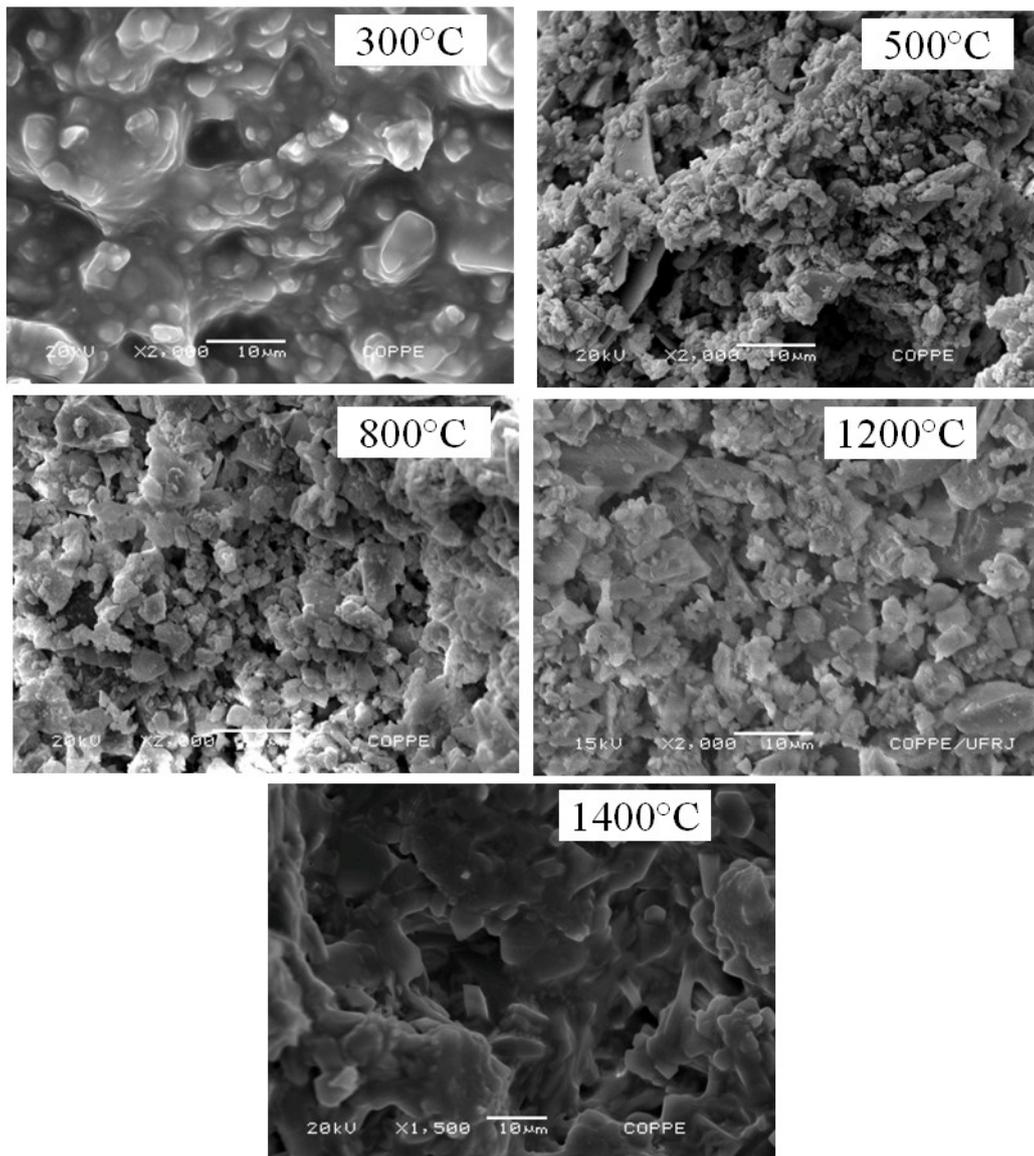


Figura 4.56: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a evolução microestrutural da fração sólida da cerâmica celular obtida a partir da decomposição térmica do PDMS carregado com 30% em massa de alumina e ítria.

A morfologia obtida pode conferir a estes materiais uma elevada área superficial tornando estes materiais promissores para aplicações no ramo de catálise [117,118]. Como a fase cristalina presente no material cerâmico derivado da pirólise do PDMS é a mesma obtida na pirólise do PMFS, supõe-se que a formação da fase líquida no sistema alumina-sílica evitou a formação das microtrincas observadas para o PMFS. Acredita-se que o uso dos aditivos alumina e ítria, nas mesmas proporções adicionadas ao polidimetilsiloxano, possam gerar o mesmo sistema, evitando o aparecimento das microtrincas e ainda promovendo uma melhora nas

propriedades mecânicas dos materiais obtidos a partir do PDMS, ampliando o seu campo de aplicação.

Os materiais cerâmicos obtidos a partir da decomposição do polidimetilsiloxano carregado com 30% em volume de partículas de alumina e ítria apresentaram uma morfologia que sugere um conjunto de propriedades mecânicas possivelmente melhores que o polimetilfenilsiloxano carregado com sílica. Como continuidade desta pesquisa sugere-se a investigação destas propriedades.

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas cerâmicas macroporosas a partir da conversão térmica de polímeros organometálicos. A partir dos resultados analisados conclui-se que:

- Materiais cerâmicos porosos foram preparados com sucesso a partir do borbulhamento direto do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de sílica. Diferentes morfologias foram alcançadas mediante a variação da pressão externa durante a cura da mistura tornando a variação deste parâmetro uma maneira simples e eficaz de se modificar os parâmetros morfométricos dos materiais cerâmicos obtidos;
- Após a pirólise completa e subsequente sinterização, o material constituído pela mistura do polimetilfenilsiloxano e 30% em volume de sílica resultou em material cristalino constituído de sílica tetragonal (cristobalita);
- Os materiais cerâmicos apresentaram estrutura celular reticulada quando a cura foi realizada em vácuo e a pressão ambiente. Quando a mistura foi curada em pressão elevada a estrutura resultante chegou a quase completamente fechada;
- A porosidade variou de cerca de 90% para as amostras polimerizadas no menor valor de pressão investigado (20 kPa) para cerca de 50% para as amostras polimerizadas no maior valor de pressão investigado (1000 kPa);
- As cerâmicas celulares obtidas pela pirólise e sinterização do polimetilfenilsiloxano curado em pressão reduzida apresentaram uma média de densidade relativa de 11% quando curadas em 20 kPa chegando a 23% quando curadas em 80 kPa; Materiais porosos não celulares foram obtidos em pressões entre 200 e 1000 kPa com densidade relativa variando entre 33 e 50%;
- A queda de pressão em função da velocidade superficial do fluido no ensaio de permeabilidade das espumas cerâmicas obtidas a partir do polimetilfenilsiloxano apresentou uma relação quadrática. As constantes de permeabilidade calculadas utilizando a abordagem de Forchheimer foram dependentes da morfologia dos materiais cerâmicos. A permeabilidade darciana calculada situou-se entre $4,17 \times 10^{-10}$ e $3,1 \times 10^{-9}$ e a permeabilidade não-darciana situou-se entre $4,6 \times 10^{-5}$ e $2,2 \times 10^{-4}$;

- Os valores de resistência mecânica dependeram fortemente da densidade relativa, que sofreu influência direta da pressão externa durante a cura;
- A resistência mecânica média das espumas cerâmicas derivadas do polimetilfenilsiloxano carregado com 30% em volume de sílica variou de 213,25 kPa quando a amostra foi polimerizada a 20 kPa para 1712,11 kPa quando a amostra foi polimerizada a 80 kPa;
- Cerâmicas porosas foram produzidas pela pirólise completa do polidimetilsiloxano carregado com 30% em volume de partículas de alumina e ítria.
- A temperatura influenciou fortemente as fases obtidas a partir da decomposição térmica do polidimetilsiloxano carregado com alumina e ítria. Até 1300°C alumina e ítria atuaram como cargas inertes. Cristobalita, mulita e silicato de ítrio foram as fases cristalinas presentes após a sinterização em 1400°C;
- A morfologia da cerâmica obtida a partir do polidimetilsiloxano carregado com alumina e ítria e sinterizado a 1400°C não apresentou trincas e foi constituída de grãos alongados de mulita indicando que a sinterização ocorreu em presença de fase líquida.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Os resultados obtidos na presente tese indicam algumas possibilidades para a continuidade do trabalho. Sendo assim, sugere-se:

- Investigação do uso de alumina e ítria como cargas na sinterização de cerâmicas celulares produzidas pelo borbulhamento direto do polimetilfenilsiloxano.
- A infiltração das cerâmicas celulares com materiais metálicos a fim de se obter estruturas metálicas de baixa densidade.
- Investigação das cerâmicas celulares aqui obtidas como suportes de catalisadores e filtros para filtração de metais em altas temperaturas. Dentro deste aspecto, sugere-se também o estudo da possibilidade de se efetuar o recobrimento das cerâmicas celulares com diferentes óxidos e/ou metais ampliando o campo de aplicação.
- Avaliação das propriedades mecânicas do material cerâmico macroporoso obtido a partir do polidimetilsiloxano.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COLOMBO, P. **Phil. Trans. R. Soc.**, v. A 364, p. 109-124, 2006.
2. GREIL, P. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, p. 339-348, 2000.
3. ZESCHKY, J. et al. Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity. **Acta Materialia**, v. 53, p. 927-937, 2005.
4. KUMAR, B. V. M.; KIM, Y.-W. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, p. 1-15, 2010.
5. COLOMBO, P.; DEGISCHER, H. P. Highly porous metals and ceramics. **Materials Science and Technology**, v. 26 No 10, p. 145-1157, 2010.
6. SHINDO, A. [S.I.]: [s.n.], 1961. apud in Chawla, K. K., *Composite Materials, Science and Engineering*, Springer-Verlag, Nova York, 1987.
7. TORREY, J. D. et al. Composite Polymer Derived Ceramic System for Oxidizing Environments. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 4617-4622, 2006.
8. ACCHAR, A.; WOLFF, D. M. B. Ceramic Composites Derived from Poly(phenylsilsesquioxane)/Al₂O₃/Nb. **Materials Science and Engineering A**, v. 396, p. 251-254, 2005.
9. MOROZUMI, H. et al. Preparation of High Strength Ceramic Fibre Reinforced Silicon Nitride Composites by a Pre ceramic Polymer Impregnation Method. **Ceramic International**, v. 23, p. 179-184, 1997.
10. HIRATA, Y.; HAYATA, K.; MAEDA, T. Preparation of Silicon-Titanium-Carbon-Oxygen Fibre/Mullite Filler/Polytitanocarbosilane Laminates by Polymer Impregnation and Pyrolysis Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87[6], p. 996-1001, 2004.
11. GUDAPATI, V. M.; VEEDU, V. P.; GHASEMI-NEJHAD, M. N. Polymer Precursor Pyrolysis for Flexural Property Evaluation of Continuous Fiber Ceramic Nanocomposites with Nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 3230-3240, 2006.
12. TORREY, J. D.; BORDIA, R. K. Phase and microstructural evolution in polymer-

- derived composite systems and coatings. **Journal of Materials Research**, v. 22 [7], 2007.
13. COLOMBO, P. et al. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, n. 7, p. 1805-1837, 2010.
 14. SOKOLOV, S.; BELL, D.; STEIN, A. Preparation and Characterization of Macroporous α -Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86[9], p. 1481-1486, 2003.
 15. PRABHKARAN, K. E. A. A Novel Process for Low-Density Alumina Foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88[9], p. 2600-2603, 2005.
 16. ADLER, J. Ceramic Diesel Particulate Filters. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 2 [6], p. 429–439, 2005.
 17. CIFTJA, A.; ENGH, T. A.; TANGSTAD, M. A Model of Foam Filters. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 41B, p. 146-150, February 2010.
 18. ROCHA, R. M. . E. A. Obtenção de Substratos Cerâmicos no Sistema Si-AL-O-N-C Empregando Poli(siloxanos)s e Carga de Si e Al₂O₃. **Cerâmica**, v. 51, p. 42-51, 2005.
 19. SATO, K. . E. A. Fabrication and Pressure Testing of a Gas-Turbine Component Manufactured by a Pre-ceramic-Polymer-Impregnation Method. **Composites Science and Technology**, v. 59, p. 853-859, 1999.
 20. HAUGEN, H. et al. Ceramic TiO₂-foams: characterisation of a potential scaffold. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 661-668, 2004.
 21. GREIL, P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers, v. 78[4], p. 835, 1995.
 22. SNEDDON, L. G. Design, Synthesis and Applications of chemical Precursor to Advanced Ceramic Materials in Nanostructured Forms. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 91-97, 2005.
 23. MORI, Y.; SUGAHARA, Y. Pyrolytic Organic-to-Inorganic Conversion of Precursors into AlN - A Review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114[6], p. 461-472, 2006.

24. BERNARDO, E. Novel Mullite Synthesis Based on Alumina Nanoparticles and a Preceramic Polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89[5], p. 1577-1583, 2006.
25. SCHIAVON, M. A. et al. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 92-100, 2002.
26. RIEDEL, R. Silicon Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis, Properties and Applications - A Review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114[6], p. 425-444, 2006.
27. COLOMBO, P.; MODESTI, M. Silicon Oxycarbide Ceramics Foams from a Preceramic Polymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82[3], p. 573-578, 1999.
28. LUYTEN, J. et al. Different methods to synthesize ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 829-832, 2009.
29. GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. **Cellular Solids: Structure and Properties**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.
30. TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts. **Trans IChemE**, v. 80, Part A, 2002.
31. TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 4166-4177, 2007.
32. ACCHAR, W. et al. Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications. **J. Mater. Sci.**, v. 43, p. 6556-6561, 2008.
33. ZESCHKY, J. et al. Mg alloy infiltrated Si-O-C ceramic foams. **Materials Science and Engineering**, v. A 403, p. 215-221, 2005.
34. RÖDEL, J. et al. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2015. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 1549-1560, 2009.
35. DE SOUSA, E.; ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C. Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo gelcasting sem controle atmosférico. **Cerâmica**, v. 55, p. 151-156, 2009.
36. COLOMBO, P.; HELLMANN, J. R. Ceramic foams from preceramic polymers.

- Mat. Res. Innovat.**, v. 6, p. 260-272, 2002.
37. STUART, A. R. et al. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.
38. SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. **Method of Making Porous Ceramic Articles**. U.S. Patent No. 3090094, 1963.
39. COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 364, p. 109–124, 2006.
40. SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
41. QUINTERO, M. W. et al. Flexible polyurethane foams as templates for cellular glass–ceramics. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 5313–5318, 2009.
42. FU, Q. et al. Mechanical and in vitro performance of 13–93 bioactive glass scaffolds prepared by a polymer foam replication technique. **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 1854-1864, 2008.
43. NOR, M. A. A. M.; HONG, L. C.; AHMAD, Z. A. Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. **journal of materials processing technology**, v. 207, p. 235-239, 2008.
44. RAMBO, C. R. et al. Processing of Cellular Glass Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89[11], p. 3373-3378, 2006.
45. PARK, Y.-S. et al. Feasibility of three-dimensional macroporous scaffold using calcium phosphate glass and polyurethane sponge. **Journal of the Materials Science**, v. 41, p. 4357-4364, 2006.
46. CERON-NICOLAT, B.; FEY, T.; GREIL, P. Processing of Ceramic Foams with Hierarchical Cell Structure. **Advanced Engineering Materials**, v. 12. N 9, 2010.
47. COSTA OLIVEIRA, F. A. et al. Behaviour of open-cell cordierite foams under compression. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 179-186, 2006.

48. STANZL-TSCHEGG, S. E. Wood as a bioinspiring material. **Materials Science and Engineering C**, 2011. ISSN 10.1016/j.msec.2010.12.001.
49. RAMBO, C. R. et al. Microcellular Al₂O₃ Ceramics from Wood for Filter Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91 [3], p. 852–859, 2008.
50. SIEBER, H.; SINGH, M. Microcellular Ceramics from Wood. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. Cap. 2.5, p. 122-134.
51. PONADER, S. et al. In vitro response of hFOB cells to pamidronate modified sodium silicate coated cellulose scaffolds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. B 64, p. 275-283, 2008.
52. KENAWY, S. et al. Porous Si/SiC Composite based on nonwoven cellulosic fabrics: synthesis and characterization. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, p. 618-623, 2008.
53. TRAVITZKY, N. et al. Preceramic paper-derived ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 3477-3492, 2008.
54. MARRERO-LOPEZ, D. et al. Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 685-692, 2008.
55. GREGOROVÁ, E. et al. Porous alumina ceramics prepared with wheat flour. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 2871-2880, 2010.
56. COSTACURTA, S. et al. Hierarchical Porosity Components by Infiltration of a Ceramic Foam. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90[7], p. 2172-2177, 2007.
57. KIM, Y.-W.; JIN, Y.-J.; CHUN, Y.-S. A simple pressing route to closed-cell microcellular ceramics. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 921-925, 2005.
58. WANG, S.; LUO, R.; NI, Y. Preparation and characterization of resin-derived carbon foams reinforced by hollow ceramic microspheres. **Materials Science and Engineering**, v. A 257, p. 3391-3395, 2010.
59. OZCIVICI, E.; SINGH, R. P. Fabrication and Characterization of Ceramic Foams Based on Silicon Carbide Matrix and Hollow Alumino-Silicate Spheres. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88 [12], p. 3338–3345, 2005.

60. WANG, S.; LUO, R.; NI, Y. Preparation and characterization of resin-derived carbon foams reinforced by hollow ceramic microspheres. **Materials Science and Engineering**, v. A 527, p. 3392–3395, 2010.
61. LEE, S.-T. Foam Nucleation in Gas-dispersed Polymeric Systems. In: LEE, S.-T. **Foam extrusion, Principles and Practice**. [S.l.]: CRC Press, 2000.
62. WOOD, L. L.; MESSINA, P.; FRISCH, K. **Method of Preparing Porous Ceramic Structures by Firing a Polyurethane Foam that is Impregnated with Organic Material**. U. S. Patent, 1974.
63. KLEMPNER, D.; SENDIJAREVIC, V. **Handbook of polymeric foams and foam technology**. Munich: Hanser Publishers, 1992.
64. ALMIRALL, A. et al. Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis of an α -TCP paste. **Biomaterials**, v. 25, p. 3671-3680, 2004.
65. GONZENBACH, U. T. et al. Ultrastable Particle-Stabilized Foams. **Angew. Chem. Int.**, v. 45, p. 3526–3530, 2006.
66. SAMEER P. NALAWADE, F. P. L. P. B. M. J. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. **Prog. Polym. Sci.**, v. 31, p. 19-43, 2006.
67. SCHMIDT, H. et al. Micro-/Macroporous Ceramics from Pre ceramic Precursors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84[10], p. 2252-2255, 2001.
68. DHARA, S.; BHARGAVA, P. A Simple Direct Casting Route to Ceramic Foams. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, p. 1645-1659, 2004.
69. PRADHAN, M.; BHARGAVA, P. Defect and microstructural evolution during drying of soapnut-based alumina foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 3049-3057, 2008.
70. VAKIFAHMETOGLU, C. et al. SiOC Ceramic Monoliths with Hierarchical Porosity. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 7, n. 4, p. 528-535, 2010.
71. AMATANI, T. et al. Monolithic Periodic Mesoporous Silica with Well-Defined Macropores. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 2114-2119, 2005.
72. SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers. **Journal of the**

- European Ceramic Society**, v. 19, p. 2059-2066, 1999.
73. LUYTEN, J. et al. Different methods to synthesize ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, 2008.
74. GIBSON, L. J. Biomechanics of cellular solids. **Journal of Biomechanics**, v. 38, p. 377-399, 2005.
75. ACCHAR, W. et al. Mechanical characterization of cellular ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 513-514, p. 340-343, 2009.
76. PHILIPSE, A. P.; SCHRAM, H. L. Non-Darcian Airflow through Ceramic Foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74[4], p. 728-732, 1991.
77. INNOCENTINI, M. D. M. et al. Assessment of Forchheimer's Equation to Predict the Permeability of Ceramic Foams. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 7, p. 1945-1948, 1999.
78. INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e Forchheimer. **Cerâmica**, v. 45, n292-293, 1999.
79. NEETHIRAJAN, S.; JAYAS, D. S. Analysis of Pore Network in Three-dimensional (3D) Grain Bulks Using X-ray CT Images. **Transp Porous Med**, 2007.
80. MULLENS, S.; LUYTEN, J.; ZESCHKY, J. Characterization of Structure and Morphology. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. Cap. 3.1, p. 227-263.
81. FUCCARDI, C. C.; VALLO, C. I. Estimation of Weibull Parameters for the Flexural Strength of PMMA-Based Bone Cements. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 42. N6, 2002.
82. WU, D.; ZHOUA, J.; LI, Y. Unbiased estimation of Weibull parameters with the linear regression method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1099-1105, 2006.
83. KUO, A. C. M. Poly(methylphenylsiloxane). In: MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. [S.l.]: Oxford University Press, Inc., 1999. p. 664.
84. SCHEFFLER, M. **Ceramic Transactions**, v. 115, 2000.

85. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. [S.l.]: Mc. Graw Hill, 1997.
86. EVERITT, S. L.; HARLEN, O. G.; WILSON, H. J. Competition and interaction of polydisperse bubbles in polymer foams. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 137, p. 60-71, 2006.
87. MAIRE, E. et al. Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1973-1981, 2007.
88. LIMA, I. et al. Caracterização de materiais cerâmicos através da microtomografia computadorizada 3D. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n. 2, p. 22-27, 2007.
89. NEETHIRAJAN, S.; JAYAS, D. S. Analysis of Pore Network in Three-dimensional (3D) Grain Bulks Using X-ray CT Images. **Transp Porous Med**, 2007.
90. HILDEBRAND, T.; RÜEGSEGGER, P. A new method for the model-independent of assessment thickness in three-dimensional images. **Journal of Microscopy**, v. 185. Pt 1, p. 67-75, 1997.
91. DILLARD, T. et al. 3D quantitative image analysis of open-cell nickel foams under tension and compression loading using X-ray microtomography. **Philosophical Magazine**, v. 85, No. 19, p. 2147–2175, 2005.
92. DING, M.; ODGAARD, A.; HVID, I. Accuracy of cancellous bone volume fraction measured by micro-CT scanning. **Journal of Biomechanics**, v. 32, p. 323-326, 1999.
93. ZESCHKY, J. et al. Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 2361-2370, 2003.
94. PARK, C. B.; BALDWIN, D. F.; SUH, N. P. Effect of Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 35. N5, p. 432-440, 1995.
95. SHAH, S. R.; RAJ, R. Mechanical Properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process. **Acta Materialia**, v. 50, p. 4093-4103, 2002.
96. ASHBY, M. F. The Mechanical Properties of Cellular Solids. **Metallurgical Transactions A**, v. 14A, p. 1755-1769, 1983.

97. ASHBY, M. F. Cellular Solids - Scaling of Properties. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. Cap. 1.1, p. 3-16.
98. INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 12, p. 3349-3352, 1998.
99. INNOCENTINI, M. D. D. M.; SEPULVEDA, P.; ORTEGA, F. D. S. Permeability. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. Cap. 4.2, p. 313-338.
100. MOREIRA, E. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; COURY, J. R. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3209-3218, 2004.
101. WU, Z. et al. Experimental and numerical studies of the pressure drop in ceramic foams for volumetric solar receiver applications. **Applied Energy**, 2009.
102. INNOCENTINI, M. D. D. M.; SEPULVEDA, P.; ORTEGA, F. D. S. Permeability. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.
103. INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability optimization and performance evaluation of hot aerosol filters made using foam incorporated alumina suspension. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.
104. OLIVEIRA, F. A.; DIAS, S.; VAZ, M. F. . F. J. C. Behaviour of open-cell cordierite foams under compression. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 179-186, 2006.
105. VOGT, U. F. et al. Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 3005-3011, 2010.
106. WEN, Z.-H. et al. Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1335-1338, 2008.

107. MISHRA, S.; MITRA, R.; VIJAYAKUMAR, M. Structure-Property correlation in cellular silica processed through hydrophobized fused silica powder for aerospace application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, p. 76-82, 2010.
108. CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAGEARD, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. **Polymer**, v. 43, p. 2011-2015, 2002.
109. WIBERG, E.; WIBERG, N.; HOLLEMAN, A. F. **Inorganic chemistry**. [S.l.]: Academic Press, 2001.
110. APARICIO, M.; MORENO, R.; DURÁN, A. Colloidal Stability and Sintering of Yttria-Silica and Yttria-Silica-Alumina Aqueous Suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 1717-1724, 1999.
111. SONG, I.-H. et al. Processing of microcellular silicon carbide ceramic with a duplex pore structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 2671-2676, 2010.
112. JANG, D.-H. et al. Processing of Highly Porous, Open Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Expansion Method Using Expandable Microspheres. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114[6], p. 549-553, 2006.
113. KIM, Y.-W. et al. Fabrication of Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88[10], p. 2949-2951, 2005.
114. RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: processing, properties and use in design**. 3a. Edição. ed. Boca Raton, Fl.: CRC Taylor & Francis, 1994.
115. LEE, W. E. et al. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 465-471, 2008.
116. MENEZES, R. R. et al. Utilization of kaolin processing waste for the production of porous ceramic bodies. **Waste Management & Research**, v. 26, p. 362-368, 2008.
117. SACHSE, A. et al. Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, p. 58-68, 2011.

118. SCHÜTH, F. Engineered Porous Catalytic Materials. **Annual Rev. Materials Research**, v. 35, p. 209-238, 2005.