CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI MARIANA CEPEDA SALAMA

# AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO NO PROCESSO GELCASTING APLICADO A EMULSÕES CERÂMICAS

São Bernardo do Campo

2017

# MARIANA CEPEDA SALAMA

# AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO NO PROCESSO GELCASTING APLICADO A EMULSÕES CERÂMICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, orientada pelo Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega.

Salama, Mariana Cepeda.

Avaliação da cinética de polimerização no processo gelcasting aplicado a emulsões cerâmicas / Mariana Cepeda Salama. São Bernardo do Campo, 2017.

102 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI. Orientador: Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega.

1. Gelcasting. 2. Cerâmica porosa. 3. Fase de sacrifício porogênica. 4. Energia de ativação. 5. Energia de propagação. I. Ortega, Fernando dos Santos, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário



# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA EXAMINADORA

Mestrado

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica PGM-10

Aluno: Mariana Cepeda Salama

Matrícula: 214315-4

Título do Trabalho: Avaliação da cinética de polimerização no processo gelcasting aplicado a emulsões cerâmicas.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega

Data da realização da defesa: 13/09/2017

**ORIGINAL ASSINADA** 

## Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 13 / 09 / 2017.

EXAMINADORA
55.:
SS.:
55.:

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO 🛛

REPROVADO

# VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

# AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu orientador, por tudo, por ser quem você é e me ajudar a me tornar quem eu sou. À minha família, pela ajuda incondicional.

A todos os professores, minha admiração e respeito por uma das profissões mais nobres que existe.

A todos da FEI, desde os meus dias como universitária, pelo carinho, comprometimento, preocupação, pela mão sempre estendida para ajudar.

A todos meus amigos e amigas, a vida é mais doce com suas presenças.

Meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a realização desse projeto, todos que ajudaram, direta ou indiretamente, meu carinho, admiração e respeito por todos.

#### **RESUMO**

Esta dissertação estuda uma técnica para obtenção de cerâmicas porosas, através da emulsificação de uma fase apolar em suspensões cerâmicas aquosas, atuando como um agente de sacrifício porogênico. Por ser um processo líquido a rota escolhida para manter a estrutura porosa da cerâmica foi o gelcasting. O gelcasting é um processo conhecido pela produção de peças cerâmicas sólidas, através da polimerização in situ de monômeros presentes no meio aquoso com pó cerâmico disperso. A polimerização torna os monômeros em uma estrutura reticulada com aspecto gelatinoso, rígido o suficiente para manter o pó cerâmico disperso no gel com o formato desejado. A técnica estudada nessa dissertação foi o gelcasting de emulsão cerâmica, onde uma fase de sacrifício, um agente porogênico, foi emulsificado no meio aquoso de monômeros e pó cerâmico. Ao polimerizar a emulsão, foram obtidas peças com gotículas da fase de sacrifício dispersas no meio, essas peças após serem secas e sinterizadas, mantiveram uma estrutura porosa. A extração da fase emulsificada e pirólise dos monômeros orgânicos foi uma etapa delicada, pois a estrutura porosa podia ceder por sua fragilidade. A complexidade do sistema, consistindo de água, pó cerâmico, dispersante para melhorar a molhabilidade do pó cerâmico, monômeros e oligômeros necessários ao gelcasting, iniciador e catalisador responsáveis pela polimerização, agente de sacrifício porogênico e emulsificante, envolveu um grande número de variáveis capazes de afetar a formação do gel polimérico. Neste trabalho, além da obtenção de cerâmicas porosas, foi mapeada a cinética de polimerização visando as melhores condições para o processo. As variáveis analisadas foram: temperatura de início de polimerização, concentração de iniciador e catalisador, concentração de monômeros, concentração da fase de sacrifício porogênico e uso de dois pós cerâmicos, alumina e hidroxiapatita. Esse mapeamento das variáveis e sua influência na polimerização permitiram calcular a energia de ativação e energia de propagação para a polimerização e produzir peças com até 75% de fase emulsificada com hidroxiapatita.

Palavras chave: Gelcasting. Cerâmica porosa. Fase de sacrifício porogênica. Energia de ativação. Energia de propagação

### ABSTRACT

This dissertation addresses a technique to produce porous ceramics, through emulsification of an apolar phase in aqueous ceramics suspensions, working as a porogenic sacrificial agent. Because the production process was aqueous, the tailored route chosen to maintain the structure of the porous ceramics pieces was gelcasting. Gelcasting is a process known for the production of solid ceramic parts by the in situ polymerization of monomers present in the aqueous medium with dispersed ceramic powder. By the polymerization, the monomers became a cross-linked structure with gelatinous aspect, with enough stiffness to keep the ceramic powder, dispersed inside the gel, with tailored size and shape. The technique studied in this dissertation was the ceramic emulsion gelcasting, where a sacrificial phase, a porogenic agent, was emulsified in the aqueous medium of monomers and ceramic powder. By polymerizing the emulsion, pieces were obtained with dispersed sacrificial droplets in the medium, these pieces after being dried and sintered, maintained a porous structure. The extraction of the emulsified phase and pyrolysis of the organic monomers was a delicate step, because the porous structure could yield because of its fragility. The complexity of the system, consisting of water, ceramic powder, dispersant to improve the wettability of the ceramic powder, monomers and oligomers necessary for the gelcasting, initiator and catalyst responsible for the polymerization, porogenic and emulsifying agent, involved a large number of variables capable of affect the formation of the polymer gel. This dissertation, besides the tailored porous ceramics produced, the kinetics of polymerization was mapped aiming at the best conditions for the process. The variables analyzed were: polymerization start temperature, initiator and catalyst concentration, monomer concentration, concentration of the porogenic sacrifice phase and the use of two ceramic powders, alumina and hydroxyapatite. This mapping of the variables and their influence on the polymerization allowed to calculate the activation energy and propagation energy for the polymerization and to produce parts with up to 75% of the phase emulsified with hydroxyapatite.

Keywords: Gelcasting. Cellular ceramic. Emulsion. Activation energy. Propagation energy

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Microestrutura cerâmica porosa produzida por fase de sacrificio emulsificada	17
Figura 2 – Ilustração de usos clínicos de biocerâmicas	18
Figura 3 – Seção longitudinal da estrutura do osso	19
Figura 4 – Esquema sucinto das rotas para produção de cerâmicas porosas	20
Figura 5 - Porosidade aparente das cerâmicas produzidas por emulsão em função da fração	de
querosene	29
Figura 6 – Representação esquemática da temperatura e o mapeamento da polimerização	30
Figura 7 – Tempo de indução para gelcasting catalítico e térmico.	31
Figura 8 – Taxa máxima de aquecimento para gelcasting de espumas cerâmicas	32
Figura 9 – Fluxograma de gelcasting de peça cerâmica sólida.	35
Figura 10 – Fluxograma de gelcasting de peça cerâmica porosa.	36
Figura 11 – Polimerização da solução pura de monômeros	44
Figura 12 – Polimerização do gelcasting para suspensão com alumina	46
Figura 13 – Polimerização do gelcasting de emulsão com 20% querosene	48
Figura 14 – Polimerização do gelcasting de emulsão, 40% querosene	49
Figura 15 – Polimerização do gelcasting de emulsão, 60% querosene	50
Figura 16 – Polimerização in situ do gelcasting de todas as amostras	52
Figura 17 – Tempo de indução pela quantidade de iniciador e catalisador	54
Figura 18 – Tempo de indução pela quantidade de iniciador usado em μl	55
Figura 19 – Tempo para atingir máxima temperatura pela quantidade de iniciador e catalisador	55
Figura 20 – Tempo de duração da polimerização por quantidade de iniciador e catalisador	57
Figura 21 – Tempo de duração da polimerização por volume de monômeros	57
Figura 22 – Área abaixo da curva de polimerização	58
Figura 23 – Taxa máxima de aquecimento por quantidade de iniciador e catalisador	59
Figura 24 – Polimerização de monômeros com proporção molar diferente.	61
Figura 25 – Mapeamento da polimerização em solução de monômeros	63
Figura 26 – Mapeamento da polimerização em suspensão de alumina	64
Figura 27 – Mapeamento da polimerização em emulsão de alumina com 30% querosene	66
Figura 28 – Polimerização em emulsão de alumina com 30% óleo mineral	67
Figura 29 –Polimerização em emulsão de hidroxiapatita com 30% óleo mineral	68
Figura 30 – Área do pico das curvas de temperatura para todas as amostras polimerizadas	69
Figura 31 – Taxa de aquecimento (R <sub>p</sub> ) para todas as amostras polimerizadas	70
Figura 32 – Tempo de indução para todas as amostras	71

Figura 33 – Taxa máxima de polimerização de todas as amostras, com perda de calor73
Figura 34 – Taxa máxima de polimerização de todas as amostras, sem perda de calor
Figura 35 – Análise termogravimétrica (ATG) de óleo mineral puro
Figura 36 – ATG da solução de monômeros após a polimerização78
Figura 37 – ATG das suspensões polimerizadas de alumina e hidroxiapatita
Figura 38 – ATG das emulsões de alumina com 30% querosene
Figura 39 – ATG das emulsões de hidroxiapatita com 30% óleo mineral
Figura 40 – ATG das emulsões de alumina com 30% óleo mineral
Figura 41 – ATG das emulsões de alumina com 30% e 45% óleo mineral
Figura 42 – Infravermelho por absorbância (a) e (b)
Figura 43 – Porosidade aparente e porosidade por intrusão de mercúrio das amostras
Figura 44 – Distribuição de tamanho de poros avaliada por porosimetria de intrusão de mercúrio 88
Figura 45 – Micrografias de uma amostra de hidroxiapatita obtida: a) e b) a partir de uma suspensão; c)
e d) a partir de uma emulsão com adição de 30% de óleo mineral
Figura 46 – Micrografías de uma amostra de alumina obtida a partir de uma emulsão com 30% de óleo.
Figura 47 - Micrografias de uma amostra de alumina obtida a partir de uma emulsão com 30% de
querosene
Figura 48 - Micrografías de amostras de hidroxiapatita obtidas com óleo mineral (OM) emulsificado
em proporções volumétricas de: 50% (a, b), 55% (c, d), 60% (e, f), 65% (g, h), 70% (i, j) e
75% (k, l)92

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostra de 20 ml de solução de monômeros. 36
Tabela 2 – Amostra de 20 ml de suspensão cerâmica
Tabela 3 – Amostras de 20 ml de emulsões
Tabela 4 – Cerâmicas porosas com hidroxiapatita e óleo mineral 40
Tabela 5 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, em solução de monômeros pura 43
Tabela 6 – Base de dados obtidos da polimerização de solução de monômeros 44
Tabela 7 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, em suspensão de alumina 46
Tabela 8 – Base de dados obtido com os ensaios de suspensão de alumina 46
Tabela 9 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, para emulsão com 20% querosene 47
Tabela 10 – Base de dados obtido com os ensaios de emulsão alumina com 20% querosene 48
Tabela 11 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, para emulsão com 40% querosene 49
Tabela 12 – Base de dados obtido com os ensaios de emulsão alumina com 40% querosene 49
Tabela 13 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, para emulsão com 60% querosene 50
Tabela 14 – Base de dados obtido com os ensaios de emulsão alumina com 60% querosene 51
Tabela 15 – Dados das polimerizações de todas as amostras com 4,5% APS e 1,8% TMED 52
Tabela 16 – Quantidades de iniciador, APS, e catalisador, TMED, o tempo de indução 53
Tabela 17 – Amostra 20 ml de solução de monômeros, alterando proporção molar 60
Tabela 18 – Polimerização de soluções de monômeros com proporções molares diferentes 61
Tabela 19 – Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para solução de monômeros 63
Tabela 20 – Base de dados obtidos da polimerização de solução de monômeros
Tabela 21 – Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para suspensão de alumina 64
Tabela 22 – Base de dados obtidos da polimerização da suspensão com alumina
Tabela 23 – Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para alumina com 30% querosene 65
Tabela 24 – Base de dados da polimerização da emulsão de alumina com 30% querosene 66
Tabela 25 - Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para alumina com 30% óleo mineral.
Tabela 26 – Base de dados da polimerização da emulsão de alumina com 30% óleo mineral67
Tabela 27 - Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para hidroxiapatita com 30% óleo
mineral
Tabela 28 – Dados obtidos da emulsão de hidroxiapatita com 30% óleo mineral 68
Tabela 29 – Tempo de indução de todas as amostras71
Tabela 30 - Energia de ativação de todas as amostras, calculados pela equação de Arrhenius
Tabela 31 – Taxa máxima de aquecimento de todas as amostras com perda de calor

Tabela 32 – Taxa máxima de aquecimento de todas as amostras sem perda de calor	74
Tabela 33 – Energia de propagação de todas as amostras, calculados pela eq. de Arrhenius	75
Tabela 34 – Amostras ensaiadas por ATG e por infravermelho	76
Tabela 35 – Densidade volumétrica, densidade aparente e porosidade aparente das amostras	36
Tabela 36 – Quantidades dos componentes das amostras com 50% até 75% de fase de sacrificio 9	<del>)</del> 2

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	MOTIVAÇÃO	13
1.2	OBJETIVOS	14
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	CERÂMICAS POROSAS	16
2.1.1	Biocerâmicas	17
2.1.2	Processos de fabricação	19
2.2	EMULSÃO	22
2.2.1	Surfactantes	23
2.3	POLIMERIZAÇÃO	24
2.3.1	Polimerização por adição	25
2.3.2	Iniciação redox	26
2.4	GELCASTING	27
2.4.1	Cinética de polimerização no gelcasting	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	33
3.2	DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO	35
3.3	DUPLA REDOX INICIADOR E CATALISADOR VARIÁVEIS	36
3.4	ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DE PROPAGAÇÃO	38
3.5	BIOCERÂMICAS POROSAS	40
3.6	ANÁLISES MICROESTRUTURAIS	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	CINÉTICA POLIMERIZAÇÃO	43
4.2	ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DE PROPAGAÇÃO	62
4.3	ENSAIOS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	76
4.4	ANÁLISE QUÍMICA POR INFRAVERMELHO	83
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE E ESTRUTURA DE POROS	85
4.6	ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV	88
5	CONCLUSÕES	96
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFE	CRÊNCIAS	99

# SUMÁRIO

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de cerâmicas avançadas em solicitações especiais é crescente e as rotas de processamento são constantemente atualizadas e melhoradas. Cerâmicas avançadas com porosidade são desejáveis em muitas aplicações e indústrias como por exemplo farmacêuticas, alimentícias, petroquímicas, para usos ambientais e usos médicos, por sua vasta aplicabilidade dada as suas propriedades e características. Cerâmicas possuem propriedades que suprem solicitações de alto desempenho, com baixa inércia química e física, elevada durabilidade, elevada resistência a temperatura com baixa condutividade térmica. A porosidade auxilia na purificação de materiais, na catálise de reações, em isolamento térmico e acústico. Suas utilidades são variadas, abrangendo aplicações diversas desde filtros para gases corrosivos e filtros para metais fundidos, isolamento e controle térmico, componentes para aplicações in vivo ou revestimento de instrumentos metálicos como parafusos e chapas de uso ortopédico. O osso humano possui elementos cerâmicos em sua constituição química além de o osso humano apresentar certas porosidades específicas, como a parte interna, esponjosa com macroporosidade suficiente para capilares sanguíneos e transporte de fluidos vitais e parte externa mais densa, necessária a resistência e ao impacto.

A obtenção de peças cerâmicas porosas é variada, cada técnica possui suas qualidades e limitações, a rota usada é escolhida com base na aplicação da estrutura final. As rotas tradicionais propostas para tal podem ser agrupadas em três grandes grupos: réplica de esponja polimérica, espumação direta e fase de sacrifício. O uso de fase de sacrifício como agente porogênico é uma das formas mais antigas e tradicionais de se produzir cerâmicas porosas, empregando resíduos orgânicos como pó de serra, naftaleno, carvão moído, entre outros. Já a técnica de criar peças porosas pela inserção de um líquido apolar como fase de sacrifício é relativamente recente e tem algumas vantagens, como a proporcionalidade entre o volume de líquido e o volume de poros na peça, a sustentabilidade por poder usar materiais com baixa toxicidade, a possibilidade de controlar tamanho de poro através da taxa de cisalhamento durante a emulsificação e a praticidade, do ponto de vista da operação de moldagem, de se trabalhar com um sistema fluido. Entretanto, um aspecto delicado desta rota é a extração da fase emulsificada, que pode resultar na formação de trincas ou até mesmo a fragmentação total da peça produzida. Uma alternativa proposta para evitar este problema é através da polimerização in situ de monômeros e oligômeros, como metracrilamida, monômero formador de cadeia polimérica linear, e poli (etileno glicol dimetacrilato), oligômero formador de cadeia polimérica reticulada; gelificando a emulsão cerâmica preservando a estrutura porosa e proporcionando melhor resistência mecânica à verde durante a extração da fase apolar. A complexidade do sistema, consistindo de água, pó cerâmico, dispersante, monômeros e oligômeros, iniciador e catalisador da polimerização, agente de sacrifício e emulsificante, envolve um grande número de variáveis capazes de afetar a formação do gel polimérico. Neste trabalho, mapeou-se a cinética de polimerização a partir do registro de curvas de temperatura em função do tempo em diferentes situações variando: temperatura de início de polimerização, concentração de iniciador e catalisador, concentração de monômeros, concentração da fase emulsificada e uso de dois pós cerâmicos, alumina e hidroxiapatita. Esse mapeamento das variáveis e sua influência na polimerização permitiram calcular a energia de ativação e energia de propagação para a polimerização e produzir peças com até 75% de fase emulsificada com hidroxiapatita. Amostras produzidas sob diferentes condições foram analisadas por espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, além de medidas de densidade, porosimetria de mercúrio e análise estrutural em microscópio eletrônico de varredura. Foram obtidas peças com proporcionalidade em relação a fase de sacrificio inserida, a microestrutura final apresentou estrutura porosa celular em peças com grandes quantidades de fase de sacrifício, contudo em peças com concentrações menores de fase apolar, devido a alterações morfológicas na secagem e extração de orgânicos, a microestrutura após sinterização teve resultados divergentes.

## 1.1 MOTIVAÇÃO

O gelcasting motivou pesquisas detalhadas sobre a cinética de polimerização, os tipos de monômeros utilizados, quais os melhores iniciadores e catalisadores para cada aplicação específica, a temperatura de trabalho da suspensão, se há necessidade de atmosfera inerte para diferentes monômeros, taxa de aquecimento e energia de ativação da polimerização, ou seja, para uma técnica de processamento cerâmico, a maioria das variáveis analisadas provém de questões ligadas à química de polímeros. Essas questões foram analisadas para gelcasting de suspensões e, posteriormente, para gelcasting de espumas cerâmicas, identificando a influência da presença de uma fase gasosa sobre a polimerização. Entretanto, apesar do aumento do interesse pelo uso de emulsões como fase de sacrificio, não foram encontrados registros de estudos sobre o efeito das variáveis que afetam a cinética de polimerização no processo gelcasting aplicado a emulsões cerâmicas.

Buscando cerâmicas com a maior porosidade possível, foi necessário estudar a cinética de polimerização dos monômeros em gel, as influências de cada variável, para obter, com

sucesso, uma peça porosa a partir de grande concentração de líquido como agente porogênico. Houve interesse em fazer um processo ambientalmente amigável, para tal foram utilizados monômeros de baixa toxicidade, óleo mineral puro não tóxico de uso tópico como fase de sacrifício e cerâmicas bioinertes e bioativas.

# 1.2 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- a) identificar as variáveis mais importantes na gelificação de emulsões cerâmicas através da copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos iniciada quimicamente por um par redox.;
- b) avaliar a energia de ativação para as etapas de iniciação e propagação da polimerização, para dois tipos diferentes de biocerâmica (alumina e hidroxiapatita) e de agentes porogênicos (querosene e óleo mineral);
- c) produzir e caracterizar a microestrutura de biocerâmicas porosas através do processo gelcasting de emulsões cerâmicas.

# 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação foi estruturada em seis capítulos e uma breve introdução é apresentada, a fim de posicionar e auxiliar no entendimento; a seção I apresentou a proposta da pesquisa, os objetivos e os motivos e inspirações para realizá-la.

A seção II apresenta a revisão bibliográfica da dissertação, onde resume-se o que são cerâmicas porosas, alguns dos materiais biocerâmicos, quais são os tradicionais processos de fabricação de cerâmicas porosas, a fase de sacrificio líquida a emulsão, os mecanismos da polimerização, o gelcasting como rota para enrijecer a estrutura porosa e por fim o mapeamento da cinética de polimerização no gelcasting, onde é buscado as melhores condições para a polimerização e como se calcula a energia de ativação e de propagação.

A seção III é destinado aos materiais e o método utilizado para a obtenção de cerâmicas porosas, apresenta metodologia e materiais utilizados, as análises feitas a partir das peças produzidas, como por exemplo análise termogravimétrica, análise química por infravermelho, porosimetria por intrusão de mercúrio e pelo método de Arquimedes, análise superficial através de imagens obtidas pelo MEV.

A seção IV apresenta os resultados e discussões visando correlacionar todas as análises para avaliar o método e o desempenho obtido, compreender a cinética de polimerização e a estrutura obtida variando-se as concentrações de fase emulsificada, todas as quantidades de monômeros, iniciador, catalisador, fase de sacrifício, usadas em cada amostra ensaiada e analisada foram descritas.

A seção V é destinado as conclusões das análises e cálculos, além algumas sugestões para trabalhos futuros.

Por último são as referências usadas nas consultas e referências bibliográficas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a obtenção de peças cerâmicas porosas, o processo de gelcasting, a polimerização e cerâmicas bioativas, foram feitas revisões e bibliografias que discutem a produção e análises de peças cerâmicas porosas.

# 2.1 CERÂMICAS POROSAS

O interesse em materiais porosos deve-se à otimização das propriedades mecânicas e características estruturais (MONTANARO et al., 1998). Materiais porosos e celulares são comuns na natureza e encontram-se em funções estruturais de elementos vivos, como árvores, corais, dentes e ossos. No dia a dia encontram-se em espumas poliméricas, filtros cerâmicos e estruturas metálicas celulares leves, como aviões (STUDART et al., 2006).

As cerâmicas apresentam qualidades únicas, como alto ponto de fusão, elevada dureza provendo resistência à abrasão e corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica, alta estabilidade química, podem ser isolantes ou semicondutores, podem apresentar biocompatibilidade, alta área superficial e permeabilidade. A permeabilidade é a facilidade em que um fluido tem para atravessar a porosidade de um material (BERTI, 2008). O comportamento frágil inerente às cerâmicas sólidas não é uma barreira para cerâmicas porosas. Estruturas porosas são usualmente classificadas entre colmeia e espuma (BREZNY et al., 1992); a colmeia apresenta um arranjo de células bidimensional e a espuma, tridimensional, podendo ser feita apenas de bordas caracterizando espuma aberta, ou isoladas caracterizando espuma semiaberta (MONTANARO et al., 1998). Estruturas porosas apresentam baixa massa e baixa densidade, somando-se as características das cerâmicas, tornam as cerâmicas porosas úteis às aplicações de alta performance em áreas diversas da engenharia, como uso aeroespacial, isotermalização, filtragem de metais fundidos, filtros de exaustão de motores e de gases corrosivos quentes, aplicações de proteção contra-fogo, isolação térmica de altas temperaturas, suportes catalíticos e aplicações médicas. (RICHERSON, 2006; STUDART et al., 2006; MONTANARO et al., 1998). A Figura 1 é a microscopia eletrônica de varredura de cerâmicas porosas produzidas por emulsificação de uma fase apolar em suspensão cerâmica com cerca de 80% de porosidade (SOUSA et al., 2006).



Figura 1 – Microestrutura cerâmica porosa produzida por fase de sacrifício emulsificada.

Fonte: Souza et al., 2006.

### 2.1.1 Biocerâmicas

A definição de biomaterial feita pelo European Society for Biomaterials Consensus Conference em 1986 é:

Biomaterial – um material usado em dispositivos médicos destinado a interagir com sistemas biológicos.

Biocerâmica é uma cerâmica usada como biomaterial, predestinada a reparar ou reconstruir partes do corpo humano (CARTER; NORTON, 2013). Cerâmicas são, no geral, bioinertes, e estruturas biocerâmicas porosas possuem propriedades compatíveis com o meio vivo onde serão empregadas, química e fisicamente. Cerâmicas bioinertes geram pouca reatividade no corpo, embora o termo bioinerte seja alvo de algumas dúvidas, pois todo ambiente hospedeiro sofre alguma alteração com a adição da biocerâmica (VASCONCELOS, 2008). A cerâmica bioinerte mais conhecida é a alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) muito usada em implantes de quadril (CARTER; NORTON, 2013). Materiais bioinertes implantados no corpo iniciam uma resposta do ambiente vivo de proteção, a criação de uma camada protetora fibrosa não aderente envolvendo o implante até sua completa isolação do ambiente. Já materiais bioativos interagem com o meio vivo, podendo até mesmo serem absorvidos. Muitos dos implantes estão em contato com o osso, exemplos de aplicações podem ser vistos na Figura 2.



#### Figura 2 – Ilustração de usos clínicos de biocerâmicas.

Fonte: Autor "adaptado de" Carter e Norton, 2013.

Percebe-se que a maioria dos implantes biocerâmicos estão em contato com o osso. O osso é uma estrutura viva, um compósito com irrigação sanguínea. Este compósito é feito de colágeno e cristais de fosfato e hidroxiapatita, fósforo e magnésio. A hidroxiapatita presente no osso auxilia em sua dureza. Em uma análise simplificada, o osso contém duas estruturas, uma estrutura esponjosa e uma estrutura compacta, como pode ser analisado na Figura 3.



Figura 3 – Seção longitudinal da estrutura do osso.

Fonte: Autor "adaptado de" Carter e Norton, 2013

A cerâmica bioativa hidroxiapatita HA (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, é um fosfato de cálcio biologicamente ativo (BOCCACCINI et al., 2010), usada em aplicações como substituto ósseo e como camada superficial dos implantes metálicos ortopédicos, por promover boa interação com a estrutura óssea e uma interface estável, com absorção pelo hospedeiro. Sendo interessante a interação in vivo e o favorecimento do crescimento ósseo, o tamanho de poro deve ser tal que comporte suprimento sanguíneo e desenvolvimento de vasos capilares. (KAWACHI et al., 2000). O diâmetro médio da hemácia é em torno de 8  $\mu$ m, seu formato bicôncavo e a flexibilidade da membrana celular permite que as células se alonguem para entrar em capilares com diâmetro menor que 8  $\mu$ m (KLINKEN, 2002). Portanto a cerâmica porosa deve possuir poros com diâmetros maiores que 8  $\mu$ m.

## 2.1.2 Processos de fabricação

A literatura apresenta uma grande variedade de métodos para obtenção de estruturas porosas, com ampla faixa de porosidade, morfologia e tamanho de células (SOUZA et al., 2011). Alguns dos processos mais usuais são prensagem isostática a quente sem cápsula, sinterização com controle da taxa de densificação, geração de bolhas em suspensões cerâmicas, métodos sol-gel, pirólise de aditivos orgânicos, método de réplica em esponja polimérica e

incorporação de material orgânico ao pó cerâmico (STUDART et al., 2006). O controle da porosidade e tamanho de partículas é ainda limitado em alguns processos, principalmente naqueles que dependam de suspensão e espumação (SOUZA et al., 2011). Todas as rotas de processamento de cerâmicas porosas vieram de três grandes famílias: o método de réplica, a fase de sacrifício e a espumação direta. Essas rotas são brevemente discutidas e apresentadas esquematicamente na Figura 4. (STUDART et al., 2006).



Figura 4 – Esquema sucinto das rotas para produção de cerâmicas porosas.

Fonte: Autor "adaptado de" Studart et al., 2006.

O método de réplica por esponja polimérica é o primeiro método a ser patenteado para produção de cerâmicas porosas (SCHWARTZWALDER, 1963), onde uma esponja polimérica, por exemplo poliuretano, celulose ou látex, é impregnada de suspensão com alta concentração de sólidos cerâmicos, em geral partículas finas, seguido de tratamento térmico que pirolise a parcela orgânica e sinterize a cerâmica (MONTANARO et al., 1998). A esponja deve possuir características hidrofóbicas e resiliência às deformações mecânicas, além de volatizar em baixas temperaturas, sem gerar tensão residual significativa quando a peça passar por tratamento térmico inicial para retirada do material orgânico. Essa técnica apresenta certa necessidade da suspensão de possuir características específicas como comportamento tixotrópico para uma boa conformação da peça (STUDART et al., 2006, MONTANARO et al., 1998).

O segundo método é por geração de bolhas ou espumação direta, uma técnica que consiste de uma mistura entre as cerâmicas desejadas e elementos que criarão bolhas fazendo o material espumar. Patenteado em 1973 por Sundermann, a técnica inicialmente foi realizada por argilas misturadas com propelentes como hidróxido de cálcio, sulfato de alumínio e peróxido de hidrogênio. Para promover gás de hidrogênio em meios ácidos são usados agentes como magnésio, cálcio, cromo, manganês, ferro e cobalto; em meios alcalinos, alumínio é usualmente utilizado (Montanaro et al., 1998). Outros elementos que podem ser usados como agente espumante são: negro de fumo, talco e mica. O fréon é utilizado com maior facilidade, sendo disperso em gotículas finas e estabilizado na suspensão através da ação de surfactantes. Espumação direta atualmente ocorre pela incorporação direta de gás na suspensão. A porosidade total das espumas cerâmicas é proporcional à quantidade de gás inserido no meio líquido, já o tamanho de poro é determinado pela estabilidade da espuma antes de solidificar. Em comparação com o método da esponja polimérica, a espumação direta permite a produção de espumas com pequenos poros de células semiabertas, características que não podem ser feitas pelo método da esponja (Montanaro et al., 1998, STUDART et al., 2006). Uma dificuldade da espumação direta é a estabilização da espuma líquida e algumas rotas são através da estabilização com surfactantes e estabilização com partículas sólidas. Espumação direta é uma técnica amplamente estudada, inclusive em biomateriais, mas possui certas limitações em relação ao controle da macroestrutura celular (STUDART et al., 2006).

O terceiro método é através da fase de sacrifício, consistindo um compósito bifásico entre uma fase contínua de partículas cerâmicas ou precursores cerâmicos com uma fase de sacrifício, sólida ou líquida. Após a realização da mistura a peça passa por tratamento térmico onde a fase de sacrifício é extraída e a cerâmica sinterizada. Com a extração da fase de sacrifício, permanece o negativo do elemento na peça final, criando porosidade. A fase de sacrifício pode ser de diversos materiais, como orgânicos naturais e sintéticos, líquidos, sais, metais, compostos cerâmicos, fibras de carbono, óxido de zinco. Fases de sacrifício sólidas naturais ou sintéticas são frequentemente extraídas através da pirólise, e os longos períodos necessários para a extração além dos gases liberados como subprodutos são as principais desvantagens desse uso. Materiais de sacrifício sólidos como sais, metais e fibras podem ser retirados por agentes químicos ou lavagens, permitindo até o uso da água para extração, porém a matriz cerâmica deve estar parcialmente consolidada para evitar o colapso da peça. A consolidação pode ser obtida através de agentes ligantes e colantes ou pela formação de redes na matriz (STUDART et al., 2006). Outra rota utilizada é impregnando pré-formas previamente consolidadas da fase de sacrifício sólida com a suspensão cerâmica.

O uso de fases de sacrificio líquidas pode ser através da formação de uma suspensão bifásica com óleo em emulsão ou freeze-drying; o uso de óleos relativamente voláteis, através da preparação de emulsões em suspensões cerâmicas, possui algumas vantagens, como: a facilidade de incorporar a fase de sacrifício, permitir maior controle sobre a macroestrutura da espuma cerâmica, com poros semiabertos e poros interconectados além da forma relativamente suave de extração da fase de sacrifício, através da pirólise (STUDART et al., 2006, CARTER; NORTON, 2013). Embora a extração seja muito menos agressiva comparando com outras rotas de sacrifício, a estrutura pode colapsar durante a extração da fase emulsificada, por conter grandes quantidades de fase de sacrifício na peça (GUZZI, E., 2010). Uma solução é aumentar a resistência mecânica da estrutura porosa através da adição de ligantes orgânicos ou inorgânicos. Os ligantes inorgânicos, como os diversos tipos de cimentos hidráulicos, não pirolisam na queima, alterando a composição da cerâmica, o que pode ser indesejável para algumas aplicações. Ligantes orgânicos podem ser naturais ou sintéticos com cadeia linear e reticulada. Exemplos de ligantes utilizados em processamento cerâmico incluem gelatina, albumina, agar / agarose e monômeros, precursores sintéticos de polímeros. Os monômeros apresentam a melhor resistência mecânica dentre os exemplos citados e a polimerização deve ocorrer in situ, ou seja, na própria suspensão cerâmica, formando um gel. Este processo é conhecido como gelcasting e resulta nos valores mais elevados de resistência mecânica a verde dentre os ligantes orgânicos, devido à alta densidade de ligações cruzadas. No entanto, o mecanismo de polimerização é sensível à muitas variáveis como temperatura, quantidade de iniciador e catalisador, pH, tipo de iniciador, oxigênio. (SEPULVEDA et al., 2001).

# 2.2 EMULSÃO

Emulsão é conhecida como dispersão entre fases imiscíveis, criando um sistema bifásico com uma fase dispersa ou fragmentada dentro de uma fase contínua. As aplicações de emulsões são as mais diversas, com forte presença na indústria alimentícia e farmacêutica; emulsões também permitem maior controle sobre fatores de reatividade química e comportamento reológico. Água geralmente é uma das fases da emulsão enquanto a outra é um óleo, no sentido mais abrangente da palavra, ou seja, um líquido apolar. Há emulsões de duas fases não aquosas por exemplo entre fluorcarboneto e hidrocarboneto. A terminologia empregada para distinguir emulsões é óleo-em-água O/A, água-em-óleo A/O e até emulsões duplas, como O/A/O e

fragmentação da fase dispersa. Para ajudar a estabilizar a emulsão usa-se moléculas anfifilicas (HOLMBERG et al., 2003, FRANZOL e al., 2015, SHAW, 1992).

#### 2.2.1 Surfactantes

Surfactantes são moléculas anfifilicas, o termo anfifilico é de origem grega, o prefixo anfi significa "dobro", "dos dois lados" e o termo filo expressa afinidade (SALAGER, 2002). Surfactantes exibem duas afinidades, moléculas com dualidade polar-apolar. A parte polar do surfactante apresenta grande afinidade com solventes polares, descrita como hidrofílico ou hidrófilo, compatível com a água. A parte apolar do surfactante é lipofílico ou hidrófobo, lipo é o termo grego para gordura e fobos ou phobia é o termo grego para medo ou aversão. Estruturalmente uma molécula anfifilica apresenta no grupo polar álcool, ácido, sulfato, heteroátomos como O, S, P, e N, e no grupo apolar cadeias de hidrocarboneto do tipo alquilbenzeno, aquil e alguns átomos halogênios, como F, Cl, Br e I, geralmente. O alquilbenzeno linear é o tensoativo mais utilizado no mundo para uso em detergentes (SALAGER, 2002; DETEN, 2013; ROSEN, KUNJAPPU, 2012).

A palavra surfactante é uma abreviação para agente ativo de superfície, a molécula de surfactante não se adapta completamente em nenhum ambiente, seja solvente polar ou apolar, então o surfactante tende a migrar para superfícies e interfaces, onde cada parte da molécula está em contato em meio similar. Superfície caracteriza duas fases em estados distintos como gasoso e condensado e interface o limite entre duas fases distintas (SALAGER, 2002, HOLMBERG et al., 2003). Nem todos os anfifilicos são surfactantes e exibem alguma atividade superfícial, apenas os que possuem certo equilíbrio nas tendências hidrofílicas e lipofílicas. A palavra surfactante não existe em idiomas como alemão, francês e espanhol e o termo empregado é tensoativo. Tensoativo caracteriza a diminuição de tensão, embora muitos surfactantes possuam essa atividade, não é completamente aplicável em todos os casos (SALAGER, 2002). Moléculas anfifilicas apresentam outras características além de diminuir tensões superfíciais, e são usadas somo sabões, dispersantes, emulsificantes, bactericidas, agentes antiestáticos e anticorrosivos, entre outras aplicações. Surfactantes são caracterizados pela parte hidrofílica, que pode ser catiônica, aniônica ou não-iônica (PANDOLFELLI et al., 2001; ROSEN, KUNJAPPU, 2012).

Surfactantes não-iônicos são a segunda maior produção industrial, atrás dos surfactantes aniônicos, a sua principal característica é de não ionizar em soluções aquosas, por possuir grupos hidrofílicos não-dissociáveis e por não precipitar na presença de íons na água. O grupo polar é formado por poli éter ou poli hidroxi, com unidades de oxietileno (SALAGER, 2002, HOLMBERG et al., 2003). Esses tensoativos atuam como emulsificantes, espumantes, detergentes e dispersantes, além de outras atividades. Neste trabalho usou-se surfactante nãoiônico derivado do óxido de eteno através da reação do álcool laurílico composto de álcool etoxilado conhecido convencionalmente como Alkonat L 100, da Oxiteno, representado pela estrutura genérica:

#### $RO(CH_2CH_2O)_XH$

R é a cadeia carbônica do álcool laurílico e x o grau de etoxilação pelo número médio de moles de óxido de eteno (OXITENO, 2017). A parte hidrofílica da molécula vem do óxido de eteno e a parte lipofílica da cadeia de carbono do álcool laurílico. O grau de etoxilação é responsável pelo caráter hidrofílico da molécula alterando a solubilidade em água e as propriedades emulsionantes. Apresenta estabilidade física e química em meio alcalino e ácido em diferentes temperaturas e é compatível com outros tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos (OXITENO, 2017).

# 2.3 POLIMERIZAÇÃO

Polímeros podem ser produzidos por moléculas de baixa massa molar conhecidas como monômeros, por um processo conhecido como polimerização. Para ocorrer a polimerização, devem haver considerações químicas, termodinâmicas, cinéticas e mecânicas, caso não ocorra algumas dessas viabilidades não há como ocorrer a polimerização independentemente das condições favoráveis da reação (HANS, 1984; ODIAN, 2004).

Termodinamicamente, a polimerização só será possível caso a diferença de energia livre de Gibbs do sistema entre monômero e polímero for negativa. No entanto, não significa que a mesma será observada em casos específicos de condições para a reação, como por exemplo, temperatura ou tipo de iniciação. Tornar a polimerização viável termodinamicamente depende da viabilidade cinética do processo (HANS, 1984; ODIAN, 2004).

Quimicamente, a condição necessária para ocorrer a polimerização é a necessidade dos monômeros possuírem ao menos um grupo funcional. A definição de funcionalidade é, sob condições específicas, o número de posições por molécula capaz de reagir. Monômeros bifuncionais tem dois pontos reativos em cada molécula. Ponto reativo pode ser a ligação insaturada entre carbono-carbono e grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados (HANS, 1984; ODIAN, 2004).

Mecanicamente, duas premissas devem ser atendidas, a primeira é a rapidez da reação de ocorrer e a segunda é a taxa de propagação da reação, que deve ser maior que a soma de todas as reações de terminação (HANS, 1984; ODIAN, 2004).

A polimerização resumidamente pode ser realizada por dois mecanismos, a polimerização por adição a e a polimerização por condensação. A diferença mais significativa entre os processos é que na polimerização por adição ocorre a formação imediata de polímero com alto peso molecular sem a formação de subprodutos. Brevemente discutidas, a polimerização por adição surge da instabilização da dupla ligação de um monômero em três etapas, iniciação, propagação e término. A iniciação, com a aplicação de agentes externos como luz, calor, pressão ou catalisador, gera o centro ativo para ruptura das ligações duplas, a propagação é o crescimento das cadeias poliméricas com a transferência do centro ativo entre monômeros e o término é o encerramento do centro ativo. A polimerização por condensação em contraste com a polimerização por adição, consiste da reação de todas as moléculas, sucessivamente entre dois monômeros reativos entre si (um diácido e um glicol, por exemplo) e não necessitam de iniciadores, com a formação de subprodutos (água, ácido, etc.). Em ambas polimerizações os monômeros podem ser bifuncionais (de cadeias lineares) ou trifuncionais (reticulado) (ODIAN, 2004; ELIAS, 1984; SEPULVEDA et al., 2001; KOHUT-SVELKO et al., 2009; HANS, 1984).

## 2.3.1 Polimerização por adição

Polimerização por adição possui um passo inicial, que precede a reação de propagação. Esse passo inicial se dá por um espécime reativo conhecido como radical livre, um centro ativo que pode ser ânion ou cátion, produzido por um iniciador. O radical livre adiciona-se na instabilização da dupla ligação do monômero; esse processo é repetido sucessivamente propagando o centro reativo por adição gerando o polímero de alto peso molecular. Com o passar do tempo da reação, a concentração de monômero diminui na medida que moléculas de polímero são formadas. No caso da polimerização por condensação qualquer tipo de molécula pode reagir entre si, enquanto que na polimerização por adição somente monômeros e espécimes reativos reagem (ODIAN, 2004; HANS, 1984).

Na polimerização por adição, o iniciador pode ser catiônico, aniônico ou radical livre, e cada monômero específico tem seu próprio iniciador; claramente nem todos os iniciadores reagem com todos os monômeros. A viabilidade cinética é diferente da viabilidade termodinâmica, onde monômeros e iniciadores tem afinidade para polimerizar, mas o processo

não ocorrerá sem viabilidade cinética. Na polimerização por adição, os dois principais tipos de ligação são: a dupla ligação de carbono-carbono em monômeros vinílicos e dupla ligação carbono-oxigênio em aldeídos e cetonas. Entre elas, a polimerização da dupla ligação carbono-carbono é mais importante dos tipos de monômeros. Grupos carboxílicos não são polimerizáveis por iniciadores de radical livre por causa de sua natureza polar, já os iniciadores aniônicos e catiônicos polimerizam aldeídos e cetonas. (PASHLEY; KARAMAN, 2004; ODIAN, 2004).

Ambos iniciadores iônicos e radicais livres polimerizam monômeros de ligação dupla carbono-carbono, ao contrário de monômeros com grupos carboxílicos. O efeito dos substituintes presentes na polimerização de um monômero vinílico por iniciador aniônico, catiônico ou radical livre gera alteração da densidade da nuvem eletrônica da dupla ligação do monômero e sua habilidade em estabilizar a polimerização formada, por cátion, ânion ou radical livre. Substituintes como alquenos, alquil, alcóxi, acquenil e fenil, que são substituintes doadores de elétrons, aumentam a densidade eletrônica da ligação dupla carbono-carbono facilitando que espécies catiônicas formem ligações com o monômero; eles também estabilizam a propagação das espécies catiônicas por ressonância, por exemplo na polimerização de vinil éter (ELIAS et al., 1984).

## 2.3.2 Iniciação redox

Iniciadores do tipo redox são os mais utilizados no processo gelcasting de cerâmica, tratando-se de um agente redutor e um oxidante, reagindo para induzir, em temperatura ambiente, reações de radical livre, iniciando a polimerização por adição. Algumas vantagens desse tipo de iniciação redox é a baixa energia de ativação e energia de ativação e energia de propagação e alta taxa de polimerização produzida, ao ser comparado à iniciação térmica. Sistemas redox são solúveis em água e possuem uma constante alta de liberação de radicais de iniciação. O iniciador persulfato de amônio (APS) com o catalisador N, N, N', N' tetrametil-etilenodiamina (TMED) promovem a polimerização de monômeros vinílicos e divinílicos a temperatura ambiente. Como a polimerização é iniciada pela geração de radicais livres do persulfato com a catálise do TMED, é uma oxidação e uma decomposição, onde o TMED é agente oxidado, com a perda gradativa da atividade catalítica e o APS é decomposto quase que imediatamente quando dissolvido em água, perdendo sua reatividade em pouco tempo, motivo pelo qual soluções de APS devem ser preparadas para aplicações instantâneas. A taxa de polimerização de polimerização de iniciador, assim como as propriedades do gel. Ao

aumentar a concentração de iniciador e catalisador, diminui-se o comprimento médio da cadeia polimérica, diminuindo sua elasticidade. A causa é a cadeia polimérica tão pequena que não é formado o gel, mas o polímero fica na solução, sem aumento da viscosidade; além disso o excesso de TMED altera o pH da solução. Reduzindo a concentração de APS e TMED, obtémse cadeias poliméricas mais longas e maior elasticidade, mas também significa polimerização mais lenta. Polimerização muito lenta pode permitir que o oxigênio reaja com a solução de monômeros retardando ou inibindo a polimerização. Para conseguir o tempo ótimo de início e duração da polimerização com a concentração mínima de iniciador e catalisador, no caso do APS/TMED, a razão da concentração entre eles deve ser equimolar. O sucesso da reação redox é dependente do meio físico e químico, por exemplo, temperatura inicial e concentração e tipo de monômero. A temperatura é fundamental e afeta diretamente a taxa de polimerização, a estrutura do gel e o calor gerado pela reação exotérmica em temperaturas mais altas torna a reação mais rápida. Aditivos como detergentes ou surfactantes não alteram de forma significativa a polimerização, já a presença de partículas sólidas e gotículas de fase apolar, causam um efeito de retardamento. A concentração de monômeros é geralmente entre 3% a 30% em peso no volume da solução e a concentração de APS e TMED é proporcional à quantidade da solução aquosa de monômeros, o TMED é usado sem diluição e o APS diluído com 10% em peso em água. (ODIAN, 2004; HANS, 1984; SEPULVEDA et al., 2001; MENTER, 2000; FENG et al.; 1988, KOHUT-SVELKO et al.; 2009; ZHU et al., 1992).

#### 2.4 GELCASTING

Gelcasting é um processo de conformação inicialmente proposto para peças sólidas, onde pó cerâmico é disperso em uma solução orgânica, ocorrendo a transição do líquido, sol, para um estado sólido, gel (LEWIS, 2000). Gelcasting é um processo genérico, não é limitado ao uso de pós específicos ou aditivos orgânicos, permitindo adaptação a novos materiais e aplicações tornando-se um processo altamente versátil (JANNEY et al., 1998). O sistema gelcasting é totalmente orgânico, esse é seu maior diferencial de sistemas baseados em ligantes hidráulicos, podendo ser usado em qualquer pó cerâmico, sem causar qualquer alteração na composição química da matéria-prima. Pelas facilidades de processamento, torna-se atraente para cerâmicas avançadas. Gelcasting permite a fabricação de peças complexas e robustas, como rotor de turbina, com alta reprodutibilidade e o módulo de Weibull para tensão é equivalente ou melhor do que processos como colagem de barbotina e prensagem a seco (JANNEY et al., 1998; MORAES, 2010). Neste processo, a matéria-prima particulada é dispersa em um veículo de baixa viscosidade, geralmente uma solução de monômeros orgânicos capaz de gelificar através de polimerização in situ, criando uma cadeia macromolecular tridimensional rígida o suficiente para manter a mistura no formato do molde que a contém. O corpo gelificado é removido do molde enquanto úmido para a etapa da secagem e posteriormente a sinterização da peça cerâmica, eliminando qualquer resíduo orgânico (OMATETE et al., 1996). Gelcasting não é necessariamente um processo aquoso, visto que pós solúveis em água como nitrato de alumínio podem ser usados com monômeros solúveis em líquidos orgânicos.

A polimerização do gel no processo gelcasting pode ocorrer de algumas formas e usualmente é a polimerização por adição via radical livre. Os sistemas mais comuns envolvem a copolimerização de monômeros acrílicos e vinílicos, formando um gel com alta densidade de ligações cruzadas (YOUNG, 1991). No gelcasting o iniciador de radical livre, é comumente o persulfato de amônio APS, associado a um catalisador, usualmente o N, N, N', N' tetrametil-etilenodiamina TMED. Os monômeros mais usuais para as aplicações são: metacrilamida MAM, reticulantes metileno bisacrilamida MBAM e poli (etileno glicol dimetacrilato), PEGDMA. (JANNEY et al., 1998; SEPULVEDA et al., 1999; ORTEGA et al., 2002).

Posteriormente às aplicações iniciais, o gelcasting foi adaptado para produção de cerâmicas porosas. Os meios de utilizar o gelcasting para produzir cerâmicas porosas é através da espumação direta da suspensão antes da gelificação e pela emulsão da suspensão. A emulsão de uma fase de sacrifício ou fase apolar é adicionada à suspensão cerâmica aquosa e com o auxílio de surfactante e cisalhamento mecânico, sendo dispersa no meio. A taxa de cisalhamento controla o tamanho das gotículas dispersas no meio e, portanto, do tamanho dos poros que serão gerados no material (MORAES, 2010). Variando-se a concentração volumétrica de fase emulsificada pode-se controlar a % de porosidade do material, como mostra a Figura 5 (SOUZA et al., 2006).

Figura 5 – Porosidade aparente das cerâmicas produzidas por emulsão em função da fração de querosene.



Fonte: Autor "adaptado de" Sousa et al., 2006

A emulsão apresenta comportamento pseudoplástico, as gotículas da fase apolar comportam-se como esferas deformáveis e a viscosidade do sistema aumenta com o acréscimo de fase de sacrifício (SENE et al., 2011).

## 2.4.1 Cinética de polimerização no gelcasting

O artigo de Sepulveda e Binner, 2001, "Evaluation of the In Situ Polymerization Kinetics for the Gelcasting of Ceramic Foams", onde cerâmica porosa é feita através da espumação direta, os parâmetros que influenciam a cinética de polimerização foram investigados. Um dos objetivos principais era o controle do tempo de início da polimerização, 'um fator crítico para o processamento de espumas cerâmicas' (SEPULVEDA et al., 2001). Os parâmetros analisados foram: pH, temperatura inicial, concentração de sólidos, concentração de oxigênio e tempo de início da reação. A partir dos dados iniciais, os autores calcularam a máxima taxa do acréscimo de temperatura  $R_p^{max}$  da curva exotérmica da polimerização e a área do pico da curva,  $A_{pico}$ . Esses cálculos foram correlacionados às variáveis que influenciam a cinética da polimerização. A Figura 6 descreve os parâmetros medidos no experimento: tempo de iniciação (t<sub>i</sub>), taxa máxima de polimerização ( $R_p^{max}$ ) e área do pico ( $A_{pico}$ ).

Figura 6 – Representação esquemática da temperatura e o mapeamento da polimerização.



Fonte: Autor "adaptado de" Sepulveda et al., 2001

A cinética de polimerização é fortemente dependente da temperatura inicial do sistema, como esperado. Ao aumentar a temperatura do sistema de suspensão aerada antes da adição de iniciador e catalisador, o tempo de iniciação diminui e as taxas de polimerização aumentam com o aumento da temperatura. Temperaturas mais altas induzem a maiores taxas de decomposição para o iniciador, produzindo um número maior de radicais livres. A difusão do monômero e o crescimento das cadeias no sistema podem ser facilitados em altas temperaturas pela diminuição da viscosidade da suspensão. Todos os sistemas, solução de monômeros, suspensão cerâmica e espuma cerâmica, têm a velocidade da polimerização alterada pela temperatura inicial. Até pequenas variações de temperatura influenciam nas taxas de polimerização e tempo de indução, sendo de grande importância no gelcasting de cerâmicas porosas. (SEPULVEDA et al., 2001; SANDLER et al., 1998).

Através dos dados obtidos pelas amostras de temperatura inicial de polimerização e a taxa do acréscimo de temperatura  $R_p^{max}$ , os autores relacionaram com a equação de Arrhenius,  $t_i = t_0 e^{Ea/RT}$ , onde  $t_i$  é o tempo de início da polimerização,  $t_0$  é uma constante, R a constante molar dos gases e Ea a energia de ativação do processo de geração de radicais livres. Os autores

calcularam a energia de ativação de três sistemas, solução aquosa de monômeros, suspensão cerâmica e espuma de suspensão cerâmica. A Ea calculada reflete o nível da barreira energética que deve ser superado para o início da polimerização (SEPULVEDA et al., 2001).

O tempo de início da polimerização pode ser explicado pelo efeito gaiola, 'cage effect', onde o iniciador, ao se decompor, fica preso em uma "gaiola" de solvente ou monômero (SEPULVEDA et al., 2001; ELIAS, 1984). Iniciadores redox, através da ação de um agente oxidante com um agente redutor, produzem radicais livres indutores de polimerização, a energia térmica de ativação é relativamente baixa e sistemas peroxido-amina são insensíveis ao oxigênio (ELIAS, 1984). Os radicais livres são formados em pares e eles podem ficar presos pelas moléculas de solvente ou monômero, e se recombinar antes de interagir com os monômeros e iniciar a polimerização (SEPULVEDA et al., 2001). A viscosidade do sistema determina a taxa de difusão dos radicais fora da "gaiola", justificando o aumento do tempo de indução em espuma cerâmica em relação com a suspensão cerâmica, podendo criar limitações físicas na extensão da cadeia polimérica (SEPULVEDA et al., 2001).

Encontram-se em literaturas (YOUNG et al., 1991; SEPULVEDA et al., 2001,) estudos da polimerização do gel, pela influência do tempo de indução e temperatura, variando a concentração de iniciador e catalisador. A Figura 7, obtida por Young et al., apresenta a influência do tempo de indução para amostras com polimerização térmica e catalítica no gelcasting de suspensão de alumina, peça sólida, variando a concentração de iniciador.



Figura 7 – Tempo de indução para gelcasting catalítico e térmico.

Fonte: Autor "adaptado de" Young et al., 1991

Já no gelcasting de espumas produzidas com suspensões cerâmicas para obtenção de cerâmicas porosas, Sepulveda e colaborador mediram o tempo de indução e a taxa de aquecimento da polimerização para amostras de solução de monômeros, gelcasting de suspensão de alumina e gelcasting com espuma cerâmica, Figura 8.



Figura 8 – Taxa máxima de aquecimento para gelcasting de espumas cerâmicas.

Fonte: Autor "adaptado de" Sepulveda et al., 2001

Análises e mapeamento da cinética de polimerização foram realizados com sucesso no gelcasting de peças sólidas de alumina e para peças porosas associando espumação direta ao método gelcasting. Entretanto, uma extensa busca na literatura não identificou qualquer registro de análises, mapeamento da cinética e cálculo da energia de ativação e energia de propagação da polimerização para emulsões cerâmicas.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados na obtenção de amostras cerâmicas porosas. Primeiramente é feita a descrição dos materiais escolhidos com algumas informações sobre suas respectivas características. Em seguida, uma breve explicação geral do processo com fluxograma do método utilizado. Em terceiro, as concentrações de cada material utilizado, com a dupla redox de iniciador e catalisador variáveis, procurando analisar as interferências causadas pelos mesmos. Em quarto, os cálculos da energia de ativação e energia de propagação da polimerização, em quinto as quantidades necessárias de cada material para alcançar emulsões com até 75% de fase de sacrifício e por último os ensaios realizados caracterizando as amostras pelo MEV, análise termogravimétrica, densidade aparente pelo método de Arquimedes, densidade por intrusão de mercúrio e ensaios de espectrometria no infravermelho.

## 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados nos experimentos foram: dois pós cerâmicos – alumina e hidroxiapatita; um monômero e um oligômero – metacrilamida e poli (etileno glicol dimetacrilato) respectivamente; um dispersante para auxiliar na mistura entre a solução de monômeros e as partículas cerâmicas – Dispex A 40; a fase de sacrifício porogênico constituída de um agente apolar – querosene e óleo mineral de alta pureza; emulsificante, necessário para dispersar gotículas da fase de sacrifício dentro da suspensão cerâmica, formando a emulsão – Alkonat L 100; a dupla redox de iniciador e catalisador necessários para ativar a polimerização in situ, persulfato de amônio e N, N, N', N' tetrametil-etilenodiamina, respectivamente. Todos os materiais utilizados nos experimentos estão descritos a seguir:

- a) alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CT3000SG (Almatis), D<sub>50</sub>=0,4 $\mu$ m, área superficial = 8,5 m<sup>2</sup>/g, matéria-prima cerâmica bioinerte;
- b) hidroxiapatita Ca5(OH)(PO4)3 (Biocomposites) matéria prima cerâmica bioativa;
- c) metacrilamida (Sigma-Aldrich), monômero formador de rede, possui uma insaturação, forma cadeias poliméricas lineares. Massa molar 85,10 g/mol;



d) poli (etileno glicol dimetacrilato) (Sigma-Aldrich), agente reticulante, possui duas insaturações, forma ramificações. Massa molar 750 g/mol, n = número molecular médio entre 730 – 780, viscosidade a 25°C 60 – 80 mPa·s;



- e) Dispex A40 (BASF), dispersante, é uma solução de sal de amônio de um polímero acrílico em água. Densidade a 20°C é 1,30 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade a 20°C é 400 mPa·s, pH 7,5;
- f) Alkonat L 100 (Oxiteno), emulsificante, álcool laurílico etoxilado, atua como emulsionante, solubilizante, espessante, espumante, detergente, dispersante e umectante. Alkonat L 100 a 25°C tem a aparência de pasta, pH 6,0-8,0, HLB (caráter hidrofílico) 13,9;
- g) persulfato de amônio (Sigma-Aldrich), iniciador (NH4)2S2O8, massa molar 228,18 g/mol, reagente que forma radicais livres em soluções aquosas, que iniciarão a polimerização do monômero. APS é usado na preparação de hidrogéis macroporosos biodegradáveis em aplicações com biomateriais. Persulfato de amônio é o agente redutor na dupla redox para polimerização;
- h) N, N, N', N' tetrametil-etilenodiamina, TMED, diamina alifática terciária (Sigma-Aldrich), massa molar 116,20 g/mol, catalisador que permite rápida polimerização de géis poliacrilamida. O TMED induz a rápida formação de radicais livres do persulfato, iniciando o a polimerização. TMED é o agente oxidante na dupla redox para polimerização;



- i) querosene comercial (Natrielli), produto intermediário entre a gasolina e o óleo diesel, obtido por destilação fracionada do óleo cru;
- j) óleo mineral de alta pureza, petrolato líquido (Nujol, Mantecorp) 100% óleo mineral, uso oral ou tópico.

#### 3.2 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO

A produção de cerâmicas sólidas pelo método gelcasting é representada pelo fluxograma da Figura 9, onde solução aquosa de monômeros, dispersante e pó cerâmico são misturados juntos com o auxílio de um misturador de alto cislhamento (Silverson, L5M) em rotações de 3.000 – 3.500 rpm, por 2 a 3 minutos produzindo a suspensão cerâmica. Essa suspensão é vertida em um béquer, encaixado em um suporte de isopor revestido com lã de vidro para promover isolamento térmico, e adicionado o catalisador, seguido do iniciador dissolvido em água destilada. Ocorre a polimerização do monômero em gel, é uma reação exotérmica e a peça permanece no recipiente até a temperatura do gel ser próxima a temperatura ambiente. Então a peça é desmoldada, seca em temperatura ambiente por 24h e em seguida em estufa a 60°C por 36h, seguido de pirólise para extração da fase orgânica e sinterização do pó cerâmico.





Fonte: Autor

A produção de cerâmicas porosas através do gelcasting com emulsão, é descrita no fluxograma da Figura 10. O processo até a suspensão cerâmica é o mesmo. A emulsão é feita adicionando a fase de sacrifício, querosene ou óleo mineral, à suspensão, com o auxílio de um surfactante a fase de sacrifício é dispersa pelo cisalhamento mecânico do mixer, em rotações de 4.000 – 5.000 rpm, por 4 a 5 minutos. A emulsão é moldada na fôrma desejada, sendo armazenado em um recipiente com certa isolação térmica. Mistura-se o catalisador seguido do iniciador dissolvido em água destilada, inicia-se a polimerização, o processo segue igual ao processo de gelcasting sólido. Antes da desmoldagem espera-se a temperatura da peça aproximar-se da temperatura ambiente e a peça é seca em estufa, depois de seca é levada ao forno para a sinterização da cerâmica e consequente pirólise dos orgânicos.


Figura 10 – Fluxograma de gelcasting de peça cerâmica porosa.

Fonte: Autor

## 3.3 DUPLA REDOX INICIADOR E CATALISADOR VARIÁVEIS

Os ensaios iniciais buscaram mapear a polimerização e medir as quantidades ótimas de iniciador e catalisador utilizado. A temperatura inicial das amostras para a polimerização foi fixada em 30°C. Os testes preliminares mapearam as variáveis da cinética de polimerização em amostras de: solução de monômeros, suspensão cerâmica e emulsão de querosene, com concentrações de querosene em 20%, 40% e 60% em volume. A polimerização foi monitorada através de um termômetro conectado a um sistema de aquisição de dados em computador, registrando a temperatura a cada 10 segundos. As amostras iniciais foram feitas com solução de monômeros de razão molar MAM e PEGDMA 3:1. Todas as amostras mantiveram a mesma quantidade de 20 ml no béquer, tanto para solução de monômeros, suspensão cerâmica com alumina e emulsões com querosene. A Tabela 1 descreve as quantidades usadas em uma amostra de 20 ml de solução de monômeros. Esse valor fixo das amostras em 20 ml consequentemente diminuiu a quantidade de monômeros em cada amostra, como pode ser observado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 1 – Amostra de 20 ml de solução de monômeros.

Solução Monômeros			
Massa solução monômeros (g)	20		
Volume suspensão (ml)	20		
Massa total monômeros (g)	4		
Massa H <sub>2</sub> O (g)	16		
Massa MAM (g)	1,01		
Massa PEGDMA (g)	2,98		
Razão Molar MAM/PEGDMA	3:1		
Fonte: Autor			

As amostras feitas com suspensão cerâmica possuem 45% de concentração de sólidos, no caso pó de alumina, todas as quantidades utilizadas para fazer a suspensão cerâmica estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Amostra de 20 ml de suspensão cerâmica.

Suspensão Cerâmica			
Concentração cerâmica (% em peso)	0,45		
Massa amostra (g)	20		
Volume suspensão (ml)	20		
Volume solução monômeros + dispersante (ml)	11		
Volume sólidos (ml)	9		
Massa dispersante (g)	0,53		
Massa solução monômeros (g)	10,47		
Massa suspensão (g)	46,55		

Fonte: Autor

Nesta etapa de ensaios, emulsões foram feitas com querosene e emulsificante, variando as concentrações, conforme descrito na Tabela 3. As percentagens representam a quantidade de fase emulsificada, portanto emulsão 20% é uma amostra de 20 ml onde 20% do volume da amostra é a fase emulsificada ou fase de sacrifício. Para auxiliar na emulsificação do agente porogênico foi usado um surfactante, emulsificante. O emulsificante puro possui textura pastosa em temperatura ambiente e para o uso nos experimentos foi dissolvido em água destilada com 30% em peso de emulsificante.

Tabela 3 – Amostras de 20 ml de emulsões.

Emulsão	20%	40%	60%
Concentração cerâmica (% em peso)	0,45	0,45	0,45
Volume (ml)	20	20	20
Concentração de querosene	0,2	0,4	0,6
Volume querosene (ml)	4	8	12
Volume suspensão (ml)	16	12	8
Volume solução monômeros + dispersante (ml)	8,8	6,6	4,4
Massa dispersante (g)	0,51	0,38	0,26
Massa solução monômeros (g)	8,29	6,22	4,14
Massa suspensão (g)	37,24	27,93	18,62
Volume emulsificante (µl)	150	350	450
Fonte: Autor	1		

A dupla redox de APS e TMED usada para a obtenção do hidrogel teve sua quantidade variada nas amostras para avaliação de sua interferência na iniciação da polimerização. A quantidade de iniciador e catalisador usada foi calculada sobre o volume de solução de monômeros em cada amostra. Como o volume de monômeros diminui com a adição de outros materiais proporcionalmente diminui a quantidade de APS e TMED. O parâmetro inicial da quantidade foi 0,6% de catalisador TMED por volume da solução de monômeros e 1,5% iniciador APS diluído em água destilada 10% em peso, ambos por volume da solução de monômeros. Os ensaios tiveram o cuidado de sempre colocar o catalisador antes do iniciador, para evitar qualquer início de polimerização prematuramente. O procedimento de adicionar o iniciador na amostra e misturar com o auxílio da espátula foi fixado em 10 segundos de trabalho manual, depois colocando uma tampa de isopor no recipiente e cobrindo com lã de vidro, um procedimento que ao total demora cerca de 20 segundos.

Os ensaios tiveram o interesse de analisar e correlacionar:

- a) proporção iniciador/catalisador por volume de monômeros e sua influência na polimerização;
- b) tempo de início de polimerização;
- c) tempo para atingir o pico exotérmico;
- d) a área do pico exotérmico Apico;
- e) a taxa máxima de aquecimento R<sub>p</sub><sup>max</sup>.

O iniciador e catalisador tiveram as quantidades variadas para observar e medir suas interferências no tempo de início de polimerização, a relação entre o iniciador e catalisador com a área do pico e em relação a taxa máxima de aquecimento. A taxa máxima de aquecimento é proporcional a taxa de conversão do monômero em polímero e a área do pico é relacionada com a energia liberada no processo.

## 3.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DE PROPAGAÇÃO

A energia de um processo exotérmico é medida pela equação de Arrhenius, equação 1:

$$K = A e^{-E/RT}$$
(1)

Onde: k é uma constante de velocidade específica, A é o fator de frequência, E é a energia (J/Mol), R constante universal dos gases (8,31 J/Mol K) e T a temperatura absoluta (K).

Pela equação da energia, a velocidade específica (k) é proporcional a temperatura, portanto um aumento da temperatura produz um aumento na velocidade da reação, aumentando o fator de frequência de colisão entre as moléculas, criando uma distribuição, a distribuição Maxwell-Boltzmann, onde é possível calcular as energias cinéticas moleculares em determinada reação.

A energia de ativação é calculada pelo tempo de indução e a energia de propagação é calculada a partir do  $R_p^{max}$  de cada sistema, ambas em função do inverso da temperatura inicial de polimerização, em Kelvin. O  $R_p^{max}$  é dado pelo valor máximo da derivada da curva de polimerização, que corresponde à máxima taxa de aquecimento de cada curva. A curva resultante é uma função exponencial onde o valor elevado ao exponente de Euler é igualado ao da equação de Arrhenius, calculando a energia de ativação e energia de propagação.

Para calcular a energia de ativação e energia de propagação foi necessário medir a influência da temperatura na polimerização in situ, portanto variando-se a temperatura inicial de cada sistema inicialmente em 20°C até 40°C, aumentando a temperatura a cada 5°C, para a solução pura de monômeros e suspensão de alumina; para as emulsões a temperatura inicial foi 35°C e a final 50°C, aumento a cada 5°C. As emulsões analisadas para cálculo da energia foram: emulsão de alumina com 30% querosene, emulsão de alumina com 30% de óleo mineral e emulsão de hidroxiapatita com 30% de óleo mineral; não foram feitas amostras de hidroxiapatita com querosene porque as amostras contendo querosene não apresentaram resultados satisfatórios. A concentração da dupla redox manteve-se em 1,5% APS e 0,6% TMED para a polimerização da solução de monômeros e da suspensão cerâmica e foi triplicado, 4,5% APS e 1,8% TMED, para as emulsões com 30% em volume de fase emulsificada; todas as amostras foram duplicadas.

Um cuidado adicional passou a ser utilizado para os cálculos das energias, consistindo na mensuração de uma "linha de base" para diminuir os erros sobre a perda de calor do sistema. Nos testes preliminares as amostras foram aquecidas até 30°C e mantidas em um recipiente com isolamento térmico, mas a coleta de dados de temperatura ao longo do tempo foi realizada sem analisar a perda de calor para o ambiente. Para reduzir esta fonte de erro, passou-se a medir também a variação da temperatura das amostras a partir da temperatura inicial, sem a adição do par redox. Essa curva foi somada à curva registrada após a adição do par redox, descontandose, assim, a perda de calor para o ambiente e permitindo calcular com maior precisão a energia de ativação e de propagação do sistema.

Para os cálculos das energias, também foram calculadas as correções com a "linha de base", o tempo de indução, a área do pico e a taxa máxima de aquecimento  $R_p^{max}$ .

## 3.5 BIOCERÂMICAS POROSAS

Pelo interesse em criar biocerâmicas porosas, dois pós cerâmicos foram usados, alumina que é bioinerte e hidroxiapatita, bioativa. A alumina foi utilizada no mapeamento da polimerização por seus estudos anteriores em outras literaturas, em gelcasting de suspensão cerâmica e em cerâmicas porosas produzidas através de espumação direta. Buscando um processo ecologicamente amigável, o querosene foi substituído por óleo mineral de uso tópico, de alta pureza. A alumina foi substituída pela hidroxiapatita para realizar os ensaios usando altas quantidades de agente porogênico porque uma das motivações do trabalho foi criar enxertos com alta porosidade e com bioatividade.

Nessa parte experimental foram feitas amostras com concentrações crescentes de fase emulsificada e de iniciador e catalisador. Amostras de hidroxiapatita com concentrações de até 75% de óleo mineral emulsificado foram polimerizadas e todas as amostras foram reproduzidas, a Tabela 4 mostra as concentrações necessárias para produzir as amostras.

		Emulsão H	lidroxiapati	ta
Concentrações	60%	65%	70%	75%
Concentração cerâmica (% em peso)	0,45	0,45	0,45	0,45
Volume amostra (ml)	20	20	20	20
Concentração óleo mineral (% em peso)	0,60	0,65	0,70	0,75
Volume óleo mineral (ml)	12	13	14	15
Volume suspensão hidroxiapatita (ml)	8	7	6	5
Volume líquido total	4,40	3,85	3,30	2,75
Volume hidroxiapatita (ml)	3,60	3,15	2,70	2,25
Massa líquidos total (g)	4,40	3,85	3,30	2,75
Massa hidroxiapatita (g)	11,38	9,95	8,53	7,11
Massa dispersante (g)	0,23	0,20	0,17	0,14
Massa solução monômeros (g)	4,17	3,65	3,13	2,61
Massa amostra (g)	15,78	13,80	11,83	9,86
Emulsificante (microlitro)	350	400	450	500
Catalisador TMED (microlitro)	105,6	92,4	79,2	66
Iniciador APS (microlitro)	264	231	198	165
Fonte: Autor	I			

Tabela 4 - Cerâmicas porosas com hidroxiapatita e óleo mineral.

## 3.6 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

Análise Termogravimétrica é uma técnica aplicada em polímeros, minerais, argilas e fármacos, onde uma amostra é aquecida em atmosfera de nitrogênio ou ar sintético e quantificada a perda ou ganho de massa. Análises foram feitas com amostras de óleo mineral puro, gel polimérico da solução de monômeros, suspensão de alumina e suspensão de hidroxiapatita, todas as emulsões com 30% de querosene e com 30% de óleo mineral, uma emulsão de alumina com 45% óleo mineral. A taxa de aquecimento das análises foi 20°C/min até 600°C, atmosfera de nitrogênio, as amostras continham em torno de 14 mg. O equipamento utilizado foi o SDT 500, TA Instruments, com amostras de 14 miligramas, todas feitas no mesmo recipiente, diminuindo qualquer contaminação.

Ensaios de espectrometria no infravermelho foram realizados com amostras puras de PEGDMA, MAM, querosene, óleo mineral, alumina e hidroxiapatita e ensaios com amostras de gel de solução de monômeros polimerizado, amostras de suspensão de alumina e suspensão de hidroxiapatita. A absorbância é um ensaio onde o infravermelho é transmitido pela amostra, e a diferença entre a radiação incidente com a radiação transmitida caracteriza os grupos funcionais de espécies orgânicas e inorgânicas. Os ensaios de infravermelho foram realizados por absorbância e por refletância atenuada. As amostras que foram analisadas por absorbância com pastilha de KBr em quantidade de 2% em massa foram: alumina pura, hidroxiapatita pura, suspensão de alumina polimerizada na temperatura inicial de 25°C e suspensão de hidroxiapatita polimerizada na temperatura inicial de 25°C. As amostras analisadas por refletância foram: óleo mineral puro, poli (etileno glicol dimetacrilato) puro e o hidrogel formado pela polimerização da solução dos monômeros na temperatura inicial de 25°C.

Ensaios com microscópio eletrônico de varredura nas amostras sinterizadas de hidroxiapatita emulsificadas com altas concentrações de óleo mineral foram realizados para analisar a superfície e investigar a estrutura celular obtida. O microscópio eletrônico de varredura, MEV, é uma técnica onde feixe de elétrons varre a superfície da amostra em um ensaio não destrutivo e as imagens obtidas podem ajudar a mapear a topografia e morfologia do material analisado.

Densidade e porosidade foram calculados pelo método de Arquimedes, um procedimento normatizado pela ASTM C 373 - 88, onde são feitas medidas com a massa seca, úmida e submersa. No submerso a amostra é suspensa dentro da água, equivalendo à diferença entre a massa da amostra e o empuxo da água.

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada com o equipamento AutoPore IV 9500 da Micromeritics. A análise constitui-se da capilaridade dos poros em pressões necessárias para a intrusão do mercúrio. A relação entre o diâmetro do poro, a tensão de superfície do mercúrio e o ângulo de contato é chamado de equação de Washburn:

$$D = \frac{-4\gamma_{\rm LV}\cos\theta}{P} \tag{2}$$

Onde: D é o diâmetro do poro,  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do mercúrio,  $\theta$  o ângulo de contato entre o capilar e o mercúrio e P a pressão necessária para introduzir o mercúrio no capilar (WEBB, 1993). A intrusão de mercúrio não se aplica somente a poros, mas também a lacunas e espaços intersticiais.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Essa sessão apresenta os resultados obtidos em laboratório dos ensaios visando encontrar as melhores condições para polimerização de emulsões no gelcasting, apresenta também as análises de caracterização das amostras obtidas, discutindo quais são as melhores rotas para polimerização com altas concentrações de fase de sacrifício (até 75% de concentração) e qual a microestrutura final obtida após sinterização. Os ensaios deram início com alumina como pó cerâmico e querosene com fase de sacrifício porogênico, passando para hidroxiapatita como pó cerâmico e óleo mineral de alta pureza como fase de sacrifício porogênico.

## 4.1 CINÉTICA POLIMERIZAÇÃO

Para mapear a polimerização, variou-se o iniciador e catalisador, responsáveis pela polimerização in situ do gelcasting. Ensaios foram realizados com solução pura de monômeros, suspensão de alumina e emulsões com querosene, em quantidades de 20%, 40% e 60%. As amostras foram polimerizadas na temperatura fixa de 30°C e todas continham a mesmo volume de 20 ml. O aquecimento de todas as amostras, solução de monômeros, suspensão cerâmica e as emulsões, foram feitos por uma chapa elétrica. A quantidade de iniciador e catalisador usada foi calculada em percentagem sobre o volume de monômeros em cada amostra. O interesse foi encontrar o mínimo necessário de catalisador, TMED, e iniciador, APS, para a polimerização in situ. Os primeiros ensaios foram com solução de monômeros pura, representados na Tabela 5 e Figura 11.

_	% sobre o volume d	e		
Curva	monômeros		Catalisador e Iniciador	Microlitro
1	0,15%		TMED	30
1	0,375%		APS	75
2	0,3%		TMED	60
2	0,75%		APS	150
2	0,6%		TMED	120
3	1,5%		APS	300
Λ	1,8%		TMED	360
4	4,5%		APS	900
Volume an	nostra 20 m	1		
Vol. sol. mor	nômeros 20 m	1		
Massa M	AM 1,01	g		
Massa PED	GMA 2,98	g		
Fonte: Autor				

Tabela 5 - Iniciador, APS, e catalisador, TMED, em solução de monômeros pura.



Figura 11 – Polimerização da solução pura de monômeros.

As curvas representam a variação da temperatura ao longo do tempo, indicando o tempo de indução, a temperatura máxima atingida e a duração da polimerização. Pelos dados obtidos com os ensaios, foi feita a base de informações pela Tabela 6.

Polimerização Solução Monômeros

i onnerização Solução Mononeros					
Curva	1	2	3	4	
APS iniciador	0,375%	0,75%	0,60%	1,80%	
TMED catalisador	0,15%	0,30%	1,50%	4,50%	
Tempo indução (s)	540	110	20	0	
Temperatura início (°C)	29,70	29,95	29,78	30,10	
Tempo p/ pico temperatura (s)	1150	500	310	230	
Temperatura mínima (°C)	27,58	29,53	29,63	30,10	
Temperatura máxima (°C)	31,75	35,78	36,88	37,6	
Duração reação (s)	610	390	290	230	

Tabela 6 – Base de dados obtidos da polimerização de solução de monômeros.

Fonte: Autor

A curva 4 teve a maior quantidade de iniciador e catalisador, o início da polimerização foi instantâneo e atingiu a maior temperatura, a curva 3 foi feita com uma quantidade de iniciador e catalisador três vezes menor do que o ensaiado com a curva 4. A polimerização da curva 2 foi realizada com metade da quantidade de iniciador e catalisador usados para a polimerização da curva 3. A curva 1 teve a menor quantidade de iniciador e catalisador usada e apresentou o maior tempo de indução foi 610 segundos. Pela demora em iniciar a polimerização, o ensaio da curva 1 perdeu calor para o ambiente, chegando a temperatura de 27,58°C.

A quantidade de iniciador e catalisador é responsável pelo tempo de indução, a temperatura máxima e pela duração da reação. Quantidades altas de iniciador e catalisador fazem reações com início rápido, altas máximas de temperaturas e durações curtas. Já reações com quantidades baixas de iniciador e catalisador demoram mais para iniciar, os picos de temperatura são menores e a duração da reação é maior.

A dupla APS/TMED possui certas quantidades consideradas como ótimas para iniciar a polimerização, foi possível perceber pelas curvas que a quantidade ótima de iniciador e catalisador foi entre as curvas 3 e 2. Mas o tempo de indução da curva 2 foi demasiado longo para a proposta requerida e a curva 3 mostrou os melhores valores de tempo de indução e temperatura máxima. A curva 4 além de ter uma reação instantânea à adição de iniciador, não apresentou comportamento muito diferente da curva 3, levando em consideração a quantidade triplicada de iniciador e catalisador. A quantidade considerada ótima de iniciador e catalisador libera o máximo de radicais livres para iniciar a polimerização em cadeia e valores muito altos de iniciador pode prejudicar a polimerização, pelo radical se auto consumir e não iniciar a polimerização e pela quantidade excessiva de radicais livres iniciarem muitas cadeias simultaneamente e diminuir o comprimento das cadeias, interferindo na elasticidade do gel.

Suspensões com alumina foram polimerizadas pelo gelcasting variando as quantidades de iniciador e catalisador, o mesmo ensaio feito com a solução pura de monômeros. Os parâmetros usados foram os mesmos, amostras com 20 ml de volume, temperatura inicial de 30°C e a quantidade de iniciador e catalisador foram calculadas pela quantidade de solução de monômeros presente na amostra. As suspensões de alumina possuíam 45% da amostra em pó cerâmico, representando 9 ml de volume total da amostra. O volume de líquidos da amostra (solução de monômeros e dispersante) foi de 11 ml, a quantidade de iniciador e catalisador foi calculada sobre esse volume de 11 ml. Por manter todas as amostras com o mesmo volume de 20 ml, a quantidade de monômeros na amostra de suspensão de alumina diminuiu em comparação com a quantidade de monômeros da solução de monômeros pura. A Tabela 7 e Figura 12 mostram os valores de iniciador e catalisador usados nos ensaios e as curvas de polimerização do gelcasting de suspensão cerâmica. As informações obtidas com os ensaios de gelcasting estão na Tabela 8, são a base de informações para os cálculos.

Curva	% sobre o volume de monômeros	Catalisador e Iniciador	Microlitro
1	0,15%	TMED	16,5
1	0,375%	APS	41,25
2	0,3%	TMED	33
	0,75%	APS	82,5
3	0,6%	TMED	66
	1,5%	APS	165
4	1,8%	TMED	198
4	4,5%	APS	495
Volume amostra	20 ml		
Massa alumina	35,55 g		
Vol. sol. monômeros	11 ml		
Massa MAM	0,5 g		
Massa PEDGMA	1,5 g		
Fonte: Autor	-		

Tabela 7 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, em suspensão de alumina.





Tabela 8 – Base de dados obtido com os ensaios de suspensão de alumina.

Gritasti	ing Suspensao A	lumma		
Curva	1	2	3	4
APS iniciador	0,375%	0,75%	0,60%	1,80%
TMED catalisador	0,15%	0,30%	1,50%	4,50%
Tempo indução (s)	650	210	50	10
Temperatura início (°C)	29,70	29,58	29,78	29,58
Tempo p/ pico temperatura (s)	1200	540	320	230
Temperatura mínima (°C)	27,38	28,73	29,40	29,43
Temperatura máxima (°C)	28,70	30,4	32,25	33,28
Duração reação (s)	550	330	270	220
e: Autor				

**Gelcasting Suspensão Alumina** 

Todos os parâmetros analisados das polimerizações para o gelcasting de alumina são similares aos parâmetros de polimerização para as soluções de monômeros pura, mostrando que a adição de alumina e dispersante além da diminuição da quantidade de monômeros não apresentam grandes interferências na polimerização. As temperaturas máximas no gelcasting de alumina são inferiores as temperaturas das polimerizações de monômeros pelo resultado da barreira térmica que a alumina provoca, diminuindo a taxa de aquecimento.

As emulsões foram feitas adicionando querosene à suspensão de alumina, com concentrações de 20, 40 e 60% em volume. A temperatura inicial de 30°C sofreu um pouco de flutuação, deve-se ao fato de que, ao tentar manter a temperatura de toda a amostra a mais homogênea possível, misturando manualmente com o auxílio de uma espátula, retirar as amostras da chapa elétrica e coloca-las no recipiente isolado e acrescentar o iniciador, permite um espaço maior para variações da temperatura inicial, já que as emulsões não se comportam como líquidos e ao misturá-las elas grudam na parede do recipiente aumentando a área de contato com o ar, esfriando a amostra.

A emulsão com 20% de querosene e as quantidades de iniciador e catalisador estão na Tabela 9 e Figura 13. Para auxiliar na emulsificação do querosene na suspensão de alumina, foi adicionado 150  $\mu$ L de emulsificante. Pelos ensaios da Figura 13, foi feita a Tabela 10 com a base de dados do gelcasting para emulsão com 20% de querosene.

Curva	% sobre o volume d	e monômeros	Catalisador e Iniciador	Microlitro
1	0,3%		TMED	26,4
1	0,75%		APS	66
r	0,6%		TMED	52,8
2	1,5%		APS	132
<b>a</b> 1,2%			TMED	105,6
3	3%		APS	264
Λ	1,8%		TMED	178,2
4	4,5%		APS	445,5
Volume am	ostra	20 ml		
Massa alum	ina	28,44 g		
Vol. sol. mo	onômeros	8,8 ml		
Vol. emulsâ	io querosene	4,0 ml		
Massa MAN	M	0,42 g		
Massa PED	GMA	1,23 g		
Fonte: Autor				

Tabela 9 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, para emulsão com 20% querosene.



Figura 13 – Polimerização do gelcasting de emulsão com 20% querosene.

Tabela 10 – Base de dados obtido com os ensaios de emulsão alumina com 20% querosene.

Curva	1	2	3	4
APS iniciador	0,375%	0,75%	0,60%	1,80%
TMED catalisador	0,15%	0,30%	1,50%	4,50%
Tempo indução (s)		320	180	40
Temperatura início (°C)	29,4	29,65	29,92	29,40
Tempo p/ pico temperatura (s)		560	450	220
Temperatura mínima (°C)		27,33	28,65	28,88
Temperatura máxima (°C)		28,43	29,75	31,1
Duração reação (s)		240	270	180
Frankes Arsten				

Gelcasting Emulsão 20% Querosene

Fonte: Autor

As emulsões com 20% de querosene continham 8,8 ml de solução de monômeros nas amostras de 20 ml. A curva 1 não apresentou polimerização durante o ensaio e nas 24 horas consequentes não apresentou formação do gel. A emulsão ensaiada na curva 4 tem quase o mesmo tempo para atingir a máxima temperatura que a suspensão de alumina com as mesmas quantidades de iniciador e catalisador.

Emulsões com 40% em volume de querosene foram feitas com 350  $\mu$ L de emulsificante e as quantidades de iniciador e catalisador usadas estão na Tabela 11 e as curvas de polimerização na Figura 14. As quantidades de iniciador e catalisador foram aumentadas, iniciando em 1,2% de catalisador (TMED) e 3% de iniciador (APS). As emulsões com 40% de querosene continham 6,6 ml de solução de monômeros nas amostras de 20 ml. Os dados obtidos nos ensaios estão na Tabela 12.

Curva	% sobre o volume	e de monômeros	Catalisador e Iniciador	Microlitro
1	1,2%		TMED	79,2
1	3%		APS	198
2	1,8%		TMED	118,8
2	4,5%		APS	297
2	2,4%		TMED	158,4
3	6%		APS	396
Volume am	iostra	20 ml		
Massa alum	nina	21,33 g		
Vol. sol. m	onômeros	6,6 ml		
Vol. emulsã	ão querosene	8,0 ml		
Massa MAl	М	0,33 g		
Massa PED	GMA	0,98 g		
Fonte: Autor				

Tabela 11 - Iniciador, APS, e catalisador, TMED, para emulsão com 40% querosene

Figura 14 – Polimerização do gelcasting de emulsão, 40% querosene.





	8			
Curva		1	2	3
APS inicia	dor	3%	4,5%	6%
TMED cat	alisador	1,2%	1,8%	2,40%
Tempo ind	ução (s)	520	150	50
Temperatu	ra início (°C)	29,30	30,00	29,65
Tempo p/	pico temperatura (s)	670	410	230
Temperatu	ra mínima (°C)	28,38	28,43	29,13
Temperatu	ra máxima (°C)	28,43	29,13	30,65
Duração re	eação (s)	150	260	180
Fonte: Autor				

Gelcasting Emulsão 40% Querosene

A polimerização da curva 1 não foi suficiente para gelificar a amostra homogeneamente. Todas as polimerizações feitas com emulsões de 20% querosene e 40% querosene mostram um certo padrão dos tempos de indução, duração da reação e diferença de temperatura máxima para mínima, para quantidades próximas de iniciador e catalisador. As adições externas, como partículas sólidas e componentes químicos fazem uma barreira física aos monômeros e ao iniciador e catalisador; mas possuem pouca influência sobre a cinética da polimerização, embora o gel formado não tenha a resistência esperada.

Emulsão com 60% em volume de querosene foi feita, com 450 µL de emulsificante e 4,4 ml de solução de monômeros nas amostras de 20 ml. As quantidades de iniciador e catalisador nos ensaios estão na Tabela 13 e as curvas de polimerização na Figura 15.

Curva	% sobre o volume de monômeros		Catalisador e Iniciador	Microlitro
1	1,2%		TMED	52,8
	3%		APS	132
2	1,8%		TMED	79,2
2	4,5%		APS	198
Volume a	amostra	20 ml		
Massa alı	umina	14,22 g		
Vol. sol. monômeros		4,4 ml		
Vol. emulsão querosene		12,0 ml		
Massa M	AM	0,22 g		
Massa PE Fonte: Auto	EDGMA or	0,65 g		

Tabela 13 – Iniciador, APS, e catalisador, TMED, para emulsão com 60% querosene



Figura 15 – Polimerização do gelcasting de emulsão, 60% querosene.

Fonte: Autor

Os dados da polimerização da emulsão com 60% de querosene estão na Tabela 14. A curva 1 não apresentou polimerização; a amostra ficou em observação por 24 horas.

Gelcasting Emulsão 60%	Querosene	
Curva	1	2
APS iniciador	3%	4,5%
TMED catalisador	1,2%	1,8%
Tempo indução (s)		440
Temperatura início (°C)	29,45	29,60
Tempo p/ pico temperatura (s)		630
Temperatura mínima (°C)		27,63
Temperatura máxima (°C)		27,85
Duração reação (s)		190

Tabela 14 – Base de dados obtido com os ensaios de emulsão alumina com 60% querosene.

Fonte: Autor

As amostras ensaiadas do gelcasting de emulsão, a partir de 40% de querosene, ficaram difíceis de serem retiradas do Becker com o auxílio de uma espátula, sem que a amostra desmanchasse ou quebrasse. A rigidez do gel não foi suficiente para o trabalho mecânico de desmoldagem e como havia o interesse em fazer amostras com quantidades maiores de fase de sacrifício os ensaios com essa composição de monômeros utilizada até então encerrou-se.

Os dados obtidos com todos esses ensaios foram úteis para relacionar a influência do iniciador e catalisador sobre a polimerização e calcular a taxa máxima de aquecimento e a área do pico das curvas.

A primeira comparação feita com os ensaios foi unir todas as curvas de polimerização das amostras de: solução de monômeros puro, suspensão alumina, emulsão 20% querosene, emulsão 40% querosene e emulsão 60% querosene, todos com a mesma quantidade de iniciador, 4,5% por volume de monômeros, e iniciador, 1,8% por volume de monômeros, Tabela 15 e Figura 16.

	Solução monômeros	Suspensão alumina	Emulsão 20%	Emulsão 40%	Emulsão 60%
Vol. monômeros (ml)	20	11	8,8	6,6	4,4
Catalisador APS (µl)	900	495	445,5	297	198
Iniciador TMED (µl)	360	198	178,2	118,8	79,2
Tempo indução (s)	0	10	40	150	440
Temp. inicial (°C)	30,1°C	29,58°C	29,4°C	29,3°C	29,6°C
Temp. mínima (°C)	30,1°C	29,43°C	28,88°C	28,43°C	27,63°C
Temp. máxima (°C)	37,6°C	33,28°C	31,1°C	29,13°C	27,85°C
ΔT (°C)	7,5°C	3,85°C	2,23°C	0,7°C	0,23°C
Tempo para Tpico (s)	230	230	220	410	630
Tempo duração (s) Fonte: Autor	230	220	180	260	190

Tabela 15 – Dados das polimerizações de todas as amostras com 4,5% APS e 1,8% TMED.

Figura 16 – Polimerização in situ do gelcasting de todas as amostras.



Emulsões a partir de 40% de querosene alteraram uma certa proporcionalidade que havia na cinética de polimerização das amostras até então. Isso pode ter ocorrido pela presença predominante de querosene, uma substância com impurezas e possivelmente apresenta enxofre em sua composição, um elemento que inibe a polimerização. Outra influência pode ter sido a inserção de oxigênio nas emulsões, durante o processo de emulsificação com o mixer, pela maior dificuldade em emulsificar quantidades maiores de querosene e consequentemente um tempo maior nesse trabalho mecânico, permitindo que o oxigênio se misturasse à emulsão.

O tempo de indução, tempo onde a reação se inicia, é dependente da quantidade de iniciador e catalisador, o gráfico da Figura 17 mostra a relação entre o tempo de indução com

a percentagem de iniciador APS usada em cada ensaio. A Tabela 16 mostra as quantidades da dupla APS e TMED, usadas em cada ensaio, para cada amostra. Portanto, no gráfico, por exemplo, referente ao ponto 3% APS, significa 3% APS e 1,2% TMED, as amostras ensaiadas com essas quantidades são as emulsões 20% e 40% de querosene. Nem todos os ensaios foram feitos com as mesmas percentagens de iniciador e catalisador, porque a intenção foi de encontrar o mínimo necessário de APS e TMED para polimerização. As quantidades de 1,8% TMED e 4,5% APS foram usadas em todos os ensaios para poder ter uma base comparativa.

	Solução monômeros		Suspensão alumina	
Vol. monômeros	20 ml		11 ml	
0,15% TMED	30 µl	540 ~	16,5 µl	(50 ~
0,375% APS	75 µl	540 s	41,25 µl	650 S
0,3% TMED	60 µl	110 ~	33 µl	210 ~
0,75% APS	150 µl	110 \$	82,5 μl	210 s
0,6% TMED	120 (µl)	20 -	66 (µl)	50 -
1,5% APS	300 (µl)	20 s	165 (µl)	50 s
1,8% TMED	360 (µl)	0 -	198 (µl)	10 -
4,5% APS	900 (µl)	0 s	495 (µl)	10 s

Tabela 16 – Quantidades de iniciador, APS, e catalisador, TMED, o tempo de indução.

	Emulsão 20%		Emulsão 40%		Emulsão 60%	
Vol. monômeros	8,8 ml		6,6 ml		4,4 ml	
0,6% TMED	52,8	220 -				
1,5% APS	132	320 s				
1,2% TMED	105,6	100 -	79,2	520 -		
3% APS	26	180 s	198	520 s		
1,8% TMED	178,2	40 -	118,8	150 -	79,2	440 -
4,5% APS	445,5	40 s	297	150 s	198	440 s
2,4% TMED			158,4	50 -		
6% APS			396	50 S		
Eautas Autan						

Fonte: Autor



Figura 17 – Tempo de indução pela quantidade de iniciador e catalisador.

Os estágios iniciais de polimerização são ditos como tempo de indução, onde há o início da polimerização em cadeia, a energia liberada aos poucos vai aquecendo a amostra do ensaio até a temperatura da amostra aumentar. O tempo de indução representa a energia de ativação da polimerização. Esse tempo deve ser longo o suficiente para a moldagem do gelcasting, mas não muito longo, onde a amostra possa perder suas características. O tempo de indução pode ser controlado pela quantidade de reagentes, iniciador e catalisador, e pela temperatura. Os pontos da Figura 18 mostram claramente que o tempo de indução é encurtado, ou seja, polimerização é acelerada pelo aumento do iniciador e catalisador. E ao mesmo tempo, a polimerização é desacelerada pela presença de dispersante, pó cerâmico e a desaceleração é muito maior com a presença de querosene a partir de 40% e emulsificante. A Figura 18 mostra os mesmos tempos de indução, com as mesmas quantidades de iniciador e catalisador, a diferença é o iniciador estar em microlitro, e não em percentagem por volume de monômeros, como na Figura 18. Vale lembrar que, na Figura 18, o gráfico foi feito pelo tempo de indução por quantidade de catalisador em microlitro, ou seja, a quantidade de monômeros presentes em cada amostra ensaiada não foram levadas em consideração. Para analisar pela quantidade de monômeros presentes, a quantidade de iniciador APS deve estar em percentagem.



Figura 18 – Tempo de indução pela quantidade de iniciador usado em µl.

Por causa de reações colaterais, como recombinação primária de dois radicais, outras recombinações que não iniciam uma cadeia ou apenas um radical é produzido, a iniciação da polimerização não é completa, a indução tem um fator de eficiência.

O tempo para atingir o pico de polimerização foi mapeado com a quantidade de iniciador e catalisador, em percentagem, Figura 19, para todas as amostras ensaiadas. O gráfico mostra na abcissa somente a quantidade de iniciador APS e não as quantidades de catalisador TMED, isso foi uma escolha para facilitar o entendimento do gráfico.



Figura 19 – Tempo para atingir máxima temperatura pela quantidade de iniciador e catalisador.

O tempo necessário para atingir o pico de polimerização possui caráter exponencial nas amostras de solução de monômeros e suspensão com alumina e caráter linear nas emulsões com querosene. O tempo para atingir o pico de temperatura é importante porque a área abaixo da curva do início da polimerização até o ápice de temperatura, Apico, é a quantidade de calor liberada durante a polimerização. Esse calor representa a energia de propagação da polimerização. O tempo necessário para atingir a temperatura máxima é cada vez maior, ou seja, há um efeito de retardamento da reação de polimerização. Esse efeito de retardamento pode ser explicado como o "efeito gaiola" onde o radical livre fica temporariamente preso sem mobilidade pelo acréscimo dos demais componentes e pode vir a se recombinar, já que os radicais livres são feitos em pares, perdendo o efeito e gerando possível retardo no início da polimerização. Os ensaios com solução de monômeros e suspensão de alumina possuem longas tempos até atingir o ápice de temperatura com quantidades baixas de iniciador e catalisador, os tempos para a solução de monômeros são: 1150 segundos para 0,375% APS e 0,15% TMED, 500 segundos para 0,75% APS e 0,30% TMED, 310 segundos para 1,5% APS e 0,60% TMED e por último 230 segundos para 4,5% APS e 1,8% TMED. As suspensões com alumina, nas mesmas quantidades de iniciador de catalisador, respectivamente, têm os tempos até o ápice de 1200 segundos, 540 segundos, 320 segundos e 230 segundos. Para efeito de comparação, nas mesmas quantidades de iniciador e catalisador (4,5% APS e 1,8% TMED), a suspensão com alumina possui o mesmo tempo, 230 segundos, a emulsão com 20% querosene tem o tempo de 220 segundos, para a emulsão com 40% querosene 410 segundos e a emulsão com 60% querosene foram 630 segundos. Parece haver um tempo mínimo para atingir o pico de temperatura, em torno de 230 segundos. Esse tempo é a fase da propagação da polimerização por adição. A propagação tem um tempo mínimo de duração até a terminação e em menores quantidades de iniciador e catalisador o tempo de duração aumenta. A fase de propagação da polimerização é dependente da quantidade de iniciador e catalisador.

O tempo de duração da polimerização, do início do aquecimento causado pelo iniciador até a temperatura máxima atingida, foi analisado em função da quantidade de iniciador e catalisador, Figura 20, e pela quantidade de monômeros presente em cada amostra, Figura 21.



Figura 20 – Tempo de duração da polimerização por quantidade de iniciador e catalisador.

700 OSol. mon. ♦ Suspensão Ó 600 △20% Querosene  $\diamond$ □40% Querosene 500 Tempo duração (s) ×60% Querosene 400 0  $\diamond$ 300 Ó  $\Delta$  $\diamond$ Ó  $\diamond$ 200 Х Δ Н 100 5 10 15 20 25 0 volume monômeros amostra (ml)

Figura 21 – Tempo de duração da polimerização por volume de monômeros.

Fonte: Autor

Os tempos de durações das polimerizações são dependentes da quantidade de monômeros em cada amostra e quantidade de iniciador e catalisador. A quantidade de iniciador e catalisador tem uma influência maior na duração da reação quando a quantidade de monômeros é alta, e quando a quantidade de monômeros é baixa, o iniciador e catalisador não tem grandes influências na duração da polimerização, porque a reação possui um tempo de propagação mínimo.

A área sob o pico, A<sub>pico</sub>, até o ponto de máxima temperatura foi calculada e mapeada com a quantidade de APS, Figura 22. A área do pico foi calculada integrando-se a curva de temperatura em função do tempo entre o instante em que a reação se inicia e o instante em que a temperatura máxima é atingida.





Fonte: Autor

A área do pico representa os três estágios da polimerização por adição: iniciação, propagação e terminação; também representa a quantidade de energia liberada durante a reação, portanto quanto maior for a área do pico, mais energia liberada. A área do pico engloba a energia de ativação e a energia de propagação da polimerização. Para a solução de monômeros, o ensaio realizado com 0,75% APS e 0,30% TMED possui a maior área, 1571,75 °C por segundos, indicando que essa quantidade de iniciador e catalisador permite a maior dissipação de calor, portanto, maior energia. Para a suspensão de alumina, a maior área alcançada é com 4,5% APS e 1,8% TMED, para a emulsão com 20% querosene também são essas quantidades de iniciador e catalisador. Para a tingida foi com 6% de APS e 2,4% TMED.

A máxima taxa de aquecimento de cada sistema, R<sub>p</sub><sup>max</sup>, é mostrada na Figura 23. A taxa de aquecimento é calculada através da diferença entre dois pontos consecutivos de temperatura divididos pelo tempo entre eles.



Figura 23 – Taxa máxima de aquecimento por quantidade de iniciador e catalisador.

A taxa máxima de aquecimento é relacionada com a conversão de monômero em polímero, é a fase da propagação, onde o polímero aumenta o comprimento da cadeia buscando radicais livres com ligação pi. A propagação ocorre até não haver mais monômeros e então inicia-se a terminação. Para maiores cadeias poliméricas, a concentração de iniciador deve ser mantida baixa e como resultado a taxa máxima de aquecimento é menor, o tempo de duração é maior e a temperatura máxima é menor. Percebe-se que a razão entre a taxa máxima de aquecimento com a quantidade de iniciador e catalisador não é necessariamente progressiva. Por exemplo, para a suspensão de alumina, a maior razão entre a taxa de máximo aquecimento e iniciador com catalisador é para 0,375% APS e 0,15% TMED, enquanto que para a emulsão com 20% querosene a maior razão é para 4,5% APS e 1,8% TMED.

As análises feitas até então puderam mapear um pouco como a polimerização ocorre e buscar para cada amostra ensaiada as melhores condições. As amostras com emulsões não foram continuadas por não apresentarem gelificação suficiente para serem manuseadas, tornando-se frágeis e dificultando a ação de desmoldagem sem romper as peças. Houve a necessidade de realizar uma análise comparativa alterando a proporção molar entre MAM, metacrilamida, e PEGDMA, poli (etileno glicol dimetacrilato). Através do número de Avogadro, calculou-se a quantidade de moléculas com ligação insaturada de carbono por grama de monômero. O MAM, por ser uma molécula menor em comparação ao PEGDMA, possui uma quantidade muito maior de ligações insaturadas por grama. A quantidade de MAM usada

na solução de monômeros aumentou, enquanto que a quantidade de PEGDMA diminuiu, como mostra a Tabela 17, visando melhorar a resistência a verde das amostras.

Massa molar MAM (g/mol)	85
Massa molar PEGDMA (g/mol)	750
Quantidade ligações C=C/grama MAM	70,74 x 10 <sup>20</sup>
Quantidade ligações C=C/grama PEGDMA	16,05 x 10 <sup>20</sup>
Amostras fixas de 20 ml – Primeira solução de monômeros	
Massa Total Solução Monômeros (g)	20
Massa H <sub>2</sub> O (g)	16
Massa Total Monômeros (g)	4
Massa MAM (g)	1,01
Massa PEGDMA (g)	2,98
Razão Molar MAM/PEGDMA	3:1
Quantidade total ligações C=C/grama (MAM + PEGDMA)	1,1976x10 <sup>23</sup>
Amostras fixas de 20 ml – Segunda solução de monômeros	
Massa Total Solução Monômeros (g)	20
Massa H <sub>2</sub> O (g)	16
Massa Total Monômeros (g)	4
Massa MAM (g)	2,98
Massa PEGDMA (g)	1,01
Razão Molar MAM/PEGDMA	26,4 : 1
Quantidade total ligações C=C/grama (MAM + PEGDMA) Fonte: Autor	2,2825x10 <sup>23</sup>

Tabela 17 – Amostra	20 ml	de soluc	cão de	monômeros,	alterando	proporcã	o molar.
						F - F - 3	

Uma solução de monômeros foi preparada com a nova composição e sob os mesmos parâmetros as duas amostras foram polimerizadas, comparando a curva de polimerização de ambas, como ilustrado na Figura 24.



Figura 24 – Polimerização de monômeros com proporção molar diferente.

A metacrilamida, MAM, é um monômero com uma ligação insaturada e ao ser polimerizado forma cadeias lineares. O poli (etileno glicol dimetacrilato), PEGDMA, possui duas insaturações, portanto é formador de cadeias reticuladas. A primeira solução de monômeros possui uma quantidade de monômeros reticulantes três vezes maior do que a quantidade de monômeros formadores de cadeias lineares. A segunda solução de monômeros possui a proporção inversa, três vezes mais monômeros formadores de cadeias lineares do que monômeros de cadeias reticuladas. O número de moléculas totais da segunda solução de monômeros é muito maior do que para a primeira solução de monômeros. Os dados das curvas estão na Tabela 18.

Tabela 18 – Polimerização de soluções de monômeros com proporções molares diferentes.

	Curva	Primeira solução	Segunda solução
	APS iniciador	1,5%	1,5%
	TMED catalisador	0,6%	0,6%
	Tempo indução (s)	20	30
	Temperatura início (°C)	30,38	31,30
	Tempo p/ pico temperatura (s)	300	880
	Temperatura mínima (°C)	30,15	30,85
	Temperatura máxima (°C)	36,78	38,53
	Duração reação (s)	280	850
Fonte:	Proporção molar MAM:PEGDMA Autor	3:1	26,4:1

Polimerização solução monômeros

Algumas observações podem ser feitas a partir da Figura 25: a solução feita para a segunda formulação contém maior quantidade de MAM, um monômero feito de moléculas pequenas de uma ligação insaturada, provendo uma quantidade maior de moléculas polimerizáveis em comparação com a primeira solução. A solução de monômeros da segunda formulação apresentou melhor rigidez do gel em comparação com a solução de monômeros da primeira formulação, possibilitando a desmoldagem do gel e preservando a integridade física. A maior resistência do gel pode ser pela maior quantidade de cadeias, ou cadeias mais longas. Diante desses resultados, a solução de monômeros com proporção de 26.4:1 em mol entre monômeros formadores de cadeia e monômeros reticulantes passou a ser utilizada nos experimentos subsequentes.

## 4.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DE PROPAGAÇÃO

O cálculo das energias segue a equação de Arrhenius, portanto a temperatura foi a grandeza variável nesses ensaios. Foram feitas polimerizações variando a temperatura inicial e mantendo a quantidade de iniciador e catalisador empregadas fixas. A precisão dos cálculos experimentais das energias depende da exatidão dos ensaios em coletar as temperaturas da polimerização sem interferências externas ou perda de calor para o ambiente. Foram feitas linhas de base, baseline, aquecendo a amostra até a temperatura desejada e deixando resfriar naturalmente dentro do recipiente com isolamento térmico, diminuindo qualquer erro causado pela perda de calor para o ambiente ou possível ganho de calor do ambiente. Os ensaios iniciais foram feitos com amostras de 20 ml de solução de monômeros, na temperatura inicial de polimerização de 20°C até 40°C, aumentando a cada 5°C, a Tabela 19 mostra as quantidades de cada componente usado e a Figura 25 as curvas experimentais de temperatura versus tempo obtidas com a polimerização in situ e corrigidas pela perda de calor através da linha de base. Com as curvas obtidas experimentalmente, foram obtidos os dados necessários para o mapeamento da polimerização, na Tabela 20, já corrigidos pela perda de calor com a linha de base experimental.

Amostra Solução Monômeros	20 ml
APS iniciador	1,5% - 300 μl
TMED catalisador	0,6% - 120 μl
Massa MAM	2.98 g
Massa PEGDMA	1.01 g
Massa água	16 g
Easter Aster	

Tabela 19 - Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para solução de monômeros.



Figura 25 – Mapeamento da polimerização em solução de monômeros.

Tabela 20 - Base de dados obtidos da polimerização de solução de monômeros.

Polimerização Solução Monômeros					
Temperatura (°C)	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
Tempo indução (s)	30	40	40	20	10
Temperatura início (°C)	20,34	25,03	30,25	35,10	39,70
Tempo p/ pico temperatura (s)	1510	1260	1000	820	680
Temperatura máxima (°C)	33,32	37,55	42,85	47,30	52,38
Duração reação (s) Fonte: Autor	1470	1220	960	800	670

Os ensaios foram realizados com as linhas de base e o gráfico da Figura 26 mostra as curvas de polimerização sem o baseline e somado ao baseline. O ensaio realizado a temperatura inicial de 20°C mostra que a curva corrigida com a baseline tem temperatura máxima menor do que a curva sem correção, ou seja, com a correção da baseline há uma diminuição da temperatura máxima. Já na temperatura de 40°C a curva corrigida com a baseline mostra um

Fonte: Autor

acréscimo na temperatura máxima. Isso acontece pela interferência do ambiente externo; a temperatura ambiente estava acima de 20°C e abaixo de 35°C. Portanto a linha de base do ensaio realizado a 20°C ganhou calor do ambiente e o ensaio a 35°C perdeu calor para o ambiente. A linha de base corrigiu essas perdas térmicas, no ensaio com 20°C a correção subtraiu a baseline da curva inicial e no ensaio com 35°C a baseline foi somada a curva inicial.

Os mesmos ensaios foram feitos com amostras de suspensão de alumina, as quantidades na Tabela 21 e as curvas no gráfico da Figura 26, a Tabela 22 contém os dados obtidos com as polimerizações corrigidas pela linha de base de cada ensaio.

Tabela 21 – Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para suspensão de alumina.

Amostra Suspensão Alumina	20 ml
APS iniciador	1,5% - 165 μl
TMED catalisador	0,6% - 66 µl
Massa alumina	35,55 g
Volume solução monômeros	11 ml
Massa MAM	1,54 g
Massa PEGDMA Fonte: Autor	0,51 g



Figura 26 – Mapeamento da polimerização em suspensão de alumina.

Fonte: Autor

Polimerização Suspensão Alumina					
Temperatura (°C)	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
Tempo indução (s)	20	60	260	40	30
Temperatura início (°C)	20,03	24,95	30,08	34,65	39,35
Tempo p/ pico temperatura (s)	1830	1460	1490	770	650
Temperatura máxima (°C)	26,58	31,28	33,35	40,63	44,72
Duração reação (s) Fonte: Autor	1810	1400	1230	730	620

Tabela 22 – Base de dados obtidos da polimerização da suspensão com alumina.

Para os cálculos de energia de ativação e propagação, os ensaios de emulsão foram feitos com concentração fixa de 30% em volume de fase de sacrificio, ou seja, para amostras de 20 ml, todas as emulsões continham 6 ml de agente porogênico. Os agentes porogênicos usados foram querosene e óleo mineral. A temperatura inicial para polimerização foi de 35°C até 50°C aumentando a cada 5°C, como mostra Figura 27 e Tabela 23, para emulsão com 30% querosene. A quantidade de iniciador e catalisador foi triplicada, porque em quantidades menores não ocorria polimerização, além de todos os ensaios serem duplicados.

# Tabela 23 – Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para alumina com 30% querosene.

Amostra Emulsão 30% querosene	20 ml
APS iniciador	4,5% - 346,5 μl
TMED catalisador	1,8% - 138,6 µl
Volume querosene	6 ml
Massa alumina	24,89 g
Volume solução monômeros	7,2 ml
Massa MAM	1,08 g
Massa PEGDMA	0,36 g
Fonte: Autor	

65



Figura 27 – Mapeamento da polimerização em emulsão de alumina com 30% querosene.

A Tabela 24 apresenta os dados obtidos com as curvas, necessários para os cálculos consequentes, com a correção da perda de calor.

Tabela 24 – Base de dados da polimerização da emulsão de alumina com 30% querosene.

	Temperatura (°C)	35°C	40°C	45°C	50°C
	Tempo indução (s)	110	50	40	30
	Temperatura início (°C)	35,33	40,40	45,63	49,60
	Tempo p/ pico temperatura (s)	610	420	280	160
	Temperatura máxima (°C)	38,40	44,38	50,55	53,28
	Duração reação (s)	500	370	240	130
Fonte	: Autor				

Amostras com alumina e óleo mineral como fase de sacrifício também foram feitas, sob as mesmas condições que as amostras de alumina com querosene, para efeito de comparação da cinética de polimerização. A Tabela 25 apresenta as quantidades dos componentes usadas para realizar os ensaios e a Figura 28 apresenta as curvas de temperatura versus tempo obtidas com os ensaios. Nesses ensaios a temperatura inicial de polimerização foi variada de 35°C a 50°C e todos os ensaios foram corrigidos pela perda de calor, experimentalmente pela linha de base. A partir das curvas obtidas com os ensaios de de emulsão com alumina e 30% óleo mineral, foi feita a Tabela 26, com as informações básicas para mapear a cinética de polimerização.

	mineral.	
	Amostra Emulsão 30% óleo mineral	20 ml
	APS iniciador	4,5% - 346,5 µl
,	TMED catalisador	1,8% - 138,6 µl
	Volume óleo mineral	6 ml
]	Massa alumina	24,89 g
	Volume solução monômeros	7,2 ml
]	Massa MAM	1,08 g
]	Massa PEGDMA	0,36 g

Tabela 25 - Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para alumina com 30% óleo

50°C baseline 58 50°C 45°C baseline 45°C 53 -40°C baseline 40°C Temperatura (°C) 48 35°C baseline 35°C 43 38 33 400 500 Tempo (s) 0 100 200 300 600 700 800 900

Figura 28 – Polimerização em emulsão de alumina com 30% óleo mineral.

Fonte: Autor

Tabela 26 – Base de dados da polimerização da emulsão de alumina com 30% óleo mineral.

	Temperatura (°C)	35°C	40°C	45°C	50°C
	Tempo indução (s)	20	20	20	20
	Temperatura início (°C)	34,85	39,75	43,98	49,30
	Tempo p/ pico temperatura (s)	870	550	380	200
	Temperatura máxima (°C)	40,60	44,25	47,93	54,68
	Duração reação (s)	850	530	360	180
Fonte	· Autor				

Fonte: Autor

Hidroxiapatita foi usada para fazer as medições de temperatura, na forma de emulsão com 30% de óleo mineral. As quantidades de iniciador, catalisador, volume de solução de monômeros e massas dos monômeros estão descritas na Tabela 27. A Figura 29 são as curvas de temperatura versus tempo obtidas com os ensaios. Os dados obtidos experimentalmente, que são a base de cálculo para a cinética de polimerização, estão na Tabela 28, já a perda de calor corrigida pela linha de base.

Tabela 27 – Quantidades de monômeros, iniciador e catalisador para hidroxiapatita com 30% óleo mineral.

	Amostra Emulsão 30% óleo mineral	20 ml
	APS iniciador	4,5% - 346,5 μl
	TMED catalisador	1,8% - 138,6 µl
	Volume óleo mineral	6 ml
	Massa hidroxiapatita	19,98 g
	Volume solução monômeros	7,3 ml
	Massa MAM	1,08 g
	Massa PEGDMA	0,36 g
Fonte	: Autor	



Figura 29 – Polimerização em emulsão de hidroxiapatita com 30% óleo mineral.

## Tabela 28 – Dados obtidos da emulsão de hidroxiapatita com 30% óleo mineral.

	Temperatura (°C)	35°C	40°C	45°C	50°C
	Tempo indução (s)	20	20	20	10
	Temperatura início (°C)	34,78	39,78	44,23	49,10
	Tempo p/ pico temperatura (s)	490	310	180	130
	Temperatura máxima (°C)	41,15	43,38	46,30	51,05
	Duração reação (s)	470	290	160	120
Fonte:	Autor				

Fonte: Autor

A área do pico foi calculada como anteriormente, mas dessa vez mapeada em relação à temperatura e não em relação ao iniciador e catalisador, apresentado na Figura 30. A área do pico abrange a curva de temperatura para a polimerização de: monômeros, suspensão alumina, emulsão de alumina com 30% querosene, emulsão alumina com 30% óleo mineral e emulsão de hidroxiapatita com 30% óleo mineral.



Figura 30 – Área do pico das curvas de temperatura para todas as amostras polimerizadas.

As quantidades de iniciador e catalisador foram mantidas constantes, portanto as variações de área são em relação a temperatura inicial de polimerização. A área do pico apresentou grande influência sob a temperatura inicial, uma influência muito maior em relação a variação de iniciador e catalisador, como analisado anteriormente. A área do pico com a hidroxiapatita apresentou resultados similares a emulsão com alumina. A relação entre a área do pico e a temperatura inicial é uma decrescente, a duração da polimerização e taxa de propagação são influenciados pela temperatura, ao aumentar a temperatura, a polimerização torna-se mais rápida atingindo o ápice de temperatura mais rápido, diminuindo a área do pico. Isso significa que, para maiores variações de temperatura, como 20°C e 70°C por exemplo, pode haver diferença na estrutura polimérica final, por reações mais longas apresentarem área do pico maior e mais tempo para formar cadeias longas.

Fonte: Autor

A taxa de aquecimento, que resulta na energia de propagação, foi medida para todas as amostras ensaiadas, como pode ser analisado na Figura 31, todas polimerizações tiveram a temperatura de iniciação de 35°C.





A taxa de aquecimento é a integral da curva de temperatura versus tempo e a Figura 31 mapeia o comportamento da polimerização por adição via radical livre. O início da taxa de aquecimento é a iniciação da cadeia, em segundo a transferência de um radical de uma cadeia polimérica crescente para uma unidade de monômero, aumentando a cadeia até a terminação. A iniciação ocorre com a produção de radiais livres pela dissociação homolítica do iniciador, gerando um par de radicais. A segunda parte da iniciação, o acréscimo de temperatura, ocorre quando o radical se adiciona a uma molécula de monômero, produzindo o início de uma cadeia de radical livre. A propagação consiste no crescimento dessa cadeia com sucessivas adições de moléculas de monômeros, na Figura é possível ver um pico de taxa de aquecimento, seguido de um decréscimo até a terminação. O pico da taxa de aquecimento não é o mesmo pico de temperatura máxima, nos cálculos feitos o pico da taxa de aquecimento é antes do pico de

Fonte: Autor

temperatura o que significa que o ápice da soma de todas as sucessivas adições de monômeros em radicais de cadeias gera um acréscimo de temperatura posterior.

A Tabela 29 e Figura 32 mostram a relação exponencial entre o tempo de indução pelo inverso da temperatura, para todas as amostras. Com o valor do exponencial de Euler, calculase a energia de ativação da polimerização para essas amostras. A emulsão de alumina com óleo mineral e a emulsão de hidroxiapatita com óleo mineral mantiveram os mesmos tempos iniciais, impossibilitando uma equação da linha de tendência exponencial.

T (°C)	$T^{-1}(1/K)$	Monômeros	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suspensão	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> querosene	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> óleo	Ca <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> óleo
20°C	0,00341	30	20	-		
25°C	0,00336	40	60			
30°C	0,0033	40				
35°C	0,00325	20	40	30	20	20
40°C	0,00319	10	30	50	20	20
45°C	0,00314			40	20	20
50°C	0,0031			30	20	10
Fonta: Auto	*					

Tabela 29 – Tempo de indução de todas as amostras.

Fonte: Autor



Figura 32 – Tempo de indução para todas as amostras.
A relação entre o tempo de indução pelo inverso da temperatura para cada amostra ensaiada em diversas temperaturas exibe em linhas de tendência exponenciais, a equação de cada curva (y=f(x)) e a sua confiabilidade, R<sup>2</sup>. A equação da curva exponencial é igualada a equação de energia de ativação de Arrhenius (eq. 1) e o valor apresentado no exponente negativo é multiplicado pela constante universal dos gases obtendo-se a energia experimental de cada sistema. A Tabela 30 mostra os valores da energia de ativação, calculados experimentalmente através dos expoentes das linhas de tendência obtidos com as curvas das amostras, como visto na Figura 32.

Tabela 30 - Energia de ativação de todas as amostras, calculados pela equação de Arrhenius.

Monômeros	43376,54
Suspensão alumina	6708,66
Alumina 30% querosene	3268,82
Alumina 30% óleo mineral	-
Hidroxiapatita 30% óleo mineral	34015,32

Energia ativação para tempo de indução (J/mol)

Fonte: Autor

Os valores calculados experimentalmente para energia de ativação não são confiáveis porque não houve grande variação do tempo de indução para que houvesse um bom mapeamento da cinética; os tempos de indução são curtos, a variação foi muito pequena e não houve uma escala confiável. A pesquisa de Sepulveda; Binner, Evaluation of the in Situ Polymerization Kinetics for the Gelcasting of Ceramic Foams, 2001, mostra valores para energia de ativação com monômeros acrílicos de 87 kJ/mol, para suspensão de alumina de 98 kJ/mol e para a suspensão espumada 426 kJ/mol. Os tempos de indução dessa pesquisa referenciada variam de 30 segundos a 20 minutos, enquanto que no presente trabalho a variação do tempo foi de 30 segundos no máximo para a suspensão de alumina, já a emulsão com óleo mineral não apresentou variação de tempo. Para valores apropriados de energia de ativação, deveria haver maiores tempos de indução, diminuindo a quantidade de iniciador APS utilizado. Mas em concentrações muito baixas de APS, não há polimerização nas condições empregadas, mesmo em períodos de espera de até 30 minutos. Para uma análise da energia de ativação, devese encontrar uma quantidade de APS apropriada para iniciar a polimerização com tempo de indução de alguns minutos, variar a temperatura inicial e mapear a polimerização.

Para os cálculos da energia de propagação, foi mapeada as taxas máximas de aquecimento para cada conjunto de ensaios das amostras com o inverso da temperatura, como pode ser analisado na Tabela 31 (sem a correção da perda de calor pela linha de base). Esses

valores de máxima taxa de aquecimento foram calculados pela integral da curva de temperatura, e representam os picos da taxa de aquecimento. Esses dados foram mapeados na Figura 33, e esses valores de taxa máxima de aquecimento foram obtidos das curvas de temperatura sem a correção pela linha de base, ou seja, sem a correção da perda de calor para o ambiente. Esses cálculos sem a correção da perda de calor foram realizados visando quantificar a perda de calor das amostras e erros matemáticos sem a aplicação da linha de base.

Temp. (°C)	Temp. (K)	Temp. $(K)^{-1}$	Monôm.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Susp.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Queros.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Óleo	Hidrox. Óleo
20	293	3,4129	17,5	10			
25	298	3,3557	20	12,5			
30	303	3,3003	22,5	15			
35	308	3,2467	22,5	12,5	2,5	7,5	22,5
40	313	3,1948	27,5	10	12,5	10	20
45	318	3,1446			15	12,5	17,5
50	323	3,0959			20	30	17,5

Tabela 31 – Taxa máxima de aquecimento de todas as amostras com perda de calor.

Fonte: Autor



Figura 33 – Taxa máxima de polimerização de todas as amostras, com perda de calor.

Fonte: Autor

A taxa de aquecimento é uma variável da temperatura inicial de polimerização, e é um crescente com o aumento da temperatura. A curva da amostra de suspensão de alumina pela taxa máxima de aquecimento sem a correção da perda de calor não mostra variação da taxa de aquecimento com o aumento de temperatura; a curva da amostra de emulsão de hidroxiapatita com 30% de óleo mineral possui um comportamento contrário ao esperado, diminuindo a taxa de aquecimento com o aumento da temperatura. Essas contradições ocorreram pela forma como os dados foram coletados com a perda de calor para o ambiente.

Para mostrar valores reais de taxa de aquecimento, a Tabela 32 com taxa máxima de aquecimento foi recalculada com a correção pela linha de base, apresentando as variações dos sistemas com as correções, pela Figura 34. A energia de propagação foi calculada a partir do exponencial das curvas corrigidas, da mesma forma que foi calculada a energia de ativação, seguindo a equação de Arrhenius, (equação 1).

			Sol.	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	Hidrox.
Temp. (°C)	Temp. (K)	Temp. <sup>-1</sup> (K)	Monôm.	Susp.	Queros.	Óleo	Óleo
20	293	3,41	19,5	12,5			
25	298	3,35	22,5	12,5			
30	303	3,30	25	15			
35	308	3,24	27,5	15	12,5	15	20
40	313	3,19	32,5	17,5	22,5	17,5	22,5
45	318	3,14			32,5	22,5	27,5
50	323	3,09			45	30	30,0
The star A days							

Tabela 32 – Taxa máxima de aquecimento de todas as amostras sem perda de calor.

Fonte: Autor



Figura 34 – Taxa máxima de polimerização de todas as amostras, sem perda de calor.

A confiabilidade das amostras emulsificadas teve um aumento considerável, o comportamento da hidroxiapatita emulsificada mudou em relação a curva anterior, aumentando a taxa máxima de aquecimento com o aumento da temperatura. Todas as amostras tiveram melhoria na confiabilidade e nas taxas de máximo aquecimento de cada ensaio. A parcela exponencial da equação de cada curva foi igualada a parcela exponencial da equação de energia de Arrhenius e o valor da exponencial foi multiplicado pela constante universal dos gases (R= 8,31 J/mol K) e o resultado é a energia de propagação experimental, Tabela 33.

Tabela 33 – Energia de propagação de todas as amostras, calculados pela eq. de Arrhenius.

	• •		~		4	<i>,</i> .	• •	(1)	1
н.	nergia d	e nro	nagaran	nela	taya	mayima	aquecimento	/mo	
_	nei sia u	c pro	pasayav	pera	una	шалша	aqueennento	(0/ mo	-

Monômeros	18614,40
Suspensão Alumina	13005,15
Alumina 30% Querosene	69745,83
Alumina 30% Óleo Mineral	38458,68
Hidroxiapatita 30% óleo mineral	23442,51

Fonte: Autor

A energia de propagação da suspensão de alumina é menor do que a de solução de monômeros, e que dois pontos da suspensão estão juntos com a emulsão de alumina com óleo mineral. A diferença de energias entre a emulsão com querosene e com óleo mineral pode ser

explicada pelas características químicas de cada material, o óleo mineral de alta pureza possui cadeias simples de hidrocarbonetos, o querosene possui vários elementos em sua composição, podendo ter a presença de enxofre, um elemento que conhecidamente deve ser evitado em polimerizações. A emulsão de hidroxiapatita com óleo mineral possui energia de propagação quase 65% menor do que a emulsão de alumina nas mesmas condições. Isso significa que há mais facilidade na propagação de radicais livres na emulsão de óleo mineral com hidroxiapatita do que na emulsão com óleo mineral e alumina. Uma possível explicação para isso é que o tamanho das partículas da hidroxiapatita (1 a 10 microns) é maior que o da alumina (0,1 a 1 micron); a hidroxiapatita por ter tamanho de partícula maior, proporciona um livre caminho médio maior para que os sítios ativos favoreçam uma propagação mais rápida.

## 4.3 ENSAIOS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As amostras ensaiadas por análise termogravimétrica estão descritas na Tabela 34, com as quantidades de metracrilamida (MAM, formador de cadeia linear), polietileno glicol dimetacrilato (PEGDMA, formador de cadeia reticulada), quantidade de iniciador (APS) em percentagem por volume de solução de monômeros e em volume µl, quantidade de catalisador (TMED) em percentagem por volume de solução de monômeros e em volume µl, por último a temperatura de início de polimerização de cada ensaio.

					TMED	Temp.
Figura	Amostra 20 ml	MAM	PEGDMA	APS (% - µl)	(% - µl)	início
Fig. 35	Óleo mineral	-	-	-	-	-
Fig. 36	Sol. monômeros	3,98 g	1,01 g	1,5% - 300 μl	0,6% - 120 μl	25°C
Fig. 37	Susp. alumina	1,54 g	0,51 g	1,5% - 165 μl	0,6% - 66 μl	25°C
Fig. 37	Susp. hidroxiapatita	1,56 g	0,52 g	1,5% - 165 µl	0,6% - 66 μl	25°C
-	Emulsão alum. 30%		-		1,8% -	
Fig. 38	quer.	1,08 g	0,36 g	4,5% - 346,5 µl	138,6 µl	35°C a 50°C
	Emulsão hidrox.				1,8% -	
Fig. 39	30% óleo min.	1,09 g	0,36 g	4,5% - 346,5 µl	138,6 µl	35°C a 50°C
	Emulsão alum. 30%				1,8% -	
Fig. 40	óleo min.	1,08 g	0,36 g	4,5% - 346,5 µl	138,6 µl	35°C a 50°C
	Emulsão alum. 45%				1,8% -	
Fig. 41	óleo min.	0,84 g	0,28 g	4,5% - 272,25 μl	108,9 µl	45°C
Fonte: Aut	or					

Tabela 34 – Amostras ensaiadas por ATG e por infravermelho.

A primeira amostra ensaiada foi a de óleo mineral, Figura 35. Na análise a curva verde é a perda de massa com o acréscimo de temperatura e a curva azul é a derivada da perda de massa.



Figura 35 – Análise termogravimétrica (ATG) de óleo mineral puro.

Fonte: Autor

Pela análise, o óleo mineral começa a apresentar degradação em torno de 228°C e a degradação total um pouco acima de 350°C. Essas análises foram feitas para avaliar a degradação de todas as fases orgânicas usadas na pesquisa e esquematizar o comportamento desses orgânicos durante a pirólise na sinterização das amostras porosas cerâmicas.

Uma amostra de 20 ml de solução de monômeros pura foi polimerizada, o gel formado dos monômeros foi analisado na Figura 36.



Figura 36 – ATG da solução de monômeros após a polimerização.

Percebe-se que há quatro picos de degradação mais proeminentes, podendo ser feitas algumas suposições de análise química: o primeiro, na temperatura de 101°C é a perda de massa da água presente na amostra, o segundo pico, 142°C pode ser a degradação do radical amino da metacrilamida, o terceiro pico em 289°C pode ser a degradação das carbonilas do poli(etileno glicol dimetacrilato), o quarto pico, 429°C, pode ser a degradação das ligações insaturadas de carbonos. A intenção é saber quais são as temperaturas onde ocorre extração de orgânicos na peça cerâmica porosa e controlar a taxa de aquecimento nesses pontos, diminuindo a chance de ruptura das paredes celulares da estrutura porosa. Não houve intenção ou mérito de avaliar a temperatura de degradação de grupos funcionais ou seu comportamento térmico ou físico, portanto as suposições feitas foram estudadas dos livros e artigos nas referências bibliográficas, sem alegações concretas.

A Figura 37 mostra o comparativo da pirólise entre a suspensão de alumina e a suspensão de hidroxiapatita, sob as mesmas condições de temperatura inicial de polimerização e quantidades de iniciador e catalisador.



Figura 37 – ATG das suspensões polimerizadas de alumina e hidroxiapatita.

A perda de massa até os 100°C, caracterizando a parte aquosa da amostra, apresentou uma perda muito mais significativa na suspensão de hidroxiapatita (aproximadamente 7,5% em massa) do que na amostra de suspensão de alumina (aproximadamente 1,75% em massa). As duas amostras foram feitas nas mesmas condições, com a mesma solução de monômeros, e na mesma temperatura inicial de polimerização. A etapa de secagem não foi padronizada em estufa, essas amostras foram secas a temperatura ambiente, explicando essa diferença de umidade presente na amostra. A amostra de hidroxiapatita apresentou picos da derivada de perda de massa orgânica levemente maiores em comparação com a alumina, provavelmente pelo tamanho médio de grão da hidroxiapatita (partícula bimodal com diâmetros médios de 2  $\mu$ m e 17,5  $\mu$ m) é maior do que tamanho médio de grão da alumina (partícula bimodal com diâmetros médios de 0,1  $\mu$ m e 1,0  $\mu$ m), facilitando o caminho livre para a polimerização.

Análise termogravimétrica das emulsões de alumina com 30% em volume de querosene com temperatura inicial de polimerização de 35°C até 50°C foram feitas e as curvas comparativas entre elas é a Figura 38.



Figura 38 – ATG das emulsões de alumina com 30% querosene.

Percebe-se que além das diferentes perdas de massa causadas pela quantidade de água presente em cada amostra, a degradação mostra um comportamento parecido nas amostras, um indício de que a mesma estrutura polimérica do gel estava presente em todas as amostras. Essas análises não são conclusivas o suficiente para poder alegar que as diferentes temperaturas iniciais de polimerização usadas nos experimentos podem alterar a estrutura polimérica. Uma sugestão para pesquisas posteriores é fazer análises termogravimétricas comparativas entre amostras polimerizadas sob as mesmas condições variando a proporção redox de iniciador e catalisador em casa amostra.

A Figura 39 são as curvas das análises termogravimétricas das amostras de hidroxiapatita emulsificada com 30% óleo mineral e variando a temperatura inicial de polimerização.



Figura 39 - ATG das emulsões de hidroxiapatita com 30% óleo mineral

A perda de massa observada a 300°C na Figura 39 é ocasionada pelo óleo mineral e essa degradação é a responsável pela diferença de peso final entre as amostras, mostrando que havia pequenas diferenças nas quantidades de óleo mineral em cada uma. O óleo mineral foi medido por proveta graduada e misturado à suspensão por um mixer, esse processo gera alguma perda, mesmo com todos os cuidados tomados. É necessário ressaltar que a amostra que é analisada pelo TGA é retirada da peça e com o cuidado de retirar um pedaço do centro da peça, onde houve menos contato com o ar ou qualquer tipo de contaminação.

A Figura 40 mostra a perda de massa orgânica das amostras de alumina emulsificadas com 30% óleo mineral, em temperaturas iniciais de polimerização variando de 35°C a 50°C.



Figura 40 – ATG das emulsões de alumina com 30% óleo mineral.

Comparativamente, as perdas estão bem homogêneas entre as amostras, observa-se pouca perda de água no início, mostrando que as amostras estavam completamente secas e a maior degradação foi o óleo mineral, todas as amostras aparentemente com as mesmas quantidades de componentes. Foi feita a análise comparando emulsões de alumina com 30% e 45% de óleo mineral, Figura 41. Ambas com as as mesmas condições iniciais de polimerização.





Fonte: Autor

Nota-se uma perda de massa mais acentuada na emulsão com 45% óleo mineral, resultado da degradação do óleo, e ambas apresentam as mesmas perdas orgânicas, mesmo com a menor quantidade de monômeros, mostrando que a polimerização ocorre gerando a mesma estrutura polimérica nas duas amostras, podendo ser um indício que a polimerização é completa.

## 4.4 ANÁLISE QUÍMICA POR INFRAVERMELHO

As análises do espectro de infravermelho foram feitas a partir das amostras realizadas por absorbância. As amostras ensaiadas foram: suspensão de alumina, suspensão de hidroxiapatita e metacrilamida pura, em estado líquido. Foi observado os grupos funcionais presentes na molécula de metacrilamida, visíveis na suspensão de alumina e na suspensão de hidroxiapatita, ambas polimerizadas na temperatura inicial de 25°C. Para maiores informações, como quantidade de iniciador e catalisador e quantidade de metacrilamida nas suspensões, analisar Tabela 34. A Figura 42 mostra os gráficos obtidos pela absorbância no infravermelho, são duas imagens, (a) e (b), ambas são o mesmo gráfico, mas a abcissa com o número de ondas foi dividida em dois para facilitar a compreensão.



Figura 42 – Infravermelho por absorbância (a) e (b).



A molécula de metacrilamida,  $CH_2=C(CH_3)CONH_2$  contém alcanos, que são ligações C - H e C - C, não possuem grupos funcionais e a maioria dos compostos orgânicos possuem essas características de absorção no infravermelho, as ligações C - H têm forte absorção entre 2850 a 2960 cm<sup>-1</sup> e as ligações saturadas C - C nas bandas entre 800 a 1300 cm<sup>-1</sup>. Alcanos podem ser um carbono ligado a três carbonos com ligação saturada e ligado a um hidrogênio, ou um carbono ligado a um carbono, cada um ligado a outros três carbonos.

Alqueno são as ligações insaturadas entre carbonos, C = C, podem ser através de um grupo vinil com ligação insaturada com carbono, entre 3020 a 3100 cm<sup>-1</sup>, entre dois carbonos, cada um com ligação simples com outros dois carbonos, entre 1640 a 1680 cm<sup>-1</sup>, entre dois carbonos, um com grupo funcional e também ligado a um hidrogênio e o outro ligado a duas moléculas de hidrogênio, entre 910 e 990 cm<sup>-1</sup>, ou entre dois grupos funcionais com o carbono e o outro carbono ligado a dois hidrogênios, a 890 cm<sup>-1</sup>.

A molécula de metacrilamida apresenta compostos carbonílicos, C=O, podem ser de grupos funcionais de aldeídos, cetonas, ésteres, com absorção entre 1670 a 1780 cm<sup>-1</sup>.

Amina é o grupo funcional entre nitrogênio e hidrogênio, também presente na molécula de metacrilamida com absorção entre 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup>.

Através da análise das Figuras, percebe-se que os grupos funcionais do monômero encontram-se nas amostras de suspensão polimerizadas, contudo as ligações insaturadas de carbono não apresentam picos proeminentes, assim como o alcano C – H, indicando que a polimerização teve grande eficiência. As análises foram realizadas como base no livro Organic Chemistry, (McMURRY,2008).

### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE E ESTRUTURA DE POROS

Amostras sinterizadas de alumina e de hidroxiapatita foram caracterizadas quanto à porosidade pelo método de imersão de Arquimedes. Os resultados de densidade volumétrica (massa dividida pelo volume exterior da amostra), densidade aparente (massa dividida pelo volume impermeável da amostra) e porosidade aparente (porcentagem de poros abertos e conectados à superfície) são apresentados na Tabela 35. São também identificados quanto à temperatura inicial da suspensão no momento em que foram adicionados o iniciador e o catalisador, dando início à polimerização.

			Densidade volumétrica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade Aparente
	s.	Emulsão 30% querosene 40°C	2,817	3,383	16,7%
	tero	Emulsão 30% querosene 45°C	2,873	3,469	17,2%
а	Õ	Emulsão 30% querosene 50°C	2,841	3,402	16,5%
Alumin mineral	II	Emulsão 30% óleo mineral 35°C	2,425	3,169	23,5%
	nera	Emulsão 30% óleo mineral 40°C	2,217	3,021	26,6%
	mi	Emulsão 30% óleo mineral 45°C	2,457	3,301	25,6%
	Óleo	Emulsão 30% óleo mineral 50°C	2,493	3,314	24,8%
		Emulsão 45% óleo mineral 45°C	2,659	3,921	32,2%
iap		Suspensão 25°C	2,898	2,991	3,1%
rox		Emulsão 30% óleo mineral 35°C	2,692	2,862	5,9%
Hid		Emulsão 30% óleo mineral 50°C	2,774	2,868	3,3%

Tabela 35 – Densidade volumétrica, densidade aparente e porosidade aparente de amostras.

A porosidade aparente não apresentou qualquer relação com a temperatura inicial de polimerização da amostra, o que indica que a resistência do gel não foi afetada o suficiente para alterar os valores de porosidade das amostras em decorrência da extração da fase emulsificada. Nota-se, também, que as amostras de alumina produzidas com 30% de óleo mineral resultaram em uma porosidade cerca de 50% maior do que as que foram produzidas com 30% de querosene. Esse resultado sugere que a estrutura celular do poro é de certa forma mais preservada durante a extração do óleo mineral do que na extração do querosene. Como o óleo mineral é volatilizado em temperaturas mais elevadas do que o querosene, como mostraram os ensaios de ATG, é possível que as paredes das células estejam mais consolidadas, comparativamente à temperatura de extração do querosene.

Por fim, os dados na Tabela 35 mostram que as amostras obtidas pela emulsificação de 30% de óleo mineral em suspensão de hidroxiapatita apresentaram porosidade significativamente menor. Ou seja, o gel formado na presença da hidroxiapatita não foi resistente o suficiente para impedir que a estrutura colapsasse durante a extração da fase óleo.

Os dados de porosidade aparente são comparados com os dados de porosimetria por intrusão de mercúrio na Figura 43.



Figura 43 – Porosidade aparente e porosidade por intrusão de mercúrio das amostras.

Observa-se para ambas as técnicas a mesma tendência discutida anteriormente, com a ressalva de que os valores de porosidade medidos por intrusão de mercúrio foram maiores para as amostras de alumina produzidas com 30% de fase emulsificada. Este fato pode indicar que alguns poros tiveram suas paredes celulares rompidas durante o teste de porosimetria de mercúrio devido às altas pressões aplicadas, que atingem 33.000 psi (227,5 MPa) durante o ensaio.

A distribuição de tamanho de poros, avaliada também por porosimetria de mercúrio, é mostrada na Figura 44, para as amostras de alumina produzidas com 30% de querosene, 30% e 45% de óleo mineral e também para as amostras de hidroxiapatita obtidas a partir da suspensão (sem adição de fase emulsificada) e com 30% de óleo mineral. No destaque o gráfico apenas com as amostras de hidroxiapatita.



Figura 44 – Distribuição de tamanho de poros avaliada por porosimetria de intrusão de mercúrio.

Verifica-se que as amostras de alumina apresentaram uma distribuição de tamanhos de poros estreita, concentrados em 0,52 µm para as amostras obtidas com óleo mineral e de 0,27 µm para as amostras obtidas com querosene. Já as amostras de hidroxiapatita apresentaram porosidade muito baixa e, no caso da amostra produzida com óleo mineral, essa porosidade apresentou uma grande variação de tamanhos, resultando do provável colapso da estrutura porosa.

### 4.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV

Algumas peças foram sinterizadas para análise no microscópio eletrônico de varredura, MEV, para análise da microestrutura cerâmica final. As amostras foram de alumina e de hidroxiapatita, com concentrações variáveis de fase de sacrifício porogênico. A Figura 45 apresenta imagens (a) e (b) de uma amostra obtida a partir de uma suspensão com 45% de hidroxiapatita, também apresenta imagens (c) e (d) de emulsão de hidroxiapatita com adição de 30% de óleo mineral. A sinterização das amostras de hidroxiapatita foi a 1350°C por 2 horas.



Figura 45 – Micrografias de uma amostra de hidroxiapatita obtida: a) e b) a partir de uma suspensão; c) e d) a partir de uma emulsão com adição de 30% de óleo mineral.

As imagens revelam que a amostra teve boa densificação na sinterização, embora a porosidade não tenha sido completamente eliminada. Observa-se um poro com cerca de 6 a 7 microns de diâmetro, possivelmente decorrente de uma falha local no empacotamento de partículas na amostra gelificada. A hipótese de uma pequena bolha de ar aprisionada na suspensão também pode ser considerada. Essas características sugerem que a sinterização poderia se estender por um tempo superior ao que foi usado, 2 horas à 1350°C, já que a porosidade ainda poderia ser reduzida. Com relação à amostra produzida com adição 30% de óleo mineral, verifica-se que a estrutura colapsou completamente, resultando em uma amostra com poucos poros, confirmando os resultados obtidos por medidas de densidade aparente e por porosimetria de mercúrio. Alguns poros residuais podem ser encontrados isoladamente, provavelmente como resquícios da estrutura celular colapsada durante a extração das fases líquidas.

A micrografia de uma amostra de alumina obtida a partir da emulsão com 30% de óleo mineral é mostrada na Figura 46.

Figura 46 – Micrografias de uma amostra de alumina obtida a partir de uma emulsão com 30% de óleo.



Fonte: Autor

Observa-se trincas provenientes da extração das fases orgânicas e poro com diâmetro em torno de 80 µm. A macroestrutura é constituída por macroporos semiesféricos, aparentemente isolados, além de algumas fissuras, possivelmente formadas durante a extração do óleo mineral. Adicionalmente, verifica-se que a microestrutura das paredes dos poros não densificou completamente, resultando em uma população de microporos. Comparando-se com os resultados de porosimetria de Hg, conclui-se que os macroporos são isolados, uma vez que não foram detectados no ensaio e, quando presentes no interior da peça, foram caracterizados como microporos, pois que o acesso do mercúrio ao seu interior só pode ser feito através dos estreitos canais formados na microestrutura. Com intuito comparativo, foi analisada por MEV uma peça de alumina emulsificada com 30% querosene, nas mesmas condições iniciais de polimerização, Figura 47.

Figura 47 – Micrografias de uma amostra de alumina obtida a partir de uma emulsão com 30% de querosene.



Fonte: Autor

A estrutura apresentada pela alumina emulsificada com 30% querosene apresenta alguns macroporos maiores do que aqueles observado na amostra de alumina emulsificada com óleo mineral. As características podem ser reflexo de um comportamento do querosene com menos afinidade à emulsão da suspensão cerâmica, em comparação com o óleo mineral, que parece ter gotículas menores e mais dispersas. Mas é possível também que sejam decorrentes da incorporação de bolhas de ar durante o processo de emulsificação do querosene no agitador mecânico, pois o surfactante utilizado para emulsificar a fase apolar também pode estabilizar bolhas de ar na suspensão. As imagens também confirmam os resultados de porosidade aparente e tamanho de poros apresentados anteriormente, ambos menores do que os observados na amostra produzida com óleo mineral. Algumas peças de hidroxiapatita foram produzidas com concentrações maiores de óleo mineral emulsificado e posteriormente sinterizadas. Pequenas amostras das peças foram analisadas através do MEV, como mostra a Figura 48.

Fase sacrifício (%)	50%	55%	60%	65%	70%	75%
Volume (ml)	20	20	20	20	20	20
Volume suspensão cerâmica (ml)	10,00	9,00	8,00	7,00	6,00	5,00
Hidroxiapatita (g)	14,22	12,80	11,38	9,95	8,53	7,11
Óleo mineral (ml)	10	11	12	13	14	15
Solução monômeros (g)	5,22	4,69	4,17	3,65	3,13	2,61
MAM (g)	0,78	0,70	0,63	0,55	0,47	0,39
PEGDMA (g)	0,26	0,23	0,06	0,18	0,16	0,13

Tabela 36 – Quantidades dos componentes das amostras com 50% até 75% de fase de sacrifício.

Fonte: Autor

Figura 48 – Micrografias de amostras de hidroxiapatita obtidas com óleo mineral (OM) emulsificado em proporções volumétricas de: 50% (a, b), 55% (c, d), 60% (e, f), 65% (g, h), 70% (i, j) e 75% (k, l).





c)

e)

g)

20.00 kV

20.00 kV

i)

#### (término)



Fonte: Autor

É possível perceber em todas as amostras a ocorrência de algumas cavidades aproximadamente esféricas, com diâmetro na ordem de algumas dezenas de microns, chegando a 210 µm (Fig. 48-c). Esses poros podem ser resquícios de gotículas da fase emulsificada, como também podem estar associados ao aprisionamento de pequenas bolhas de ar incorporadas à suspensão durante a etapa de emulsificação do óleo mineral. Nota-se também que a estrutura não replicou a fase emulsificada, já que não se observa a estrutura que normalmente é formada por meio desta técnica, constituída por poros aproximadamente esféricos conectados entre si por orifícios nas paredes dos poros, como mostrado na Fig. 1 e em outros trabalhos (Studart, A. R. et al. 2006; Guzzi, E., 2010). Entretanto, à medida que a fração de fase emulsificada aumenta, observa-se um aumento da porosidade em uma escala sub-micrométrica, semelhante à que é observada em compactos cerâmicos parcialmente sinterizados. Adicionalmente, a microestrutura apresenta algumas trincas e fissuras, especialmente nas amostras produzidas com maior quantidade de óleo mineral (Figuras 48-h e 48-i).

Essas observações levam à ideia de que a estrutura celular que replicava a morfologia da emulsão provavelmente não resistiu à extração do gel polimérico e do óleo mineral. Acredita-se que o fator mais importante para preservar a macroestrutura celular formada na emulsão sejam as etapas de secagem e extração de orgânicos, quando surgem fortes tensões no interior da peça capazes de modificar bastante a estrutura original. Talvez a estrutura pudesse ser preservada se houvesse uma secagem mais lenta após a polimerização, ou se fossem empregados outros métodos de secagem, como vácuo e secagem por osmose com o uso de líquidos dessecantes (Trunec, M., 2011). Em relação a sinterização, a programação usada para hidroxiapatita foi: taxa de aquecimento de 1°C/min até 500°C, patamar de 1 hora em 500°C, rampa de 7°C/min até 1350°C e patamar de 2 horas. Em trabalhos futuros, a rampa inicial pode

ser até 300°C, temperatura da degradação do óleo mineral e outra rampa a 500°C para completar a pirólise dos orgânicos.

Por outro lado, a presença de quantidades crescentes da fase emulsificada interferiu de alguma forma na microestrutura, causando um aumento da porosidade. A peça cerâmica de hidroxiapatita com a maior quantidade de emulsificado, 75% de óleo mineral, apresenta estrutura esponjosa, porosa, porém não celular; na Figura 48-k observa-se uma bolha com tamanho médio de 130  $\mu$ m e na Figura 48-l nota-se um poro com diâmetro médio de 8  $\mu$ m, tamanho suficiente para permitir a passagem de hemácias e o linfócitos, ambos com diâmetro médio de 8 $\mu$ m. Mas o polimorfio nuclear neutófilo é um pouco maior, em torno de 12 a 24  $\mu$ m; é, portanto, uma estrutura porosa que talvez seja pequena demais para o crescimento de capilares sanguíneos mas pode ser utilizada na interface entre osso externo, que não é esponjoso, em tecidos moles ou como camada superficial do revestimento de próteses.

### **5 CONCLUSÕES**

No estudo do gelcasting de emulsão cerâmica, alguns dados como energia de ativação e de propagação foram calculados, não sendo encontrados em literaturas anteriores, contribuindo para um mapeamento da rota mais completo.

As análises feitas permitam concluir que:

- a) o aumento da concentração de fase emulsificada torna mais difícil a polimerização, necessitando concentração maior de iniciador e catalisador; com tais níveis de concentração o tempo de indução da reação diminui, podendo até não variar em função da temperatura inicial de polimerização, pois a reação torna-se praticamente instantânea, como é no caso da emulsão com 30% de óleo mineral;
- b) o sistema de solução de monômeros com concentração MAM: PEGDMA 3:1 em mol não foi satisfatório na resistência do gel, em contrapartida a solução com 3:1 em massa sim, por causa da maior densidade de ligações formadas, ou seja, a polimerização é mais intensa;
- c) a área do pico mede a quantidade de energia liberada durante a polimerização e dentro dos limites experimentais não houve variação significativa nas amostras avaliadas, solução de monômeros, suspensão de alumina e emulsões com 20% e 40% de querosene, em função do iniciador APS; houve, porém, um acréscimo da área do pico em função da temperatura para solução de monômeros, suspensão com alumina e emulsão com 30% querosene. Já para a emulsão com 30% óleo mineral, não houve variação da área do pico com a variação da temperatura. Nota-se que a área do pico diminui com a adição dos demais componentes (pó cerâmico e líquido apolar) devido à consequente diminuição da quantidade de monômeros;
- d) a avaliação da perda de calor foi medida com sucesso e gerou um procedimento para compensar trocas de calor com o ambiente, que ocorriam apesar do isolamento térmico adotado. Esse procedimento melhorou a confiabilidade das medidas efetuadas;
- e) o tempo de indução da polimerização não foi muito influenciado pela variação da temperatura inicial, pois as reações iniciaram-se muito rapidamente devido às quantidades elevadas de iniciador e catalisador empregadas, prejudicando o cálculo da energia de ativação (exceto para a solução de monômeros);

- f) a energia de propagação foi sensível à variação de temperatura inicial de polimerização. A adição de alumina à solução de monômeros reduz a energia de propagação, provavelmente devido à atividade catalítica associada à superfície da alumina. A adição da fase emulsificada aumenta a energia para a propagação da reação, comparado à suspensão. No entanto, a energia de propagação calculada para a emulsão de querosene foi praticamente o dobro daquela calculada para a emulsão de óleo mineral. A emulsão produzida com hidroxiapatita e óleo mineral apresentou o menor valor de energia de propagação dentre todos os sistemas avaliados;
- g) nas análises termogravimétricas não foi observada variação nas temperaturas em que ocorre a perda de massa associada ao gel, independentemente da temperatura inicial. Ou seja, a temperatura inicial de polimerização não afetou a conversão de monômeros em gel, que apresentou alto grau de polimerização, mesmo em emulsões. A análise de espectroscopia por infravermelho confirma esta afirmação;
- h) para as suspensões de alumina, a emulsificação de óleo mineral resultou em maior porosidade e poros maiores do que os obtidos com querosene. Entretanto, para as suspensões de hidroxiapatita com 30% de óleo mineral houve um colapso da estrutura celular que resultou em porosidade baixa. Tais resultados foram comprovados por medidas de porosidade aparente, porosimetria de mercúrio e análise em MEV;
- i) as análises do MEV mostram que para frações mais elevadas de óleo mineral na hidroxiapatita, 50% a 75% de fase emulsificada, há aumento da porosidade em uma escala sub-micrométrica, com paredes celulares mais finas e maior número de poros;
- j) a etapa de secagem parece ser determinante na preservação da estrutura celular, mesmo com o uso do gelcasting.

### 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para a continuidade do trabalho aqui apresentado:

 a) medir a energia de ativação, variando a concentração do par redox buscando tempos de indução na escala de minutos;

- b) fazer um estudo sobre a secagem e extração da fase de sacrifício explorando outras alternativas, tais como: taxa de aquecimento, secagem/extração a vácuo, uso de líquidos dessecantes;
- c) estudar a cinética de polimerização com maiores concentrações de fase emulsificada;
- d) estudar outras opções de reagentes, tanto em monômeros quanto em fase apolar, buscando meios sustentáveis de criar cerâmicas porosas;
- e) avaliar o comportamento reológico de emulsões cerâmicas.

# REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 373 – 88**: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. Pensilvânia, 2006.

BERTI L. F., **Caracterização de cerâmicas porosas para aplicação em sistemas de bombeamento capilar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <a href="https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/91740">https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/91740</a>. Acesso em: 5 dez. 2017.

BREZNY R., GREEN D. J. Mechanical Behavior of Cellular Ceramics. **Materials Science and Technology**. A Comprehensive Treatment, v. 11 - Structure and Properties of Ceramics, cap. 9, 1994. VCH, Weinheim, Alemanha. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/270898583\_Mechanical\_Behavior\_of\_Cellular\_Ce ramics>. Acesso em: 6 dez. 2017.

BOCCACCINI A. R. et al. Electrophoretic Deposition of Biomaterials. **Journal of The Royal Society Interface**, n. 7, p. 581-S613, 2010. Disponível em: <a href="http://rsif.royalsocietypublishing.org/content/7/Suppl\_5/S581">http://rsif.royalsocietypublishing.org/content/7/Suppl\_5/S581</a>. Acesso em: 5 dez. 2017.

CARTER C. B., NORTON M. G. **Ceramic materials:** science and engineering. 2 ed. New York: Springer, 2013. Disponível em: < http://www.springer.com/gp/book/9781461435228>. Acesso em: 6 dez. 2017.

DETEN S.A. **Ficha de informações de segurança de produto químico.** rev. 06, 2013. Disponível em:

<http://www.deten.com.br/Files/pdf/produtos/detlab240/FISPQ\_LAB\_portugues.pdf>. Acesso em: 6 dez. 2017.

ELIAS, H. G. **Macromolecules 2:** synthesis and materials. 2 ed. Plenunm Press: London, 1984. Disponível em: < http://www.springer.com/us/book/9781489928115>. Acesso em: 6 dez. 2017.

FENG X., GUO X. Q., QIU K. Y. Study of initation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate-n,n,n,n-tetramethylethylenediamine. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v. 189, p. 77-83, 1988. Disponível em:

<a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1988.021890108/abstract">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1988.021890108/abstract</a>>. Acesso em: 6 dez. 2017.

FRANZOL A.; REZENDE M. C., Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Associação Brasileira de Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v. 25, p. 1-9, 2015. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010414282015000700002&script=sci\_abstract&tlng= pt>. Acesso em: 6 dez. 2017

MORAES, E. G., **Processamento e caracterização de cerâmicas celulares obtidas por emulsificação** "...", Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <a href="https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/94143">https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/94143</a>. Acesso em: 6 dez. 2017 HANS G.E., **Macromolecules:** synthesis, materials and technology. 2. ed. v.2, New York: Springer, 1984. Disponível em: < https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-2809-2\_1>. Acesso em: 6 dez. 2017.

HOLMBERG K. et al. **Surfactants and polymers in aqueous solution.** West Sussex: John Wiley & Sons, v. 2, 2003.

JANNEY M. A et al. Gelcasting, Handbook of Ceramic Engineering, 1998.

KAWACHI E. Y., et al. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar, **Química Nova**, v. 23, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2652>. Acesso em: 6 dez. 2017.

KLINKEN S. P. Red Blood Cells. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, Elsevier, v. 34, p. 1513-1518, 2002. Disponível em: <a href="https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12379271"></a>. Acesso em: 6 dez. 2017.

KOHUT-SVELKO N. et al. Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates. **Polymer Chemistry**, v. 47, p. 2917-2927, 2009. Disponível em: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.23362/full">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.23362/full</a>). Acesso em: 6 dez. 2017.

LEWIS J. A. Colloidal processing of ceramics. **Journal American Ceramic Society**, v. 83, no. 10, p. 2341-2359, 2000. Disponível em: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x/abstract">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x/abstract</a>>. Acesso em: 6 dez. 2017.

McMURRY J. **Organic Chemistry**, 7 ed., Cornell University, Thomson Brooks Cole, Canada, 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Organic\_Chemistry.html?id=rU0nnwEACAAJ&re dir\_esc=y>. Acesso em: 6 dez. 2017.

MENTER P. Acrylamide Polymerization: a practical approach. **Electrophoresis**, Bio-Rad laboratories. Tech note 1156, 2000. Disponível em: <a href="http://www.biorad.com/LifeScience/pdf/Bulletin\_1156.pdf">http://www.biorad.com/LifeScience/pdf/Bulletin\_1156.pdf</a>>. Acesso em: 6 dez. 2017.

MENZINGER, M. WOLFGANG, R. The meaning and use of the arrhenius activation energy. **Angewandte Chemie International Edition.** v. 8, 6. ed. 1969. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.196904381/abstract>. Acesso em: 6 dez. 2017.

MONTANARO L. et al. Ceramic foams by powder processing. **Journal European Ceramic Society**, Elsevier, v. 18, p. 1339-1350, 1998. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221998000636">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221998000636</a>>. Acesso em: 6 dez. 2017

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4. ed. John Wiley and Sons, 2004. Disponível em: < http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471274003.html>. Acesso em: 6 dez. 2017

OMATETE O. O., JANNEY M. A., NUNN S. D., Gelcasting: from laboratory development toward industrial production. **Journal European Ceramic Society**, Elsevier, v. 17, p. 407-413, 1997. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221996001471">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221996001471</a>>. Acesso em 5 dez. 2017.

ORTEGA, F. S. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas pelo processo gelcasting. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

ORTEGA F.S., SEPULVEDA P., PANDOLFELLI V.C., Monomer systems for the geleasting of foams. **Journal European Ceramic Society**, Elsevier, v. 22, p. 1395-1401, 2002. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/222123405\_Monomer\_Systems\_for\_the\_Gelcastin g\_of\_Foams>. Acesso em 5 dez. 2017.

OXITENO. Boletim Técnico Alkonat L. 2017. Disponível em:

<https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact =8&ved=0ahUKEwjYmvnJ8vPXAhUJHZAKHZx3BxkQFgg2MAI&url=http%3A%2F%2F www.oxiteno.com%2Fwebcenter%2Fcontent%2Fconn%2Fcontent%2Fuuid%2FdDocName %3AOXH\_053413%3Fdownload&usg=AOvVaw1HCt9gL9B9yUT9Uf5efBU5>. Acesso em: 5 dez. 2017

ORTEGA F. S., et al. Surfactants, a necessity for producing porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 4, 2001. Disponível em: <a href="https://www.researchgate.net/publication/285680965\_Surfactants\_A\_Necessity\_for\_Producing">https://www.researchgate.net/publication/285680965\_Surfactants\_A\_Necessity\_for\_Producing Porous Ceramics>. Acesso em: 5 dez. 2017

PASHLEY R. M. KARAMAN M. E. **Applied colloid and surface chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. Disponível em: < http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470868821.html>. Acesso em: 5 dez. 2017

ROSEN, M. J., KUNJAPPU J. T.; **Surfactants and interfacial phenomena**. 4. ed. New Jersey: John Wiley, 2012. Disponível em:

<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470541946.html>. Acesso em: 6 dez. 2017

SANDLER S. R., et al. Polymer synthesis and characterization. v.1, ed. 1, **Academic Press**, Elsevier, San Diego, 1998. Disponível em: < https://www.elsevier.com/books/polymer-synthesis-and-characterization/sandler/978-0-12-618240-8>. Acesso em: 6 dez. 2017

SALAGER J.L., Surfactants, types and uses. FIRP Booklet E300-A, Laboratory of Formulation, Interfaces, Rheology and Processes. **Universidad de los Andes**, Merida, v. 2, 2002. Disponível em:

<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:m84njjC1cZkJ:https://www.resear chgate.net/profile/Mohammad\_Hassan\_Shahavi2/post/Surfactant\_for\_water\_in\_oil\_emulsion/ attachment/59d6264979197b807798495f/AS:313512402849793%401451758589944/downlo ad/SURFACTANTS%2B-%2BTypes%2Band%2BUses.pdf+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 5 dez. 2017 SCHWARTZWALDER K., SOMERS A. V., **Method of making porous ceramic articles**. US 3090094 A, 21 fev. 1961, 21 May 1963.

SENE A.C., et. al. Processamento e Caracterização de Cerâmicas Celulares pelo método de emulsão. **Cerâmica**, v. 57, p. 38-44, 2011. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/pdf/ce/v57n341/v57n341a05.pdf">http://www.scielo.br/pdf/ce/v57n341/v57n341a05.pdf</a>>. Acesso em: 6 dez. 2017.

SEPULVEDA, P. BINNER, J.G.P, Evaluation of the in situ polymerization kinetics for the gelcasting of ceramics foams. **Chemistry of Materials** v. 13, p. 3882-3887, 2001. Disponível em: <a href="http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0102180">http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0102180</a>. Acesso em 5 dez. 2017.

SEPULVEDA, P. BINNER, J.G.P, Persulfate-amine initiation systems for gelcasting of ceramic foams. **Chemistry of Materials**, n. 13 v. 11, p. 4065-4070, 2001. Disponível em: <a href="https://www.ipen.br/biblioteca/2001/12963.pdf">https://www.ipen.br/biblioteca/2001/12963.pdf</a>>. Acesso em: 5 dez. 2017.

SEPULVEDA P., Jones J. R., HENCH L.L., Bioactive sol-gel foams for tissue repair. **Imperial College of Science, Technology and Medicine**, London, v. 509 n. 2, 2001. Disponível em:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.1250/abstract;jsessionid=3E185A340C17FE F0C7F5B4013782BD5B.f04t02?userIsAuthenticated=false&deniedAccessCustomisedMessa ge>. Acesso em: 5 dez. 2017.

SEPULVEDA P., BINNER J. G. P., Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. **Journal European Ceramic Society**, Elsevier, v. 19, p. 2059-2066, 1999. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999000242">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999000242</a>>. Acesso em: 5 dez. 2017.

SHAW D. J., **Colloid & surface chemistry**, Butterworth Heinemann, 4 ed. 1992. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080509105">http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080509105</a>. Acesso em: 5 dez. 2017.

SOUZA E., et al. Production of cellular ceramics by gelcasting emulsions. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, p. 38-44, 2011. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0366-69132011000100005>. Acesso em: 5 dez. 2017.

STUDART, A. R., et al. Processing routes to macroporous ceramics: A Review. **Journal American Ceramic Society**, 89 v. 6, p. 1771-1789, 2006. Disponível em: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x/abstract">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x/abstract</a>>. Acesso em: 5 dez. 2017

TRUNEC, M., Osmotic drying of gelcast bodies in liquid desiccant. **Journal European Ceramic Society**, Elsevier, v. 31, p. 2519 - 2524, 2011. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911000756">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911000756</a>. Acesso em: 5 dez. 2017

VASCONCELOS Y., **Ossos Artificiais**. Pesquisa FAPESP, v. 150, p. 92-95, 2008. Disponível em: < http://revistapesquisa.fapesp.br/2008/08/01/ossos-artificiais/>. Acesso em: 5 dez. 2017 WEBB P. A., Data Collection, Reduction and Presentation. **Micromeritics**, 1993. Disponível em: < http://www.micromeritics.com/pdf/app\_articles/mercury\_paper.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2017

ZHU S., HAMIELEC A., Kinetics of polymeric network synthesis via free-radical mechanisms: polymerization and polymer modification. **Macromolecular Symposia**. v. 63, p. 135-182, 1992. Disponível em:

<a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.19920630112/full">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.19920630112/full</a>. Acesso em: 5 dez. 2017