



## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS, COM POROS INTERCOMUNICANTES, E SUA APLICAÇÃO COMO MEIOS FILTRANTES.

**Antonio Cesar Galhardi**

**Antonio Celso Fonseca de Arruda**

Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Materiais

Cx.Postal 6122, Campinas, SP, Brasil

***Resumo.** Este estudo descreve um método para obtenção de polímeros expandidos com células abertas, na forma de espumas rígidas, a partir da polimerização em emulsão do monômero Metilmetacrilato; e sua viabilidade tecnológica na fabricação de elementos filtrantes. A caracterização das espumas quanto às propriedades dos meios porosos foi realizada com sucesso, definindo-se parâmetros fundamentais para o controle da: Permeabilidade, Porosidade, e Tamanho de Poros. Mais especificamente constatou-se a possibilidade de controlar o tamanho dos poros, por meio da granulometria da resina utilizada; e a porosidade, pelo teor de monômero adicionado. A conjugação de ambos os fatores permitiu também o controle da permeabilidade. As propriedades mecânicas das espumas foram investigadas com relação à densidade das espumas e às características intrínsecas dos materiais componentes. A Tomografia Computadorizada foi utilizada como metodologia de ensaio não destrutivo, na detecção de bolhas internas, facilitando adequações do processo.*

***Palavras Chave:** Filtros, Espuma, Polimerização em emulsão, Resinas acrílicas, Tomografia computadorizada .*

### 1. INTRODUÇÃO

Segundo Alfrey (1971) os polímeros podem ser fabricados em formas expandidas, contendo grandes frações volumétricas de vazios, e de muitas maneiras diferentes. Uma das

propriedades físicas que resulta em uma aplicação bastante difundida para as espumas é a baixa condutividade térmica, pois na ausência de convecção, a condutividade térmica do ar ou outros gases é muito baixa. Outra propriedade é a baixa densidade dos polímeros expandidos que os conduzem a aplicações no campo da flutuação. Aliando-se as propriedades de alta rigidez e baixo peso, obtém-se aplicações como: colchões, travesseiros, móveis estofados, embalagens protetoras, coxins de impacto. No entanto, a mais relevante no presente estudo é a obtenção de polímeros expandidos com células abertas e suas aplicações como “meios filtrantes”.

Segundo Galhardi (1.998), o processo de obtenção de espumas em questão e suas aplicações como meios filtrantes, pressupõe que as principais características dos meios porosos possam ser controladas, além de utilizar materiais básicos (monômeros), e suficientemente líquidos, para que possam ser vertidos em moldes das mais diversas geometrias. Outros fatores de relevância devem ser considerados: a reação de polimerização é exotérmica, e se o calor liberado não for controlado, haverá a formação de grandes vazios e bolhas. A dificuldade em obter-se paredes grossas no produto, devido ao caráter isolante dos polímeros e à alteração localizada de densidade que provoca uma contração diferencial, pode causar empenamento e distorções, além da degradação das propriedades mecânicas. Tudo isso vem ressaltar a importância da técnica empregada.

Os primeiros ensaios realizados visando a obtenção de espumas rígidas de PMMA, basearam-se em uma técnica inédita, que é a utilização do monômero do Metilmetacrilato como elemento de união de partículas sólidas de resina de PMMA, envoltos e direcionados por gotículas de uma emulsão estável. Esse método apresenta inúmeras vantagens em relação aos demais, e consiste em unir as partículas de resina sólida por meio da polimerização em emulsão do monômero do Metilmetacrilato; onde as gotículas da emulsão além de transportar o monômero, posicionam-se nos interstícios entre as partículas, promovendo a união das mesmas e o preenchimento parcial dos interstícios de maneira uniforme, obtendo-se produtos homogêneos de diversos tamanhos e geometrias.

A utilização de grande quantidade de resina sólida (já polimerizada), e a utilização da polimerização via emulsão, são fatores importantes para conter a energia liberada pela reação de polimerização, evitando a degradação das propriedades do polímero e deformações ou empenamento dos produtos.

A seleção de materiais, baseada em restrições como: a reação de polimerização em meio aquoso e a facilidade de manuseio do monômero, restringem evidentemente muitas classes de polímeros, embora seja decisiva para o sucesso da técnica.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

Os materiais em estudo, as espumas de PMMA, são na realidade projetadas como meio poroso intercomunicante, para atuarem como sistemas filtrantes com porosidade e permeabilidade homogêneas. Entretanto no processamento etapas importantes devem ser controladas com intuito de precaver-se contra a ocorrência de bolhas, causadas pela formação de gases durante a polimerização (apresentam tamanho muito superiores aos poros). Essas bolhas além de apresentar um grande volume, deteriorando as propriedades mecânicas, podem estar conectadas aos poros e localizadamente apresentarem permeabilidade diversa da prevista e das demais partes.

Em diferentes processos produtivos tem-se buscado constantemente o aperfeiçoamento das várias etapas envolvidas. Uma vez que as mesmas se encontram interligadas, dependendo umas das outras; o sucesso de novos produtos e processos dependem primordialmente de meios de inspeção eficientes, que permitam detectar eventuais falhas, e aplicar as correções necessárias para o aprimoramento do próprio processo produtivo. A Tomografia é apontada por Maschio *et al* (1996) como uma técnica de ensaio que vem ocupando cada vez mais espaço nas diversas áreas de aplicações tecnológicas. Bansal e Islan (1991), descrevem a técnica como originalmente desenvolvida para aplicações na área de medicina, e que posteriormente extrapolou a medicina para tornar-se uma técnica versátil de análise não destrutiva, obtendo-se os dados em forma digital, com conseqüente tratamento e interpretação mais detalhada e completa, pela aplicação de softwares de processamento de imagem. A visualização interna permite avaliar a presença de defeitos de diferentes naturezas tais como: inclusões, trincas, segregações de fases, etc. O mérito está em se poder escolher qualquer plano do objeto, obtendo-se uma imagem individual deste; o que não é possível pela técnica radiográfica convencional. Outras técnicas incluindo o ultrassom não são eficientes quando o objetivo é localizar a posição de defeitos.

Galhardi (1998) refere-se às espumas de PMMA, que por apresentam relativamente baixa densidade, permitem a utilização da tomografia de uso médico com boa resolução e isenta de “artefatos” (anomalias inerentes ao processo de reconstrução de imagem). O objetivo específico da utilização da tomografia é obter-se uma análise qualitativa de diversas amostras, investigando a presença de bolhas, e redefinindo etapas do processo que interfiram diretamente sobre a presença desses defeitos.

Além do controle de processo para a obtenção de espumas de PMMA, existe toda uma metodologia própria para a caracterização das propriedades dos meios porosos, cujas principais podem ser listadas como: porosidade, densidade, permeabilidade, tamanho e geometria (tortuosidade) dos poros.

Inúmeros métodos podem ser aplicados para a medição de porosidade dos materiais; a escolha do mais apropriado deve levar em consideração se o volume de vazios da amostra restringe-se ao volume entre os grãos, ou se existe uma porosidade intragranular significativa. O deslocamento de um fluido no interior de uma amostra, mensurado volumetricamente ou gravimetricamente permite a determinação da quantidade de vazios. No deslocamento do fluido, quando se utiliza um líquido, deve-se levar em consideração efeitos da tensão superficial, viscosidade do líquido e molhabilidade do material. Normalmente utiliza-se a intrusão e extrusão de mercúrio sob pressão, com relativo sucesso na determinação da Porosidade Total, do Tamanho Médio de Poros e da Distribuição de Tamanhos. Outra técnica, a de expansão de gases, pode ser empregada, e permite a obtenção de resultados bastante reproduzíveis, onde normalmente o Hélio, a uma determinada pressão, volume e temperatura é liberado para uma câmara hermética, com volume conhecido e contendo a amostra. Pela variação da pressão, quando o gás é liberado para a câmara contendo a amostra, e conhecendo-se o volume da mesma, pode-se calcular o volume dos poros, a porosidade e a densidade das espumas.

Amix *et al* (1960), define a permeabilidade como a capacidade dos meios porosos em transmitir fluidos, ou seja é a medida da condutividade de um fluido através do material. Pressupõe-se um fluido monofásico, que preenche completamente os vazios da amostra, sob condições de escoamento viscoso. Condições de “escoamento viscoso”, especificam que o fluido escoar a uma taxa diretamente proporcional à pressão ou gradiente hidráulico aplicado. Esta definição implica no cuidado em certificar-se que a amostra encontra-se 100% saturada com o fluido, e que a pressão máxima estabelecida para o ensaio deve permitir um escoamento laminar do fluxo. Utilizando-se um fluido gasoso e assegurando-se que sua expansão é

isotérmica, a diferença de pressão em função do tempo, pode ser convertida em volume em função do tempo; e conhecendo-se as dimensões da amostra, o gradiente de pressão e a taxa de escoamento, pode se determinar a permeabilidade.

Amix et all (1960), definem também o parâmetro tortuosidade como um fator geométrico dos poros, utilizado para comparações referentes a diferentes rochas. Neste estudo, trata-se de uma comparação específica entre as amostras de diferentes espumas de PMMA; que por seu caráter essencialmente isolante, se saturadas com soluções salinas com resistividade conhecida, ao serem submetidas a uma diferença de potencial elétrico, irão acusar uma resistividade característica do efeito da geometria dos poros. As seguintes relações estão presentes:

$$T = F.n \quad (1)$$

$$F = n^{-m} \quad (2)$$

Onde F é o fator de formação medido pela razão da resistividade da amostra e a resistividade da água, m varia de 1,8 a 2,0. Assumindo-se  $m = 2$  e utilizando-se as relações acima, obtem-se uma nova relação que pode ser verificada para validar os resultados obtidos. Ela relaciona a Tortuosidade com a Porosidade da seguinte maneira:

$$T.n = 1 \quad (3)$$

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Em função da técnica adotada, previu-se a variação das propriedades mecânicas e dos meios porosos, para diferentes teores de monômero, e diferentes interstícios entre partículas provenientes do diferente empacotamento de partículas das resinas com distribuições granulométricas distintas. Com estes objetivos investigou-se o comportamento de espumas com diferentes teores de monômero, e três resinas sólidas, com diferentes granulometrias: Proquigel SL-20 (grossa); Plexidon MW (intermediária) e uma Resina Experimental (fina e de alto peso molecular).

No entanto observou-se em algumas regiões, a presença de inúmeras bolhas de tamanhos superiores ao tamanho dos poros, provavelmente formadas pela gaseificação de algum componente da mistura. Definiu-se então por um ajuste final do processo, controlando-se a curva de temperatura de reação e examinando-se os produtos obtidos via Tomografia Computadorizada. Utilizou-se um tomógrafo de 4ª geração, Toshiba, da ICON-HCSVP, Jundiaí, SP; para análise de amostras de espuma rígida porosa. Em função dos resultados da análise tomográfica, o método de obtenção de espumas foi alterado, substituindo na emulsão 50% da água por gelo; um novo perfil de temperatura de reação foi levantado, e após a análise tomográfica das novas amostras e da ausência de bolhas internas, adotou-se este procedimento para a produção das demais amostras.

A partir das misturas; A, B e C preparou-se corpos de provas, adicionando-se diferentes teores do monômero Metilmetacrilato, estabilizado com Hidroquinona e ativado com 2% em peso de Peróxido de Benzoila e 1% em peso do Metilanilina. Decorrida a reação os corpos de prova foram lavados, secos e usinados nas dimensões finais  $L=50$  mm e  $\phi = 24$  mm.

Tabela 1 - Composição das Misturas de Resina Sólida com Emulsão .

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

A partir das misturas; A, B e C preparou-se corpos de provas, adicionando-se diferentes teores do monômero Metilmetacrilato, estabilizado com Hidroquinona e ativado com 2% em peso de Peróxido de Benzoila e 1% em peso do Metilanilina. Decorrida a reação os corpos de prova foram lavados, secos e usinados nas dimensões finais  $L=50$  mm e  $\phi = 24$  mm.

Com o Gas Porosimeter Helium Core Lab., FEM, Unicamp, Campinas, SP; determinou-se a porosidade e a densidade de três corpos de prova de cada composição e série. Comparou-se os valores de porosidade obtidos pela técnica de expansão de gases com as obtidas por intrusão/extrusão de mercúrio com o Porosizer 9320 Micromeritics, do CCDM, UFSCar/UNESP, São Carlos, SP, que também foi utilizado para a determinação do tamanho médio dos poros.

Com o Gas Permeameter Core Lab, FEM, Unicamp, Campinas, SP; determinou-se a permeabilidade a um fluxo gasoso (Hélio), de três corpos de prova de cada composição e série.

A tortuosidade foi avaliada por meio da medida da resistividade elétrica, em um dispositivo de amostras Corexport, FEM, Unicamp, Campinas, SP, aliado a uma fonte de 1,0 V, 60 Hz.

Com diferentes amostras de cada composição e série realizou-se uma análise prévia da isotropia mecânica por meio de medição da dureza superficial em diferentes regiões da amostra (longitudinal e transversal). Utilizou-se de um medidor de dureza Zorn Stendall D.O.R., portátil com escala para dureza Shore A.

Três corpos de prova de cada composição e série foram ensaiados quanto à compressão mecânica em equipamento MTS Test Star II, FEM, Unicamp, Campinas, SP; em condições de temperatura ambiente climatizada a 25°C, dimensões aproximadas de  $L= 50$ mm,  $\phi = 24$  mm e velocidade de aplicação de carga de 50 N/s.

Diversas amostras foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura em equipamento Jeol 840 JXA, FEM, Unicamp, Campinas, SP.

#### 4. RESULTADOS

A Tomografia Computadorizada indicou a presença de bolhas internas nas primeiras amostras, e tal situação foi controlada pela adição de gelo substituindo igual parte de água na preparação da emulsão. Posteriormente com uma nova análise tomográfica, e a não ocorrência de bolhas, definiu-se um novo parâmetro de controle para qualquer quantidade de espuma a ser preparada. A temperatura de 12 °C, foi estabelecida como limite máximo de temperatura da mistura antes da adição do monômero aditivado, e garantindo assim a eliminação da formação de bolhas internas.



FIGURA 1 - Amostras de tomografia computadorizada: a) Sem controle inicial da temperatura da emulsão; b) Com controle inicial da temperatura da emulsão.

Os resultados mostrados a seguir referem-se à Porosidade e Tamanho de Poros obtidos pela técnica de Intrusão/Extrusão de Mercúrio. Enquanto a relação entre a porosidade e o teor de monômero é evidente na Fig.2 a), o tamanho de poros apresenta maior dependência em relação à granulometria da resina sólida utilizada. Fig.2 b).

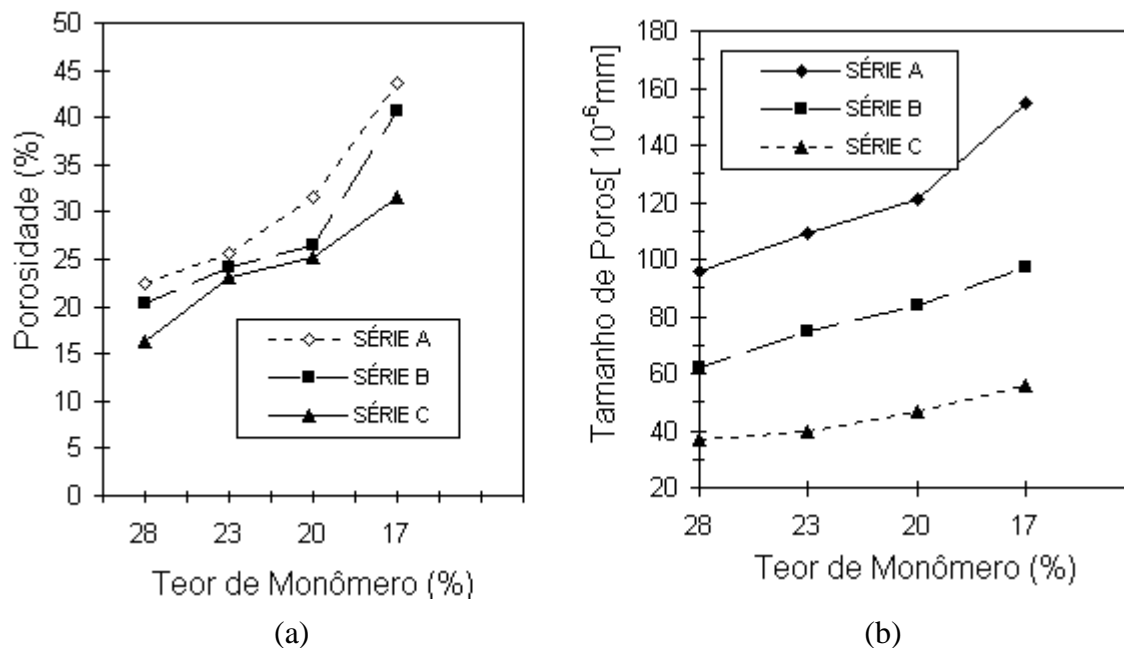


FIGURA 2 a) - Porosidade por extrusão de mercúrio. b) - Comparativo entre valores de porosidade por extrusão de mercúrio e expansão de gases.

A Fig. 3 a) apresenta os valores de densidade das espumas em função do teor de monômero, confirmando a mesma tendência observada nas medições de porosidade. Na Fig.3 b) pode-se comparar os valores de porosidade obtidos pelas duas técnicas: intrusão/extrusão de mercúrio, e a expansão de gases.

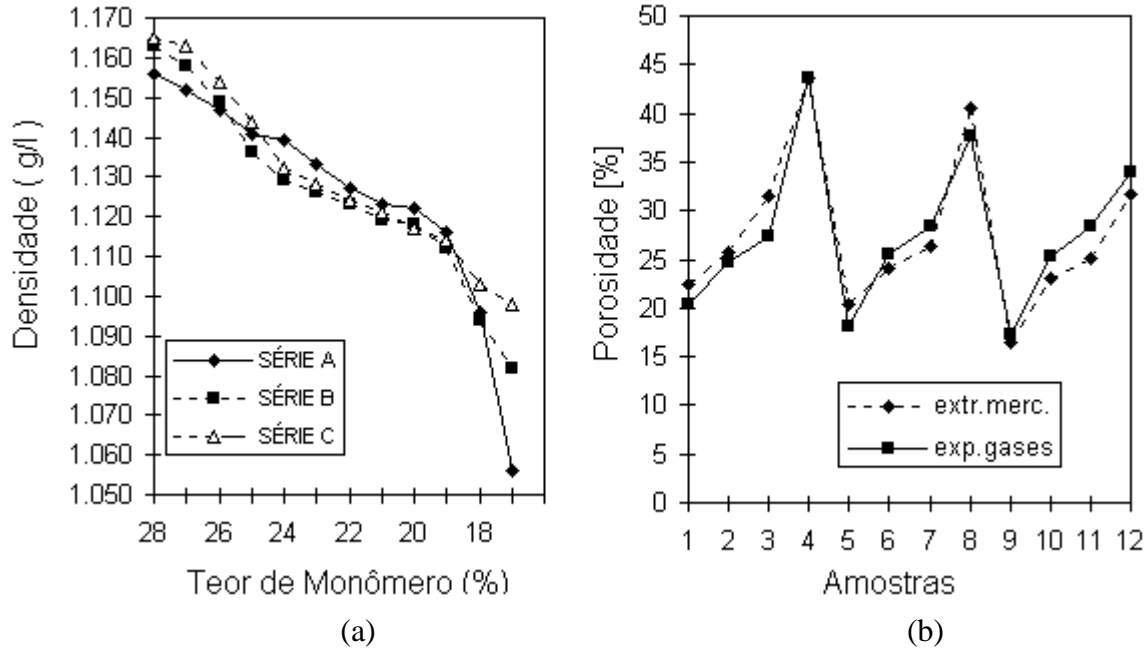


FIGURA 3 a) - Densidade. b) –Comparativo entre os valores de porosidade por extrusão de mercúrio e expansão de gases.

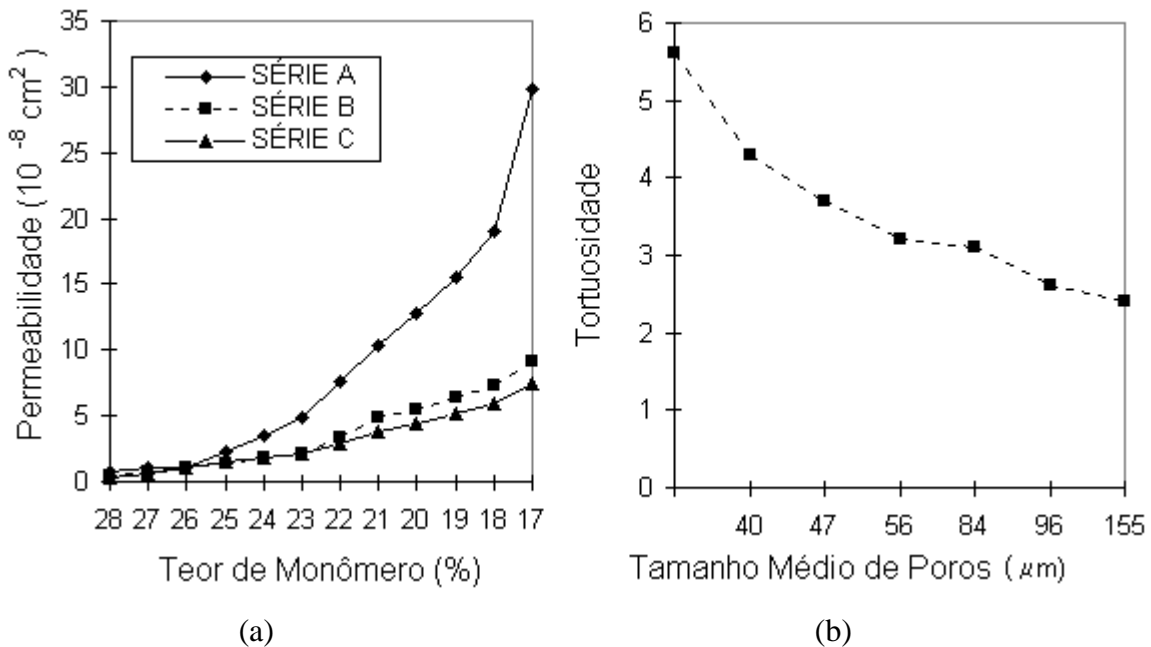


FIGURA 4 a) Permeabilidade. b) Relação entre tortuosidade e tamanho médio de poros.

Na Figura 4, verifica-se as correlações entre: permeabilidade, tortuosidade, tamanho médio de poros e teor de monômero (porosidade), conforme previsto pela Eq. (1) .

Uma avaliação macroscópica prévia da isotropia das propriedades mecânicas foi realizada por meio da medição da Dureza Superficial (Shore A), em três pontos de três regiões distintas de cada amostra, obtendo-se diferenças não superiores ao erro envolvido na medição, o que permite afirmar que com o processo de fabricação em estudo obtém-se espumas com razoável homogeneidade quanto a suas características mecânicas .

As propriedades mecânicas das espumas foram avaliadas pelo ensaio de compressão. Na Fig. 5 a) e 5 b) observa-se as relações entre o Módulo de Elasticidade, a Deformação Elástica, o teor de monômero adicionado e as características intrínsecas das resinas sólidas utilizadas.

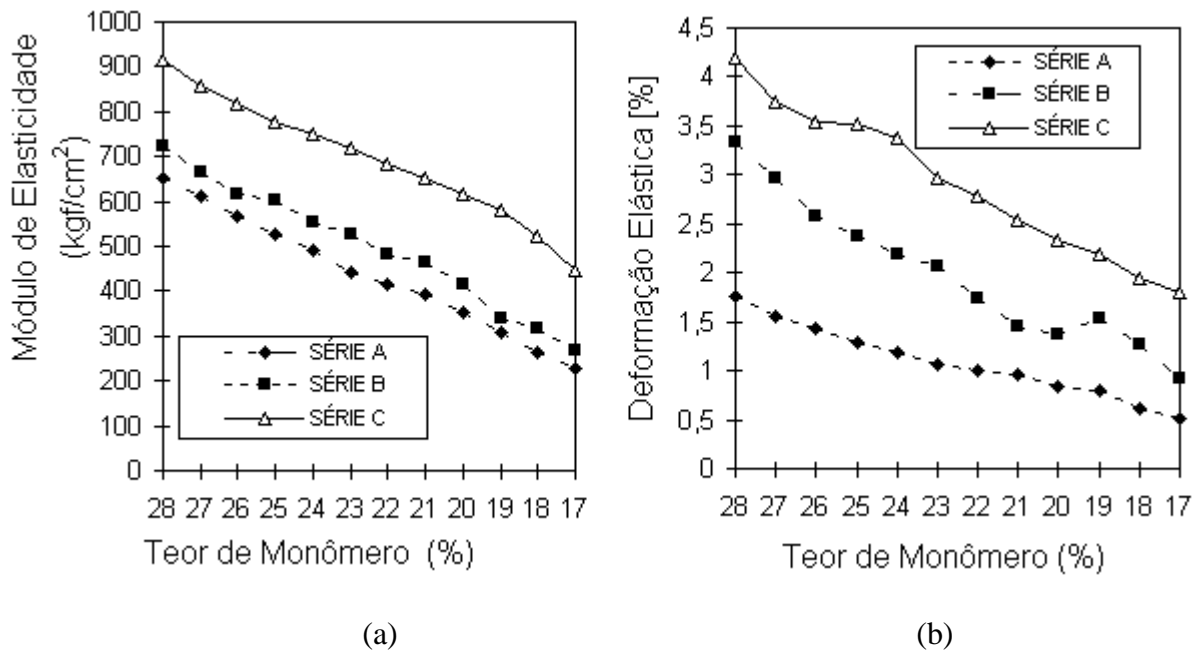


FIGURA 5 a) - Módulo de Elasticidade. b) - Deformação Elástica.

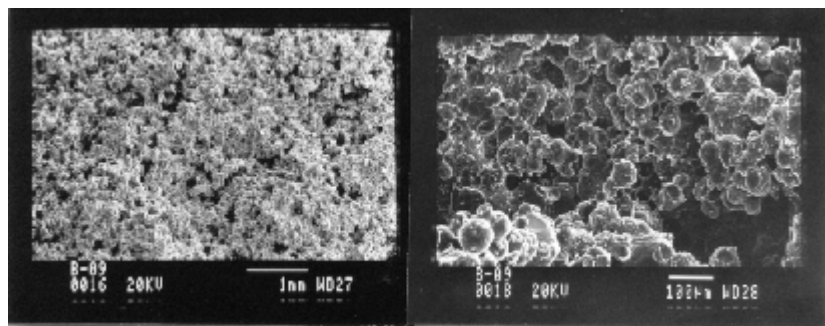


FIGURA 6 - Micrografias típicas das espumas .

A Fig.6 permite visualizar a microestrutura típica de uma das composições de espumas de PMMA e a melhor compreensão dos resultados anteriormente descritos. A não detecção de



“bolhas”, reforça a validade da adequação do processo realizada com auxílio da Tomografia Computadorizada. As micrografias evidenciam também a diferença de tamanhos de poros em função da granulometria da resina sólida utilizada e a diferença entre os grãos da resina sólida adicionada e o polímero novo.

## 5. CONCLUSÕES

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

As propriedades mecânicas das espumas de PMMA, apresentam uma interdependência com dois aspectos fundamentais: as características das espumas, principalmente a porosidade e o tamanho médio de poros; e as propriedades intrínsecas do polímero, neste caso o alto peso molecular da resina da série C. Alia-se a isto, a boa isotropia mecânica alcançada. O Módulo de Elasticidade foi decisivo para evidenciar as melhores propriedades mecânicas das espumas da série C, obtidas a partir de uma resina com alto peso molecular; mesmo porque as demais propriedades são bastante similares às das demais composições.

As propriedades mecânicas são determinantes das pressões a serem empregadas, e em conjunto com a permeabilidade das espumas, definem a velocidade de filtragem. É possível que o tamanho dos poros deva ser controlado e adequado ao tamanho das partículas sólidas, evitando-se o entupimento precoce dos filtros.

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

As diversas composições de espumas apresentadas, os resultados obtidos, e a certeza do domínio das características dos meios porosos, viabilizam a possibilidade de adequação das espumas às características da suspensão a ser filtrada, buscando-se uma otimização entre a granulometria das partículas sólidas, o tamanho médio dos poros, a permeabilidade, e as propriedades mecânicas das espumas.

## REFERÊNCIAS

- ALFREY, T.; **Polímeros Orgânicos**. Ed. *Edgard Blücher Ltda*, p.105 - 109, SP, 1971.
- AMIX, J.W.; et al; **Petroleum Reservoir Engineering - Physical Properties**. *McGraw Hill Book Co.,N.Y.*, p. 43 - 101, 1960.
- BANSAL, A.; ISLAM, M.R.; **State of the Art - Review of Nondestructive Testing with Computer-Assisted Tomography**. *Society of Petroleum Engineers*, Alaska, May, 1991.

GALHARDI, A.C.; **Desenvolvimento e Caracterização de Espumas Rígidas com Poros Intercomunicantes de Polimetacrilato de Metila, e sua Aplicação na Indústria Cerâmica** . *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Mecânica, p.143, Unicamp, SP, Brasil , 1998.

MASCHIO, C.; ARRUDA, A.C.F.; LOTUFO, R.A.; **Tomografia Computadorizada de Raios-X em Ensaios não Destrutivos de Materiais Aeroespaciais**. *XV Congresso Nacional de Ensaios Não Destrutivos*. Anais do XV, SP, p.68 - 78, 1996.

## **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF RIGID FOAMS, WITH CONNECTED PORES, AND ITS APPLICATION ON FILTERS.**

***Abstract** . This study describes a method to produce rigid foams with connected pores by the emulsion polymerization of the Methylmetacrylate monomer, and its technological feasibility in the filters manufacturing. The main properties of the foams were successfully evaluated for the control of the permeability, the porosity and pore size. It was specially noted the possibility to control both: the pore size by the resin particule size distribution, and the porosity by the ammount of monomer. Both of them were responsible for the permeability control. The mechanical properties were evaluated according to the foams with different densities and intrinsical features of raw materials. Computerised Tomography was applied as a nondestructive test to identify internal bubbles; easy and prompt interpretation of the results made it possible to change accordingly.*

***Key words:** Filters, Foams, Emulsion polymerization, Acrilic resins, Computerised tomography*