

Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma

(Production and properties of porous ceramics obtained by foam addition technique)

R. C. O. Romano, V. C. Pandolfelli

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

rcorjau@gmail.com, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Cerâmicas porosas, em geral, associam baixa condutividade térmica, alta área superficial, alta permeabilidade e resistência a ataques químicos. Essas características despertam grande interesse do setor de refratários para sua utilização como filtros em altas temperaturas e/ou como isolantes térmicos, quando sua porosidade é fechada. Diversas técnicas foram reportadas para obtenção desses materiais, tais como a queima de partículas orgânicas, a réplica e o *gelcasting* de espumas cerâmicas. No entanto, com as técnicas convencionais utilizadas até o momento, ainda não é possível o adequado controle da porosidade e da homogeneidade microestrutural. Por isso, no presente trabalho é proposta uma nova forma de obtenção de materiais porosos, onde uma espuma estável, produzida independentemente, é adicionada em uma suspensão de alumina, gerando materiais com elevada porosidade e estrutura homogênea (com estreita população de poros). Além disso, algumas propriedades, como resistência mecânica e módulo de Weibull são apresentadas e os resultados indicam que essa nova rota de processamento pode vir a ser utilizada para desenvolvimento de novos produtos.

Palavras-chave: cerâmicas porosas, processamento, propriedades, alumina.

Abstract

Porous ceramics materials, usually, associate low thermal conductivity, high superficial area, high permeability and high resistance to chemical corrosion. These are interesting features for refractory applications such as filters for high temperatures or thermal insulating purposes. Several techniques have been reported to obtain porous ceramics: organic particle burn-out, replica technique and gelcasting of ceramic foams. However, these processing routes generally result heterogeneous materials with a broad of pore size distribution. Therefore, in this work a novel technique is used in order to produce porous ceramics, where a stable foam, prepared independently, is mixed to a Al_2O_3 suspension, producing materials with high porosity and homogeneous microstructure (narrow pores distribution). Besides that, their mechanical strength and Weibull's modulus are presented and the results showed promising perspectives for this developed technique.

Keywords: porous ceramics, processing, properties, alumina.

INTRODUÇÃO

Características, tais como, compatibilidade química e refratariedade, associadas à baixa densidade, baixa condutividade térmica e alta área superficial, podem credenciar as cerâmicas para o uso em aplicações tecnológicas para filtração em altas temperaturas, suporte para catálise [1], isolamento térmico, entre outros. Sendo assim, nos últimos anos, diversas técnicas de preparação de cerâmicas porosas estão sendo pesquisadas, buscando a obtenção de materiais com geometria complexa, microestrutura projetada e sem a necessidade da etapa de usinagem (redução de custos) [2].

De uma maneira geral, a obtenção de cerâmicas porosas segue algumas rotas clássicas, das quais podem ser citadas: queima de partículas orgânicas, réplica, *gelcasting* de espumas cerâmicas etc. O primeiro método citado consiste na incorporação de produtos orgânicos nos corpos cerâmicos, os quais são removidos durante a queima, deixando poros cujo tamanho está associado com as partículas dos agentes orgânicos [3, 4]. A obtenção das cerâmicas pelo método de réplica consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica numa esponja, geralmente de poliuretano, sendo que após a secagem essa espuma é removida por uma operação de queima, resultando num material com porosidade aberta e microestrutura semelhante à da esponja precursora [5]. Já

o *gelcasting* de espumas cerâmicas consiste basicamente na produção de uma suspensão cerâmica com monômeros vinílicos e divinílicos, que polimerizam *in situ*, consolidando o material [6]. Uma característica importante nesse tipo de reação é que, devido a sua alta reatividade, os radicais livres formados durante a polimerização, reagem imediatamente com as moléculas de oxigênio presentes no sistema, interrompendo a polimerização [6]. Por isso, a presença de oxigênio torna-se um fator limitante. Além disso, os monômeros utilizados nesse processo, são tóxicos [7] e algumas vezes cancerígenos.

Uma outra técnica empregada na obtenção de materiais celulares, é a fabricação de alumina porosas por coagulação e gelificação de uma espuma cerâmica, onde um agente espumante é adicionado na suspensão cerâmica e a mistura é intensamente agitada, com o auxílio de um misturador, promovendo incorporação de ar e, conseqüentemente, porosidade no material [5].

Considerando as cerâmicas obtidas até o momento, pelas técnicas descritas, nota-se que o controle tanto da porosidade quanto da homogeneidade microestrutural, características que podem influenciar as propriedades finais do produto, ainda é limitado. Desta forma, o desenvolvimento de uma rota de processamento que permita controlar a porosidade e gere materiais com microestrutura homogênea, representa um avanço tecnológico significativo na produção de cerâmicas porosas.

Baseado nestes requisitos, técnicas alternativas têm sido pesquisadas para obtenção de corpos cerâmicos. Dentre elas, é sugerida uma rota de aperfeiçoamento da técnica descrita em [5], onde o controle do diâmetro dos poros era dificultado pelo método de geração de espuma *in situ*. Neste sistema, a consolidação da suspensão ocorre devido a alteração no valor da força iônica e do pH. Cabe, ainda, salientar que nesta nova rota de processamento, não há necessidade do controle da atmosfera da reação. Adicionalmente, os materiais são processados sem a utilização de aditivos tóxicos.

Assim, este trabalho tem como objetivo, apresentar uma técnica complementar de obtenção de cerâmicas porosas através da incorporação de espumas independentes e seus efeitos sobre algumas propriedades finais do produto.

Com base nas propriedades determinadas até o momento, supõe-se que as cerâmicas podem apresentar ampla aplicação industrial, como por exemplo, em filtros para metais fundidos, queimadores de gás, suporte de catalisadores, membranas, isolantes térmicos, sensores, materiais biocerâmicas, entre outros. Por isso, vários estudos vem sendo realizados para desenvolvimento dessa nova técnica, a fim de torná-la adequada para aplicações tecnológicas em grande escala.

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento dessa rota de processamento de

cerâmicas porosas consistiu basicamente em três etapas distintas: obtenção da suspensão cerâmica, incorporação da espuma aquosa e adição do agente consolidador.

Suspensão

Para obtenção da cerâmica porosa foi preparada uma suspensão aquosa [teor de sólido (\square) = 82%-p] de alumina A-1000SG (Almatis, EUA), cujo tamanho médio de partícula (D_{50}) é de 0,80 μm e área superficial de 7,24 m^2/g . O dispersante utilizado foi o citrato de amônio di-básico – DAC (Sigma-Aldrich), no teor de 0,31x10³ g/m². Alginato de sódio (Fluka Chemie, Suíça), no teor de 0,15%-p, foi adicionado para auxiliar na consolidação da cerâmica e, ainda, foi utilizado amido de milho (Gessy) no teor de 2,0%-p.

Após a etapa de mistura, a suspensão foi deixada em constante agitação por cerca de 15 min para quebra de alguns aglomerados. Em paralelo preparou-se a espuma para posterior incorporação na suspensão cerâmica.

Espuma

Na obtenção da espuma, utilizou-se uma solução aquosa com surfactante aniônico (Chemyunion, Brasil), óleos estabilizantes polar e apolar (Bravir, Brasil) e biopolímero viscosificante (SKW – Alemanha).

Primeiramente, agitou-se a solução de água e surfactante com uma hélice espiral, a fim de se incorporar a maior quantidade de ar possível. Em seguida adicionou-se os agentes estabilizantes (para promoção da estabilização física e química [8]) e o viscosificante (para captura de água da fase líquida e conseqüentemente aumento da viscosidade do sistema [8]).

Sistema consolidador

Adicionou-se a espuma estável na suspensão cerâmica e em seguida homogeneizou-se a mistura. Após esta etapa adicionou-se 0,4 %-p de diacetato de alumínio hidratado

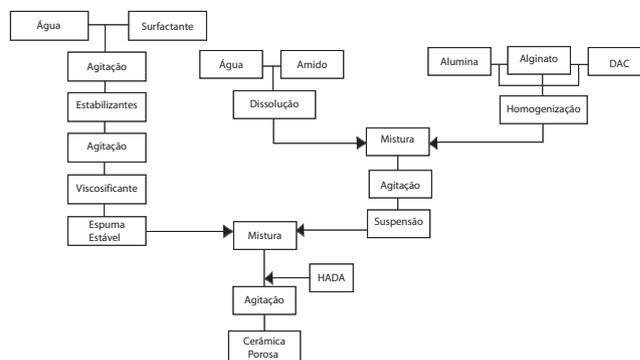


Figura 1: Fluxograma de obtenção das cerâmicas porosas. [Figure 1: Porous ceramics process flowchart.]

– HADA (Aldrich, EUA), misturado em água (teor de sólido (ϕ) = 80%-p) e deixou-se por cerca de 10 segundos sob agitação intensa [5]. Ver-teu-se a suspensão no molde e deixou-se exposto ao ar por cerca de 12 h para promover a primeira etapa de secagem. Em seguida o material foi submetido a uma secagem por 12 h a 50 °C, sendo a seguir realizada a queima (2 °C/min até 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C, permanecendo por 2 h nas respectivas temperaturas). A Fig. 1 apresenta um fluxograma esquemático das etapas realizadas para obtenção da cerâmica porosa.

Caracterização do material

O material foi caracterizado a partir das análises de porosidade, diâmetro de poros, resistência mecânica e estatística de Weibull.

A porosidade do material foi avaliada a partir da imersão da cerâmica em querosene ($\rho=0,80\text{g/cm}^3$), segundo a norma ABNT NBR 6220 e calculada através das equações a seguir:

$$PA (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \% \quad (\text{A})$$

$$PT (\%) = (1 - \rho_{rel}) \times 100\% \quad (\text{B})$$

onde PA é a porosidade aparente, PT é a porosidade total, m_s , m_u , m_i , são, respectivamente, massa da cerâmica seca, úmida e imersa em querosene e, ρ_{rel} é a densidade relativa do material cerâmico [9].

O diâmetro dos poros foi avaliado usando-se um porosímetro de mercúrio (Aminco, 5000 psi) que mede tamanhos de poros na faixa de 175 a 0,035 mm. O perfil de distribuição de poros pode ser estabelecido pela equação de *Washburn*, a seguir:

$$D = - \frac{4\sigma_s \cos \theta}{p} \quad (\text{C})$$

onde, D é o diâmetro do poro (μm), σ_s é a tensão superficial do mercúrio (480 dinas/cm), θ é o ângulo de contato mercúrio/superfície sólida ($\sim 130^\circ$) e p é a pressão aplicada (psi) [10].

Para determinação da resistência mecânica foi utilizado o ensaio de compressão diametral, segundo a norma ASTM C496-90 [11] em uma máquina de ensaio universal – MTS (Model 810, Minneapolis, MN) com taxa de carregamento de aproximadamente 11N/s.

$$\sigma = \frac{2P}{\pi dh} \quad (\text{D})$$

onde P é a carga máxima atingida no momento da ruptura (N), h é a altura do corpo de prova (m), d é o diâmetro do corpo de prova (m) e σ é a tensão de fratura (Pa). A partir dos valores de resistência mecânica, pode-se determinar a reprodutibilidade do método de preparação dos corpos, de acordo com o modelo estatístico proposto por Weibull [10, 12, 13], segundo a equação E, a seguir:

$$\ln \left(\left(\ln \frac{1}{1-P} \right) \right) = m \cdot \ln \sigma_f - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (\text{E})$$

onde P é a probabilidade de ruptura, σ_f é a resistência do material e σ_0 é um parâmetro de ajuste.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processamento do material poroso por esse novo método apresenta particularidades que devem ser consideradas para que o produto final seja moldado com sucesso. Assim, a cerâmica deve ser obtida em três etapas subseqüentes: obtenção da suspensão cerâmica, incorporação da espuma estável e consolidação do material. Na primeira etapa, a suspensão deve apresentar elevado teor de sólidos associado à elevada fluidez. Tal requisito facilita o preenchimento dos moldes, evitando que defeitos apareçam na superfície do material. A espuma aquosa, por sua vez, deve apresentar ótima estabilidade, ou seja, o tempo de coalescência das bolhas deve ser elevado. No entanto, como as espumas não são estáveis quando obtidas a partir de meios mecânicos, estas buscam um estado de menor energia [14]. Assim, para evitar que esse fenômeno ocorra facilmente, tem-se buscado produzir espumas com adição de agentes estabilizantes

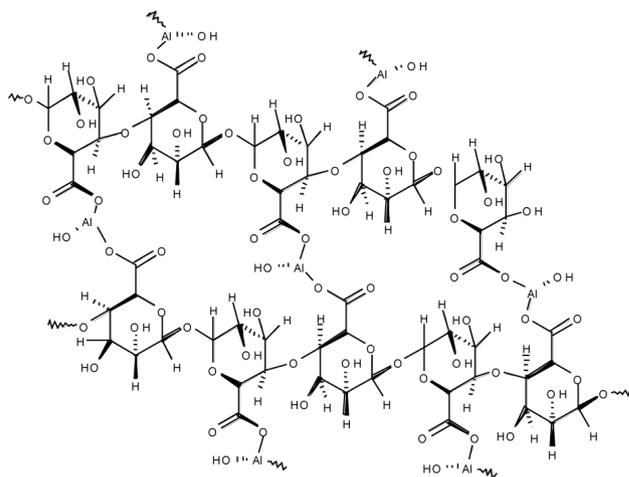


Figura 2: Rede tridimensional formada na consolidação da cerâmica porosa.

[Figure 2: Three-dimensional net generated during porous ceramics consolidation.]

e viscosificantes. Os primeiros são responsáveis pela estabilização físico-químico das espumas, formando uma camada protetora ao redor da película que envolve as bolhas [15] e evita a aproximação das bolhas vizinhas. O viscosificante, por outro lado, aumenta gradualmente a quantidade de água retida em suas moléculas e assim, consequentemente, a viscosidade do meio líquido.

Após a incorporação da espuma aquosa estável na suspensão cerâmica, ocorre a adição do agente consolidador. Esse aditivo gera uma rede tridimensional, responsável pela imobilização das partículas, conforme apresentado na Fig. 2. Os íons Al^{3+} gerados são ancorados nas moléculas de alginato de sódio, em substituição aos íons monovalentes de sódio (Na^+) aumentando, consequentemente, a força iônica e variando o pH do meio. A reação entre o alginato de sódio [16] e o HADA é rápida e, desta forma, a consolidação do sistema pode ocorrer antes da coalescência das bolhas incorporadas no material, o que é ideal para o processo em estudo.

Após a moldagem e queima do material, algumas propriedades das cerâmicas, como porosidade, diâmetro de poros, resistência mecânica e reprodutibilidade do método (módulo de Weibull), foram determinadas.

Porosidade

A porosidade do material antes da queima foi de $68,2\% \pm 0,2$. Esse valor corresponde aos poros deixados somente pela incorporação da espuma e pelo empacotamento de partículas de alumina. Neste valor não está sendo considerado outras fontes geradoras de poros, uma vez que as amostras foram deixadas por 24 h sob temperatura de $110^\circ C$, para evaporação de água e, nesta temperatura, o material orgânico ainda não se decompôs.

A Fig. 3 apresenta os resultados da porosidade após o tratamento térmico em diversas temperaturas.

Conforme previsto, há uma pequena diferença entre a porosidade do material verde e queimado a $1100^\circ C$ por 2 h. Pode-se dizer que essa diferença é equivalente a

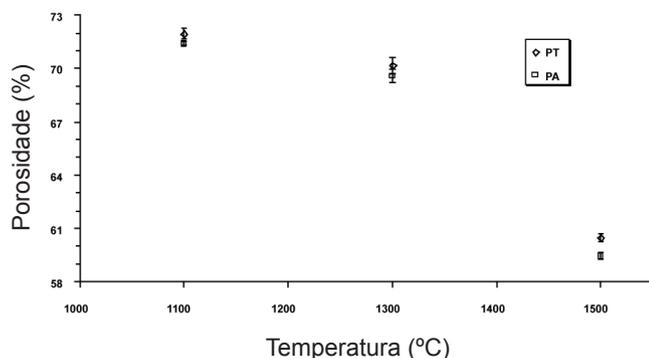


Figura 3: Representação das porosidades total e aparente resultantes.

[Figure 3: Total and apparent porosity obtained after firing.]

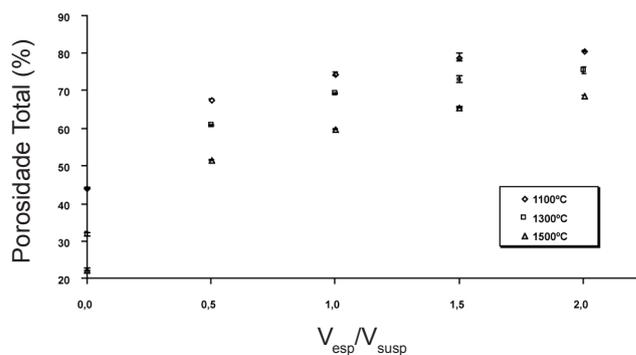


Figura 4: Representação da porosidade do material após variação da proporção de espuma na suspensão.

[Figure 4: Materials' porosity as a function of the foam / ceramic suspension ratio.]

queima do material orgânico incorporado ao material, ou seja, cerca de 2%. Para materiais tratados termicamente à temperatura de $1500^\circ C$ verifica-se uma grande redução da porosidade, devido à densificação do material.

Caso seja necessário, a porosidade da cerâmica ainda pode ser aumentada variando-se a proporção de espuma para suspensão cerâmica. Amostras com várias proporções foram moldadas e caracterizadas quanto a porosidade deixada. A Fig. 4 apresenta as porosidades obtidas para materiais com diferentes teores de espumas, em amostras queimadas em três diferentes temperaturas.

A tendência do aumento da porosidade é praticamente a mesma, independente da temperatura de queima. Para amostras queimadas em $1500^\circ C$ alcançou-se uma porosidade próxima a 69%, enquanto que para cerâmicas queimadas a $1100^\circ C$ o valor máximo foi próximo a 80%, quando o volume de espuma foi duas vezes maior que o volume de suspensão. No entanto, para a análise de porosimetria de Hg, as amostras foram preparadas com os mesmos volumes de espuma e suspensão cerâmica, ou seja, $V_{esp} / V_{susp} = 1$.

Convém salientar que o grande diferencial dessa nova técnica é a porosidade elevada aliada ao diâmetro de poros pequenos. Essa característica pôde ser confirmada a partir da análise dos resultados obtidos com a porosimetria de mercúrio.

Diâmetro dos poros

Outro fator que merece destaque nessa nova rota de processamento de materiais porosos é a distribuição dos poros. A Fig. 5 apresenta o gráfico da distribuição discreta dos poros geradas na cerâmica, após diferentes tratamentos térmicos.

Analisando os resultados da Fig. 5, nota-se antes da queima, duas populações de poros bem definidas (em torno de $0,10 \mu m$ e $10 \mu m$), onde os poros próximos de $0,10 \mu m$ podem estar associados ao empacotamento

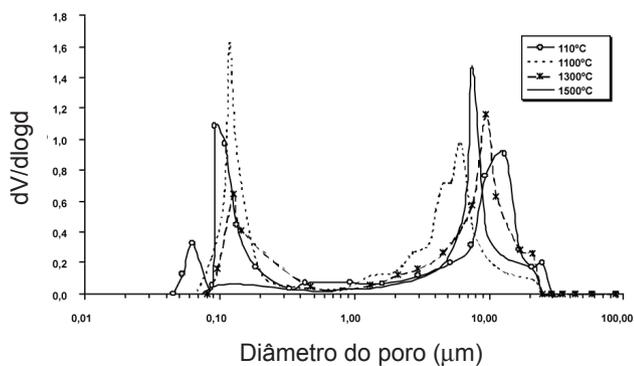


Figura 5: Distribuição discreta de poros das cerâmicas.

[Figure 5: Discrete pore size distribution.]

das partículas. À medida que aumenta a temperatura de queima, o tamanho dos poros menores diminui, devido a coalescência dos mesmos durante a sinterização. Por isso, para queimas realizadas em temperatura de 1500 °C o diâmetro médio dos poros se encontra próximo a 10 µm.

À medida que se aumenta a temperatura de queima, os resultados indicam a tendência para uma distribuição monomodal. Essa afirmação pode ser comprovada com a análise do gráfico apresentado na Fig. 6, onde há indicativos de que para amostras queimadas em 1100 °C, cerca de 33% dos poros apresentam diâmetros em torno de 0,1 µm, enquanto que para aquelas queimadas em 1300 °C, somente

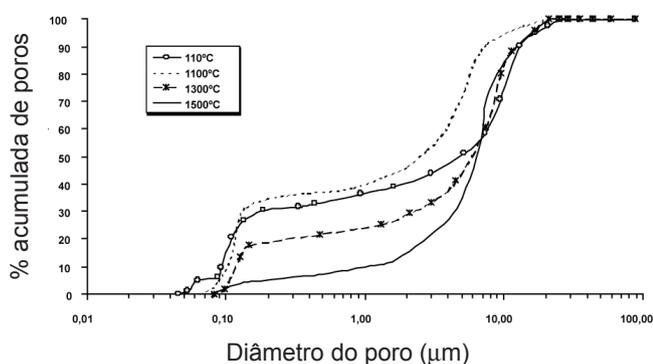


Figura 6: Volume acumulado de Hg penetrado em função do diâmetro de poro.

[Figure 6: Accumulative pore size distribution.]

cerca de 18% dos poros têm este diâmetro.

As amostras queimadas em 1500 °C, por sua vez, apresentam uma população de poros característica com valores próximos a 7 µm de diâmetro, conforme apresentado na Fig. 5. Esse é um importante resultado, quando se busca obter cerâmicas porosas que apresentem uma distribuição de poros monomodal. Além disso, cerca de 85% dos poros deixados nesse material possuem diâmetros menores que 10 µm.

As características observadas até agora mostram que essa rota de processamento apresenta um significativo avanço no

desenvolvimento dos materiais porosos, pois as cerâmicas obtidas apresentam alta porosidade aliada a uma boa homogeneidade microestrutural e distribuição estreita de poros.

Resistência mecânica

Os ensaios mecânicos foram realizados para as cerâmicas

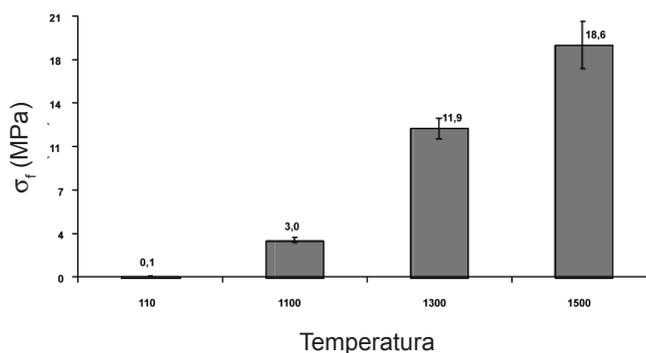


Figura 7: Resistência mecânica à compressão diametral para diferentes temperaturas.

[Figure 7: Diametral compression mechanical strength after firing at different temperatures.]

verdes e queimadas em temperaturas de 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C, conforme apresentados na Fig. 7.

A temperatura de queima influencia significativamente a resistência à fratura por compressão diametral. Como em temperaturas próximas a 1100 °C a sinterização das partículas ainda é pequena, o valor da resistência mecânica é menor que para as amostras que sofreram tratamentos térmicos em temperaturas superiores.

Conforme descrito anteriormente, caso seja necessário o aumento da porosidade do material, pode-se variar a proporção no volume de espuma adicionada na suspensão cerâmica. No entanto, deve-se considerar que o aumento na porosidade influencia diretamente na resistência mecânica do material.

A Fig. 8, a seguir, apresenta os valores de resistência mecânicas dos materiais cerâmicos, em função da variação da proporção de espuma adicionada na suspensão cerâmica, para amostras queimadas nas temperaturas de 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C.

Com base nos dados do gráfico da Fig. 8, pode-se dizer que o aumento da razão de V_{esp}/V_{susp} para valores elevados pode comprometer muito a utilização do material em aplicações que necessitem maiores resistências mecânicas. Nota-se que o valor de σ_f diminui significativamente a medida que se aumenta a proporção de espuma, embora a porosidade não aumente na mesma magnitude (Fig. 4). Isso se deve ao mais difícil controle da porosidade do material, resultando em poros maiores e, conseqüentemente, maiores defeitos críticos.

Por estas razões, recomenda-se o uso da proporção $V_{esp}/V_{susp} = 1$, onde a resistência a compressão diametral, aliada à elevada porosidade e diâmetros de poro na faixa desejada são as características mais adequadas.

Apesar dos materiais moldados por essa técnica

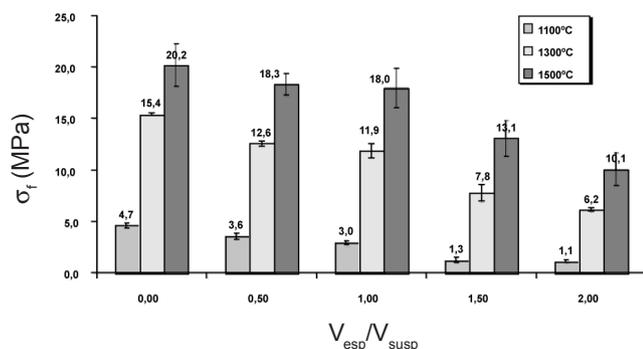


Figura 8: Variação da resistência mecânica das cerâmicas, devido à variação de espumas incorporada na suspensão.

[Figure 8: Mechanical strength as a function of the foam / ceramic suspension ratio, after firing at different temperatures.]

apresentarem características interessantes, deve-se avaliar a reprodutibilidade do processamento. Para isso, uma ferramenta que pode nos fornecer uma idéia muito boa sobre a reprodutibilidade é a estatística proposta por Weibull, determinada a partir dos valores da resistência mecânica. A Tabela I, mostra os resultados obtidos no estudo da estatística de Weibull [12].

Apesar dos materiais cerâmicos serem processados da mesma forma, a temperatura de queima pode modificar a estrutura do corpo e, portanto, o tamanho do maior defeito presente na estrutura.

Segundo Zanutto *et al* [13], os valores observados de parâmetros de Weibull (m) dependem fortemente do processamento cerâmico, inclusões e da qualidade de acabamento superficial. Tipicamente, os valores de m variam entre 3 e 15 ($3 < m < 15$). Desta forma, pode-se dizer que os valores obtidos podem ser considerados bons para queimas abaixo de 1300 °C, já que os produtos obtidos apresentam reprodutibilidades próximas à medida que se aumenta a temperatura de queima. Essa variação na reprodutibilidade pode estar associada à retração diferencial entre a fase contínua e a porosa, gerando microtrincamento no material e ao processo aleatório de

Tabela I – Valores do módulo de Weibull (m).

[Table I – Weibull's modulus for the produced ceramics.]

Temperatura (°C)	Resistência Mecânica (MPa)	Módulo de Weibull (m)
110	0,1 ± 0,01	35,8
1100	3,0 ± 0,21	15,4
1300	11,9 ± 0,81	16,0
1500	18,6 ± 1,91	9,9

coalescimento de poros durante a sinterização (processo ainda pouco presente em queimas inferiores a 1100 °C). Acima da temperatura de 1300 °C verificou-se uma queda no módulo de Weibull mas ainda com valores de

reprodutibilidade considerados aceitáveis ($m \approx 10$). Apesar de se obter materiais com boa reprodutibilidade, estudos adicionais devem ser realizados buscando melhorar as qualidades de processamento e, conseqüentemente, aumentar o valor de m para amostras queimadas em 1500 °C.

CONCLUSÕES

O processamento cerâmico proposto é simples, utilizando equipamentos de baixo custo e sem o uso de aditivos tóxicos. As propriedades obtidas mostram que essa nova rota de processamento é adequada, quando o objetivo é obter materiais com microestrutura homogênea, elevada porosidade submicroscópica e elevadas resistências mecânicas. A técnica de processamento apresentada neste trabalho representa um significativo avanço no desenvolvimento de materiais porosos e, por isso, possibilita a descoberta de novas aplicações para as cerâmicas processadas por essa nova técnica. A produção de peças com maiores dimensões tem sido um dos próximos desafios.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] F. S. Ortega, A. E. M. Paiva, J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* **49**, 241 (2003) 1.
- [2] L. H. Van Vlack, *Princípios de Ciência dos Materiais*, 1ª Ed., Edgard Blücher, S. Paulo (1970) 427.
- [3] R. P. S. Dutra, L. R. A., Pontes, *Cerâmica* **48**, 294 (2002) 223.
- [4] O. Lyckfeldt, J. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 2 (1998) 131.
- [5] V. R. Salvini, D. Rocha, F. A. O. Valenzuela, V. C. Pandolfelli, *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, S. Paulo (2003).
- [6] F. S. Ortega, P. A. S. Inostroza, V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* **46**, 300 (2000) 225.
- [7] F. A. Almeida, F. C. L. Melo, G. P. Thim, *Anais do VIII ENCITA*, S. José dos Campos (2002) 328.
- [8] J. L. Salager, J. M. Anderez, A. Forgiarini, *Cuaderno FIRP 263-A, Versión 1*, Mérida, Venezuela (2003) 8.
- [9] ABNT NBR 6220, “Material refratário – determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente e porosidade total” (1980) 1.
- [10] L. A. M. Scudeller, *Tese de Doutorado*, DEMA, UFSCar (1997).
- [11] ASTM C 496-90, “Standard test method for plitting tensile strength of cylindrical concrete specimens” (1990) 1.

- [12] A. L. A. Monteiro, Monografia de complementação de curso, DIE, Unesp (2001).
- [13] E. D. Zanotto, A. R. Migliore Jr., *Cerâmica* **37**, 247, (1991) 7.
- [14] M. M. M. Azevedo, Apostila de Físico-Química de Soluções de Polímeros e Surfactantes. IQ, Unicamp, (2000).
- [15] J. L. Salager, Cuaderno FIRP S300-A, Versión 1, Mérida, Venezuela, (1992) 4.
- [16] R. W. Phillips, *Materiais Dentários* (Cap. 6), 10ª Ed., Guanabara Koogan (1998) 67.
(*Rec. 16/06/2005, Ac.28/02/2006*)