

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Programa de Pós-graduação em Química**

Moldagem de alumina por injeção: estudo das interações entre os componentes e dos processos de remoção dos polímeros, parafina e surfactante em peças com diferentes geometrias

Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Florianópolis – Santa Catarina

2004

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Programa de Pós-graduação em Química**

Moldagem de alumina por injeção: estudo das interações entre os componentes e dos processos de remoção dos polímeros, parafina e surfactante em peças com diferentes geometrias

Tese de doutorado submetida ao curso de pós-graduação em química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Florianópolis – Santa Catarina

2004

Dedico o fruto destes anos de trabalho a quem
dedico também todos os meus dias:
Rosane – o amor da minha vida –

Agradecimentos

- ✓ Ao Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires por todos os ensinamentos ministrados nestes anos e pela amizade;
- ✓ Ao Prof. Valdir Soldi por mostrar que pode-se fazer pesquisa de ponta com honestidade e humildade;
- ✓ Aos Profs. Pinheiro e Bertolino pelas valiosas discussões;
- ✓ Ao Profs. Márcio Fredel e Paulo Wendhausen por me iniciarem em um novo campo: a moldagem depós por injeção;
- ✓ Ao Prof. B. A. Wolf (Mainz – Alemanha) pela oportunidade de trabalho e por mostrar como é fazer ciência do jeito “alemão”;
- ✓ Ao Prof. Dino Zanetti por mostrar que paixão e “loucura científica” são imprescindíveis;
- ✓ A admirável Marly Soldi por ser um pouco “mãe” de cada um de nós;
- ✓ À todos os meus amigos, em especial a Cristian, Jerusa, Vavá, Ângelo (Bird) e Sérgio pela paciência e pela força nos momentos difíceis;
- ✓ Aos Amigos do Polimat, desde Marcos Villetti, Antônio Carlos e Élcio Schumacher, passando por Pedro Barreto, Gilmene Bianco, Gean Salmória, Márcia Méier e Daniela Becker, chegando até Adriana Santana, Elô Berwig, Aline Furuyama, Cris Camilo, Betsy Kilian, Vanessa Schimdt, Patrícia Marques, Betina Giehl, Claudia Zaccaron e Susana Domenechi, pela amizade o companheirismo durante todos estes anos;
- ✓ A minha família (Zé, Inês, Mau, Vó Maria, Pedro, Odete, Aninha, Rauana, Gê, Jú, Thá, Tati, Fá, Vâ, Vani, João, etc.), por ser simplesmente normal;
- ✓ A todas as pessoas que participaram da minha vida (científica e pessoal) nestes anos de muito trabalho, aprendizado e felicidades;

A TODOS, MUITO OBRIGADO!

"Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas."

Nietzsche

"Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância."

Sócrates

Sumário

Siglas e Abreviaturas.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 Introdução	1
2 Objetivos	11
2.1 Objetivo geral.....	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Materiais.....	12
3.2 Preparação das amostras.....	14
3.2.1 Misturas binárias.....	14
3.2.2 Peças a verde.....	14
3.3 Calorimetria diferencial exploratória.....	16
3.4 Análise termogravimétrica.....	16
3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	17
3.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	17
3.7 Isotermas de adsorção/desorção.....	18
3.8 Cromatografia de exclusão por tamanho.....	18
3.9 Viscosimetria.....	19
3.10 Difratomia de raios-X.....	20
3.11 Remoção por solvente.....	21
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Caracterização dos materiais.....	23
4.1.1 Alumina.....	23
4.1.2 Componentes do ligante.....	25
4.2 Sistema AL/PP/PW/AE.....	31
4.2.1 Interação da mistura AL/AE.....	31
4.2.2 Interação da mistura PP/PW.....	35
4.2.3 Remoção por Solvente.....	41

4.2.4 Remoção térmica	53
4.3 Sistema AL/PVB/PEG/AE	56
4.3.1 Remoção por solvente	56
4.3.2 Remoção térmica	64
4.4 Sinterização.....	67
5 Conclusões	69
6 Referências	71

Índice de Tabelas

Tabela 1. Componentes utilizados nos sistemas em estudo.	12
Tabela 2. Composições dos sistemas.....	15
Tabela 3. Parâmetros de injeção utilizados.....	15
Tabela 4. Dimensões das peças injetadas.....	16
Tabela 5. Bandas de absorção na região do infravermelho, e respectivas atribuições ⁶⁴	27

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de moldagem por injeção.....	2
Figura 2. Esquema ilustrativo da compactação de pós com distribuições de partículas (a) monomodal e (b) bimodal.	5
Figura 3. Esquema ilustrativo do processo de moldagem de pós por injeção [PIM].	6
Figura 4. Esquema ilustrativo do recobrimento de partículas do pó pelo surfactante.	8
Figura 5. Esquema ilustrativo da estrutura de peças produzidas por PIM durante os processos de remoção do ligante e sinterização.	9
Figura 6. Fórmulas estruturais das unidades monoméricas dos materiais em estudo.	13
Figura 7. Esquema ilustrativo da montagem para remoção do ligante por solvente.	21
Figura 8. Esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados para análise de produtos gasosos.....	22
Figura 9. Curva de distribuição de tamanho de partícula para a Alumina.	23
Figura 10. Micrografias de MEV da alumina em pó com magnificação de (a) 3000x e (b) 25000x, e (c) análise de energia dispersiva.....	24
Figura 11. Espectros de absorção no infravermelho dos componentes dos ligantes.	26
Figura 12. Curvas de DSC dos componentes dos ligantes	28
Figura 13. Curva de distribuição de massa molar do PVB.....	29
Figura 14. Curva de distribuição de massa molar da PW.....	29
Figura 15. Curvas viscosimétricas para (a) PEG e (b) PW.....	30
Figura 16. Isotermas de adsorção/desorção para (a) alumina pura e (b) alumina tratada com ácido esteárico.	32
Figura 17. Espectros de infravermelho de misturas AL/AE, com as porcentagens em massa de ácido adicionadas indicadas no interior da figura.....	33

Figura 18. Gráfico da razão das áreas A_1/A_2 para misturas AL/AE em função da quantidade de AE.	34
Figura 19. Esquema ilustrativo das possíveis interações entre AL e AE: (a) ligações de hidrogênio e (b) ligações covalentes (via reação de esterificação).....	35
Figura 20. (a) Curvas de análise termogravimétrica e (b) as respectivas primeiras derivadas [DTG], para misturas PP/PW	36
Figura 21. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de misturas PP/PW.	37
Figura 22. Temperaturas dos picos relativos à fusão dos componentes nas misturas PP/PW, em função da quantidade de PP.....	37
Figura 23. Curvas de calorimetria diferencial de varredura para a mistura PP/PW (50/50):.....	39
Figura 24. Difratoograma de raios-X de misturas PP/PW.	40
Figura 25. Micrografias de MEV de misturas PP/PW nas proporções (m/m) de (a) 70/30, (b) 50/50 e (c) 30/70.....	41
Figura 26. Massas relativas de peças, produzidas com o sistema AL/PP/PW/AE em diferentes razões A_s/V , em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C.	42
Figura 27. Curvas de análise termogravimétrica de peças injetadas, em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C. Primeiro [I] e segundo [II] estágios de decomposição.....	43
Figura 28. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C e forma da peça	44
Figura 29. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano a diferentes temperaturas ($A_s/V=1,07$).....	44
Figura 30. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano a diferentes temperaturas ($A_s/V=0,84$).....	45
Figura 31. Curvas de distribuição de tamanhos de poros para peças com diferentes geometrias em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C.....	46

Figura 32. Porosidade volumétrica total de peças com diferentes geometrias em função do tempo de imersão em hexano a diferente temperaturas.....	47
Figura 33. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de fraturas de peças com $A_s/V=1,38$ (regiões próximas ao centro e à superfície) em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C.	49
Figura 34. Gráfico de $\ln B$ em função do inverso da temperatura para peças com diferentes geometrias.....	51
Figura 35. Gráficos tridimensionais da fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano e da forma da peça, a diferentes temperaturas. As superfícies mostradas nos gráficos foram calculadas utilizando-se a Equação 7.....	52
Figura 36. Espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados durante a decomposição térmica do PP (em peças com A_s/V de 1,38) em função do tempo em forno a 450°C.....	54
Figura 37. Quantidade de gases produzidos [C_1] pelas decomposições térmicas do PP, puro e nas peças, em função do tempo de permanência no forno a 450 °C.	55
Figura 38. Massas relativas de peças, produzidas com o sistema AL/PVB/PEG/AE em diferentes geometrias, em função do tempo de imersão em água a diferentes temperaturas.....	57
Figura 39. (a) Curvas de análise termogravimétrica de peças injetadas e (b) primeiras derivadas [DTG], em função do tempo de imersão em água a 60 °C.....	58
Figura 40. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em água para:.....	59
Figura 41. (a) Curvas de distribuição de tamanho de poros e (b) porosidade volumétrica total em função do tempo de imersão em água a 60 °C.....	61
Figura 42. Gráfico de $\ln B$ em função do inverso da temperatura para peças com diferentes geometrias.....	62
Figura 43. Gráficos tridimensionais da fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em água e da forma da peça, a diferentes	

temperaturas. As superfícies mostradas nos gráficos foram calculadas utilizando-se a Equação 7.....	64
Figura 44. Espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados na decomposição térmica do PVB (em peças com A_s/V de 1,38) em função do tempo de permanência no forno a 400°C.	65
Figura 45. Quantidade de gases produzidos [C_2] pelas decomposições térmicas do PVB, puro e nas peças, em função do tempo de permanência no forno a 400 °C.	66
Figura 46. Fotografia das peças de alumina sinterizadas, produzidas por moldagem de pós por injeção a partir dos sistemas em estudo.....	68

Siglas e Abreviaturas

η	Viscosidade
η^*	Viscosidade do solvente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
AE	Ácido esteárico
AL	Alumina
A_s/V	Razão da área superficial pelo volume
C_1	Quantidade de gases produzidos na decomposição térmica do PP
C_2	Quantidade de gases produzidos na decomposição térmica do PVB
CIM	Moldagem de pós cerâmicos por injeção
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTG	Derivada primeira das curvas de análise termogravimétrica
D_v (d)	Freqüência volumétrica de poros
EDS	Análise de energia dispersiva
EVA	Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HA	Hidróxiapatita
IM	Moldagem por injeção
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIM	Moldagem de pós metálicos por injeção
p/p_0	Pressão relativa
PE	Polietileno
PEG	Poli(etileno glicol)
PIM	Moldagem de pós por injeção
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSD	Distribuição de tamanho de poros
PVB	Poli(butiral de vinila) ou poli(butiral vinílico)

PW	Parafina
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
V_{N_2}	Volume de nitrogênio adsorvido

RESUMO

Atualmente, a moldagem de pós por injeção tem se tornado um processo de transformação altamente atrativo, por aliar as propriedades inerentes aos materiais metálicos e cerâmicos à versatilidade da moldagem por injeção. Neste processo, o material na forma de pó é misturado ao veículo orgânico (ligante), o qual possibilita a moldagem por injeção da mistura. Numa etapa posterior, o veículo orgânico é removido, por ação de solventes e/ou termicamente e, subseqüentemente, a peça é sinterizada em sua forma final. Neste trabalho, avaliou-se a utilização de componentes poliméricos e surfactante na fabricação de peças de alumina por moldagem de pós por injeção, sendo as propriedades micro e macroscópicas caracterizadas. Foram utilizados dois sistemas de ligantes, compostos por polipropileno [PP] e parafina [PW] e por poli(butiral de vinila) [PVB] e poli(etileno glicol) [PEG], utilizando-se ácido esteárico [AE] como surfactante. Foram observadas interações entre a alumina e AE, provavelmente por meio de ligações de hidrogênio. As misturas de PP e PW apresentaram um certo grau de miscibilidade, provocando uma mudança na estrutura cristalina do PP. O processo de remoção por solvente mostrou-se efetivo para ambos os sistemas, onde a forma da peça (quantificada pela razão da área superficial pelo volume) induziu diferentes cinéticas de remoção, devido a diferentes áreas de contato entre os solventes e a peças. A temperatura do solvente produziu diferentes velocidades de remoção, devido a mudanças no parâmetro de solubilidade e difusividade dos componentes solúveis. Um modelo matemático foi proposto para o processo de remoção por solvente, apresentando boa correlação com os valores obtidos experimentalmente. O processo subseqüente de remoção térmica foi facilitado pela porosidade formada na solubilização, resultando em peças livres de defeitos. As decomposições do PP e do PVB produziram hidrocarbonetos alifáticos, compostos com insaturações, e aldeídos. A sinterização mostrou que as peças de alumina não possuíam defeitos grosseiros, sugerindo que o amplo conhecimento das etapas do processo pode tornar a moldagem de pós por injeção mais interessante economicamente.

ABSTRACT

In the recent years, powder injection molding has become a highly attractive process of transformation, for combining the inherent properties of metallic and ceramic materials to the versatility of molding injection. In this process, the powder is mixed to an organic vehicle (binder), which makes injection molding possible. In a posterior stage, the organic vehicle is removed by solvent and/or thermal debinding and, subsequently, the part is sintered in its final desired form. In this work, the use of polymers and surfactant was evaluated, in the injection molding of alumina parts, where micro and macroscopic properties were characterized. Two binders systems were used, composed by polypropylene [PP] and paraffin [PW] and by poli(vinyl butiral) [PVB] and poli(ethylene glycol) [PEG], using stearic acid [SA] as surfactant. Interactions between alumina and AE were observed, probably by means of hydrogen bonds. The mixtures of PP and PW presented a certain degree of miscibility, provoking changes in the PP crystalline structure. The solvent debind process was found to be effective for both binder systems, through the complete removal of the soluble components. The parts form (quantified by superficial area to volume ratio) induced different removal kinetics, due to different contact areas between solvent and the parts. Solvent temperature induced different speeds of binder removal, due to changes in the solubility parameter and difusivity of the soluble components. A mathematical model was developed for the solvent debind process, showing good correlation with the experimental values. The subsequent process, thermal debinding, was facilitated by the porosity formed in the solubilization stage, resulting in parts without defects. The PP and PVB decompositions produced alifatic hydrocarbons, unsaturated compounds and aldehydes. The sintering process showed that no defect was generated during alumina-parts production, suggesting that the powder injection molding can become more economically interesting by the understanding of process stages.

1 Introdução

O avanço tecnológico em ciência dos materiais geralmente está relacionado ao desenvolvimento de artefatos que até então não existiam, ao processo de fabricação destes novos artefatos, à utilização de materiais conhecidos em aplicações ainda inusitadas e ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas. A Moldagem por Injeção [IM] se enquadra em todas estas frentes de desenvolvimento, sendo um processo de transformação largamente utilizado. Até tempos recentes, a IM era utilizada exclusivamente na transformação de polímeros termoplásticos, que fundem quando aquecidos e solidificando-se após o resfriamento. Por definição, na moldagem por injeção um fluido é injetado sob pressão em um molde com a forma final do artefato. O material injetado se solidifica e a peça é então ejetada do molde. Um esquema ilustrativo deste processo é apresentado na Figura 1. Inicialmente, o material granulado é carregado pela rotação da rosca para o interior do cilindro de injeção, com um perfil crescente de temperaturas, aquecido por um conjunto de resistências (Figura 1a). À medida que é carregado, o material funde pela ação da temperatura, preenchendo todo o cilindro (Figura 1b). No próximo passo, a rosca avança, forçando o material fundido a escoar para o interior da cavidade do molde, preenchendo-a (Figura 1c). Com o resfriamento, o material se solidifica, possibilitando a ejeção da peça final, após a abertura do molde (Figura 1d).

Além da IM continuar sendo utilizada para transformação de polímeros termoplásticos, o princípio também está sendo aplicado na produção de utensílios de polímeros termofixos e alumínio.

Durante o processo de inovação tecnológica muitas vezes os pesquisadores se deparam com dificuldades de ordem prática, onde a obtenção de peças complexas com propriedades muito específicas se faz imprescindível, por exemplo, peças com altos valores de condutividade térmica e baixos coeficientes de dilatação térmica, alta resistência química ou permeabilidade magnética diferenciada, entre outras.¹⁻⁴

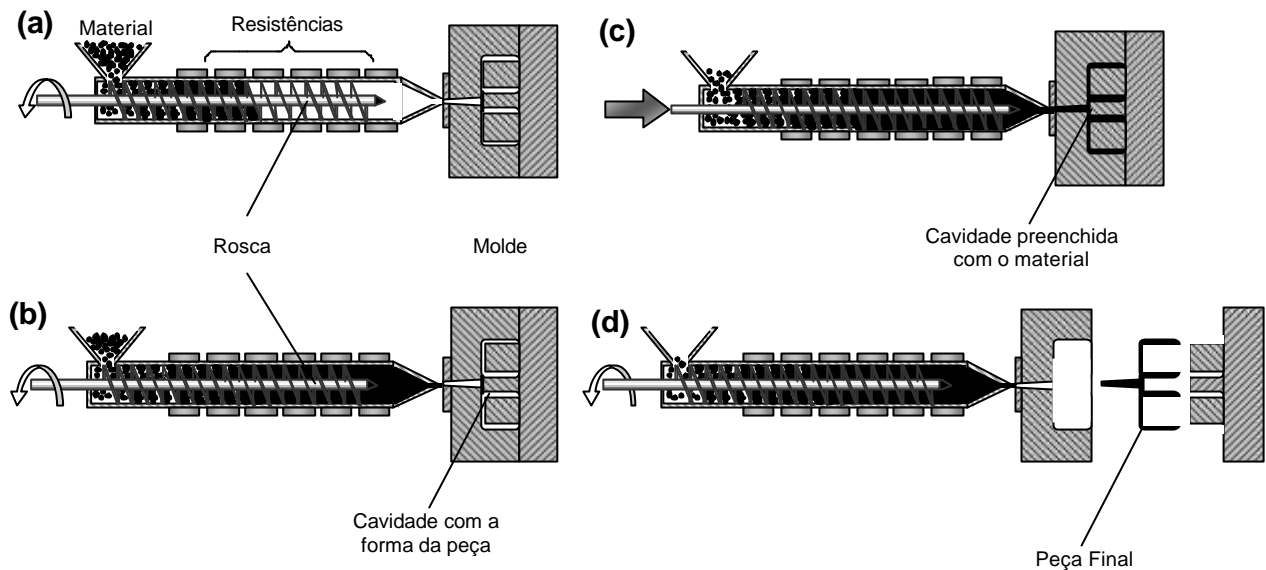


Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de moldagem por injeção

Muitos materiais vêm sendo desenvolvidos para suprir tais solicitações, como supercondutores, ligas metálicas especiais, metais amorfos ou mesmo novas blendas poliméricas. Por outro lado, os processos de transformação parecem evoluir mais lentamente. Para preencher esta lacuna a moldagem por injeção começou a ser utilizada também para transformação de materiais metálicos e cerâmicos, como por exemplo, aço inox (316L), ferro carbonila, carbetos (SiC, WC), nitretos (AlN, Si₃N₄), ligas magnéticas (Sr-ferrita, Mn-Zn-ferrita), cerâmicas oxidas (Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂, BeO), vitro-cerâmicas, cerâmicas biocompatíveis (hidróxiapatita [HA] – Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) e supercondutores (YBa₂Cu₃O₇).

A utilização destes materiais pode ser ilustrada em trabalhos de Fredel e colaboradores^{5, 6}, onde os autores utilizaram ferro com 2% de níquel para a produção de peças injetadas. Por outro lado, Cihlar, Trunec e colaboradores⁷⁻¹⁰ processaram vários materiais através da moldagem por injeção, como hidróxiapatita, céria (CeO₂) e alumina, mostrando a versatilidade deste processo de transformação. Millán, Moreno e Nieto^{11, 12} têm desenvolvido sistemas para

moldagem de nitreto de silício utilizando agarose como componente auxiliar durante o processo. Outro exemplo é a utilização de ligas com propriedades magnéticas diferenciadas em trabalhos de Lee e colaboradores⁴, onde a liga Sr-ferrita foi moldada por injeção.

A primeira exigência da utilização da moldagem por injeção na transformação desses materiais é que os mesmos se encontrem na forma de pó, denotando-se esse processo por *moldagem de pós por injeção* [PIM].

Por aliar a versatilidade e produtividade da moldagem por injeção às propriedades inerentes dos materiais metálicos e cerâmicos, a moldagem de pós por injeção tem se tornado um mercado altamente promissor. Segundo Bernard Willians¹³, o mercado global da PIM movimentou cerca de 700 milhões de dólares em 2000, e se o crescimento atual for mantido, essa movimentação pode chegar facilmente a 2 bilhões de dólares em 2008.

Um reflexo deste crescimento pode ser percebido pelo aumento anual do número de aplicações de artefatos produzidos por PIM, devido a inerente versatilidade deste processo de transformação, como por exemplo, a fabricação de implantes ósseos, “*brackets*” ortodônticos, instrumentos musicais, armas de fogo, magnetos para controle de “*drives*” de disco rígido em computadores ou peças para transmissão e rotores de turbocompressores em automóveis. Assim, a quantidade de patentes submetidas e registradas também apresentou um grande crescimento na última década¹⁴⁻²⁶. Além disto, esta técnica tem se mostrado economicamente competitiva na produção de peças metálicas e cerâmicas quando comparada a técnicas convencionais de transformação destes materiais, como a usinagem, a metalurgia do pó, a colagem de barbotina e a compactação isostática.

Apesar disto, a fabricação de peças metálicas a partir do pó, ainda hoje é predominantemente feita através da metalurgia do pó convencional. Entretanto, a moldagem de pós metálicos por injeção [MIM] vem ganhando espaço, principalmente quando a peça a ser produzida possuir forma complexa, dimensões reduzidas e tolerância dimensional flexível.^{27,28} Ou seja, quanto maior

a quantidade de peças maior a viabilidade econômica do processo, uma vez que o custo de produção diminui em função da quantidade produzida.

No caso da moldagem de pós cerâmicos por injeção [CIM], este processo, muitas vezes, é a melhor alternativa, competindo com a compactação isostática, a laminação e o processo de colagem de barbotina, pois o pó cerâmico é difícil de ser manuseado e moldado na forma desejada, devido à fraca coesividade entre suas partículas e sua baixa plasticidade. Outra vantagem é a possibilidade de obtenção de peças com geometrias tão complexas que até então eram praticamente impossíveis de serem fabricadas, sendo ainda, em muitos casos, dispensável etapas posteriores de acabamento.

Vários materiais auxiliares são necessários para o processamento do pó através da PIM, como polímeros, plastificantes, dispersantes e solventes, com o objetivo de se aumentar a processabilidade e a moldabilidade da mistura, sendo conhecido este conjunto de materiais como ligante ou veículo orgânico.

A escolha de uma boa mistura para a moldagem por injeção começa na escolha do pó a ser utilizado. Muitas vezes na PIM, o pó precisa ser preparado, ou seja, o material (metálico ou cerâmico) precisa ser moído e peneirado, a fim de se obter uma distribuição de tamanhos de partícula adequada, pois esta característica tem direta influência na processabilidade, na dispersão do pó na mistura, na remoção dos componentes auxiliares e, sobretudo, na sinterização. De um modo geral, as partículas dos materiais utilizados em PIM devem ter tamanhos médios entre 0,5 e 20 μm , pois partículas maiores podem induzir a formação de peças com valores de densidade final abaixo do esperado, após a sinterização. Outra maneira de se induzir densidades mais próximas aos valores teóricos (dos materiais metálicos ou cerâmicos) consiste na utilização de pós com distribuição de tamanhos de partículas multimodais (Figura 2), onde as populações de partículas menores preenchem as cavidades deixadas pelas partículas maiores.²⁹

³⁰ Entretanto, distribuições de tamanhos de partículas muito amplas podem influir negativamente sobre a processabilidade da mistura.³¹

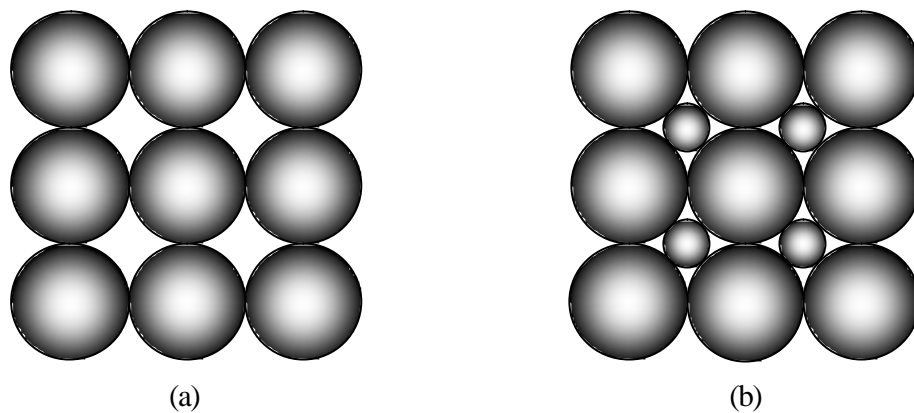


Figura 2. Esquema ilustrativo da compactação de pós com distribuições de partículas (a) monomodal e (b) bimodal.

Após a escolha do pó, a primeira etapa propriamente dita do processo de moldagem de pós por injeção é a mistura dos componentes: o pó e os componentes do veículo orgânico são colocados em um misturador, aquecidos a uma temperatura adequada e misturados mecanicamente, como ilustrado na Figura 3. Quando se atinge a homogeneidade adequada, o material é então resfriado, obtendo-se uma massa irregular. Subseqüentemente, a mistura é granulada no próprio misturador ou em uma extrusora convencional, obtendo-se grânulos com tamanhos entre 1 e 5 mm. Este material granulado (*"feedstock"*) é então injetado em uma injetora convencional, dentro de um molde resfriado com a forma final da peça. Os materiais orgânicos se solidificam dentro da cavidade do molde e a peça é então removida. Após a injeção, a peça obtida passa por processos onde o ligante é removido, sem causar danos à peça. Por fim, esta peça, constituída nesta etapa apenas pelo pó, é então sinterizada, obtendo-se o artefato com a forma final desejada.

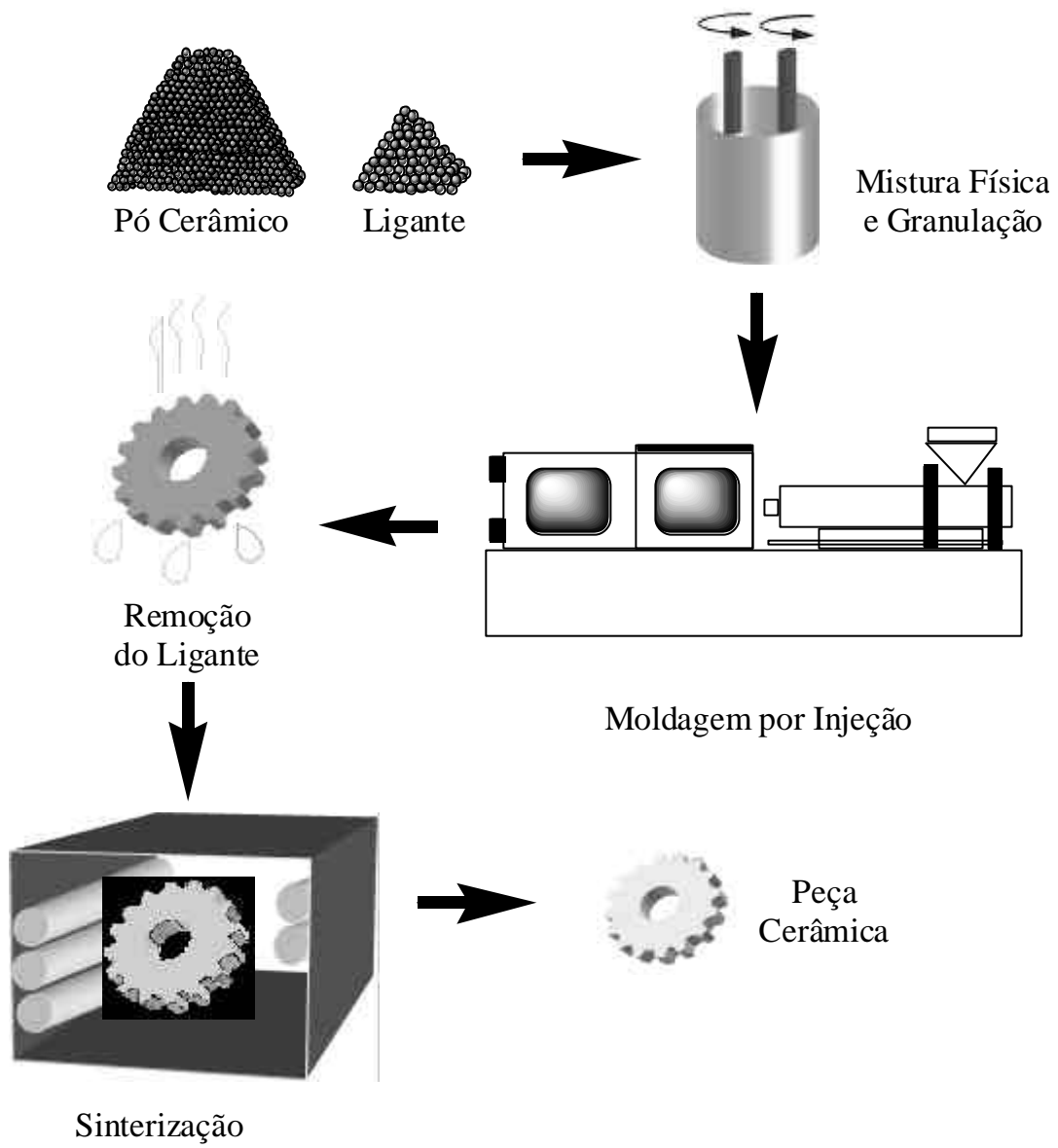


Figura 3. Esquema ilustrativo do processo de moldagem de pós por injeção [PIM].

Como o ligante tem um caráter transiente na PIM (precisa ser removido antes da sinterização), e estando presente na maioria das etapas, os componentes do mesmo precisam ter algumas características específicas. Normalmente, os ligantes são constituídos principalmente por polímeros, parafinas, ceras, óleos e ácidos orgânicos de cadeia longa.

Essa mistura de materiais têm por objetivos facilitar o fluxo do pó até o interior do molde e manter a forma da peça a verde^a após o resfriamento, possibilitando, numa etapa posterior, a sinterização do pó na forma desejada. Mais especificamente, os ligantes devem imprimir à mistura o comportamento viscoelástico ideal para a moldagem por injeção, provocar uma dispersão isotrópica do pó, proporcionar resistência mecânica à peça a verde para que esta possa ser manipulada após a injeção, e ser removido facilmente, sem produzir resíduos no interior da peça sinterizada ou danificá-la.

Como dificilmente um único componente pode conferir à mistura todas estas características, uma combinação de materiais quase sempre é requerida. Os materiais mais comumente utilizados na composição de um ligante de PIM são polímeros convencionais, como polipropileno [PP], polietileno [PE], poliestireno [PS], poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] [EVA], poli(metacrilato de metila) [PMMA], entre outros. Estes polímeros geralmente são combinados a componentes como ceras de carnaúba e de abelha, parafina ou poli(etileno glicol) [PEG] que conferem a mistura uma viscosidade adequada. Outra classe de componentes muito utilizados são os surfactantes, como ácidos carboxílicos de cadeias longas (ácidos esteárico e palmítico, por exemplo) e seus respectivos ésteres (estearatos de zinco ou de lítio), ftalatos, óleos (de peixe ou de linho) ou poli(acrilatos de amônio).¹ Os surfactantes têm por objetivo a modificação da superfície de contato entre o pó e os demais componentes do ligante, favorecendo uma melhor dispersão do pó na matriz polimérica do ligante, conforme ilustrado pela Figura 4.

^a O termo “a verde” é utilizado para descrever as peças injetadas onde o ligante ainda não foi removido.

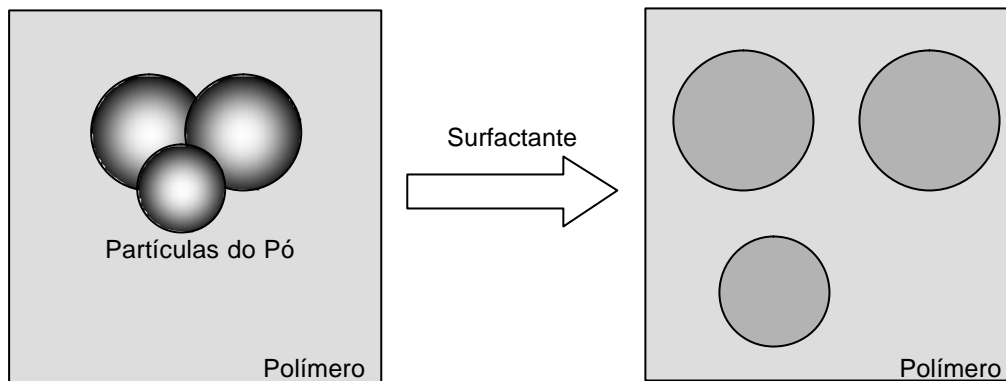


Figura 4. Esquema ilustrativo do recobrimento de partículas do pó pelo surfactante.

Atualmente vários ligantes vêm sendo desenvolvidos com diversos objetivos. Na sua grande maioria, a escolha dos componentes de um ligante é baseada principalmente na processabilidade da mistura, qualificada pelo comportamento reológico que o sistema apresenta na temperatura de processamento. Esta tendência pode ser observada em trabalhos de Supati³², Resende³³, Li³⁴, Yang³⁵, Huang³⁶ e Zhu³⁷, e seus colaboradores. Paralelamente, uma nova tendência começa a aparecer, onde a escolha dos componentes do ligante e do processo de remoção é feita com base em aspectos ambientais, uma vez que praticamente todas as agressões ao meio ambiente estão relacionadas aos componentes utilizados nos ligantes. Vários trabalhos³⁸⁻⁴¹ vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de se criar alternativas biocompatíveis, que minimizem esta agressão ao meio ambiente causada pela PIM. Porém, poucos dados que estão disponíveis na literatura são aplicados na caracterização físico-química e no entendimento do “ciclo de vida” dos ligantes no processo.

Em se tratando da remoção do ligante, diversas estratégias vêm sendo desenvolvidas como, por exemplo, a remoção térmica, onde o ligante é degradado termicamente (em um forno convencional ou um reator de plasma) até sua total decomposição, ou a solubilização (conhecida também como remoção química ou remoção por solvente) onde a peça injetada é imersa em um solvente que solubiliza parte do ligante (geralmente os componentes de baixa massa molar), ou

a remoção por ação capilar, onde a peça é coberta com um pó fino e aquecida, ou ainda a remoção por vapor catalítico, que causa a erosão do ligante.⁴¹⁻⁵⁶ Geralmente estes processos são associados, de forma a se diminuir o tempo necessário à remoção do ligante sem provocar defeitos na peça, diminuindo desta maneira o custo de produção neste processo de transformação.

Os ligantes mais vantajosos parecem ser os que combinam componentes solúveis, polímeros estruturais e surfactantes. O componente solúvel atua inicialmente no ajuste da viscosidade da mistura e o surfactante na dispersão do pó. Numa etapa seguinte, estes componentes são removidos por solubilização, deixando espaços vazios no interior da peça, como ilustrado na Figura 5. Por sua vez, estes espaços vazios são importantes na etapa subsequente do processo, a decomposição térmica do polímero estrutural, pois os gases produzidos no interior da peça podem facilmente atingir a superfície. Esta seqüência de remoção mostra-se muito eficiente na redução do tempo total do processo, além de preservar a integridade estrutural das peças, como pode ser constatado em trabalhos desenvolvidos por vários grupos de pesquisa^{37, 57-60}.

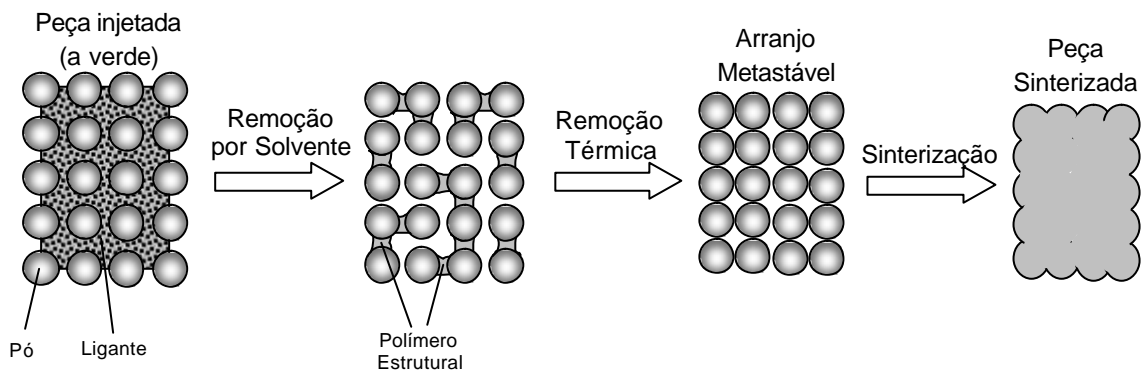


Figura 5. Esquema ilustrativo da estrutura de peças produzidas por PIM durante os processos de remoção do ligante e sinterização.

No entanto, as propriedades de misturas processadas por PIM ainda não podem ser previstas satisfatoriamente, necessitando de ajustes empíricos para sua correta aplicação. Isto se deve principalmente ao insuficiente conhecimento das interações entre os componentes das misturas durante o processo, o que justifica a realização do presente trabalho.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de polipropileno, parafina, poli(butiral de vinila) e poli(etileno glicol) como componentes poliméricos e ácido esteárico como surfactante na fabricação de peças de alumina por moldagem de pós por injeção [PIM], caracterizando as propriedades micro e macroscópicas.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar as interações entre os componentes de misturas binárias de alumina/ácido esteárico, polipropileno/parafina e poli (butiral de vinila)/ poli(etileno glicol);
- Avaliar a influência da temperatura no processo de remoção do veículo orgânico por solvente;
- Caracterizar a porosidade das peças em função do tempo de remoção por solvente;
- Propor um modelo matemático que seja consistente com a variação da massa no processo de remoção por solvente;
- Identificar os principais produtos de decomposição liberados durante a remoção térmica do polímero estrutural;
- Avaliar a influência da forma da peça injetada no processo de remoção do veículo orgânico;

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho, o termo “sistema” será utilizado para descrever as formulações completas, compostas pelo pó utilizado e pelo ligante. O termo “mistura” será utilizado para indicar formulações binárias que possibilitem a avaliação da interação entre dois componentes específicos.

3.1 Materiais

Para preparação dos sistemas e misturas utilizou-se alumina em pó [AL] (Al_2O_3 – Alcoa/A1000), com diâmetro médio de $0,5 \mu\text{m}$, segundo o fabricante. O polipropileno [PP], homopolímero semicristalino, com temperatura de fusão [T_m] em $170 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de transição vítrea [T_g] em $-21 \text{ }^\circ\text{C}$, fornecido pela OPP Petroquímica S.A. (H503), foi utilizado como polímero estrutural no ligante do sistema 1, conforme relacionado na Tabela 1. O PP foi utilizado como componente estrutural por ser inerte quimicamente, facilmente processável, decompor termicamente sem produção de resíduos sólidos e possuir custo relativamente baixo. Como componente solúvel utilizou-se a parafina [PW] (Gewax/145P), com T_m na faixa de $52\text{--}64 \text{ }^\circ\text{C}$, por apresentar baixa viscosidade no estado fundido e solubilidade em hexano a temperaturas baixas ($20\text{--}60^\circ\text{C}$), que foi utilizado na etapa de remoção por solvente.

Tabela 1. Componentes utilizados nos sistemas em estudo.

Componente	Sistema 1	Sistema 2
Alumina [AL]	Pó	Pó
Polipropileno [PP]	Polímero estrutural	--
Parafina [PW]	Componente solúvel	--
Poli(butiral de vinila) [PVB]	--	Polímero estrutural
Poli(etileno glicol) [PEG]	--	Componente solúvel
Ácido Esteárico [AE]	Surfactante	Surfactante

Como alternativa para utilização de água como solvente, escolheu-se um sistema (sistema 2) onde o componente solúvel utilizado foi o poli(etileno glicol) [PEG] (Fluka/PEG6000) com T_m em torno de 60°C e massa molar de aproximadamente $6,0 \text{ kg mol}^{-1}$. Como componente estrutural foi utilizado o poli(butiral de vinila) [PVB], polímero amorfo com T_g na faixa de $62 - 72^\circ\text{C}$, massa molar de $50-80 \text{ kg mol}^{-1}$ e quantidades residuais de poli(álcool vinílico) e poli(acetato de vinila) inferiores a 11 e 1,5% respectivamente, segundo o fabricante.

Em ambos os sistemas, o ácido esteárico [AE] ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ – Sortex) com T_m de $65-67^\circ\text{C}$, foi utilizado como surfactante e lubrificante externo, promovendo a dispersão do pó utilizado, além de diminuir o atrito entre os materiais dos sistemas e as partes metálicas dos equipamentos, durante o processamento. Os solventes utilizados, hexano (Aldrich) e água, foram destilados antes do uso. Todos os demais componentes foram utilizados sem purificação prévia, sendo mantidos em estufa a vácuo à 50°C por 24 horas antes do uso. As unidades monoméricas e fórmulas estruturais dos materiais em estudo são apresentadas na Figura 6.

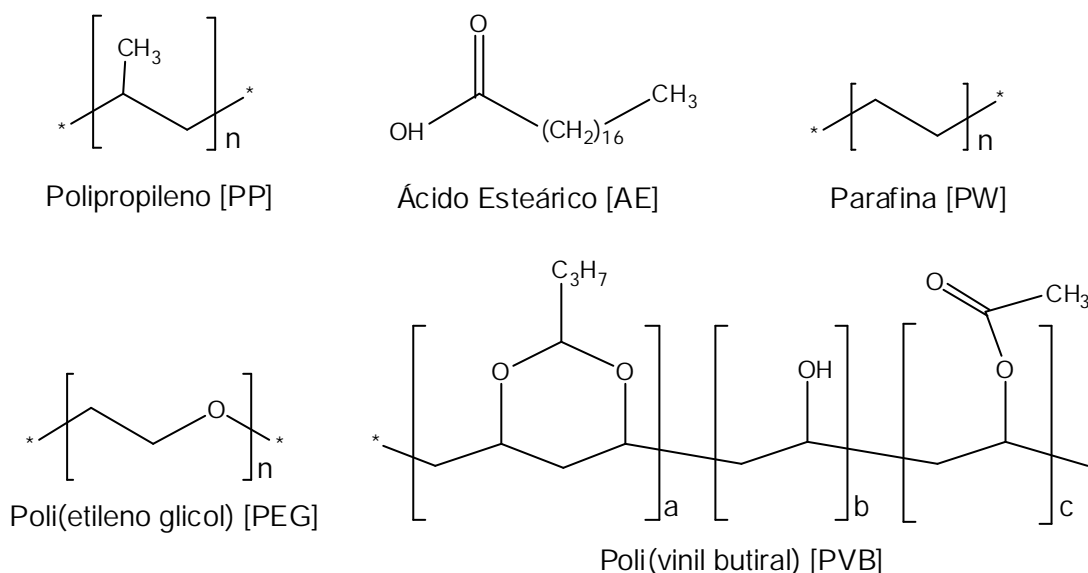


Figura 6. Fórmulas estruturais das unidades monoméricas dos materiais em estudo.

3.2 Preparação das amostras

3.2.1 Misturas binárias

Foram preparadas misturas binárias dos componentes de cada sistema, sendo estudadas as interações das misturas AL/AE e PP/PW, por serem significativas no entendimento do processo de remoção do ligante.

A alumina e o AE foram misturados a 150 °C e 90 rpm por 10 minutos, com proporções de AE variando de 0,1 a 4,8% em massa. Em seguida estas misturas AL/AE (ca. 2 g) foram filtradas utilizando-se filtros de teflon (0,25 µm), sendo lavadas com aproximadamente 100 mL de hexano e secas em estufa a vácuo por 12 horas. As misturas físicas de PP/PW (ca. 4 g) foram preparadas a 180 e 120 °C, respectivamente, a 90 rpm por 10 minutos, e em seguida resfriadas a temperatura ambiente. As proporções nas misturas PP/PW foram 70/30, 50/50, 30/70.

3.2.2 Peças a verde

Primeiramente, misturouse PP/PW/AE em um misturador do tipo “*sigma-blade*” (Haake/3000p Rheomix) a 180 °C e 90 rpm, obtendo-se uma mistura homogênea. Em seguida, adicionou-se então a alumina, de maneira que a carga sólida fosse de 50 a 60 % em volume, num tempo total de mistura de 30 min. Procedimento análogo foi utilizado para a preparação do sistema PVB/PEG. As composições dos sistemas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Composições dos sistemas.

Componente	Sistema 1		Sistema 2	
	% em massa	% em volume	% em massa	% em volume
Alumina [AL]	87	60	80	54
Polipropileno [PP]	6	19	--	--
Parafina [PW]	6	19	--	--
Poli(butiral de vinila) [PVB]	--	--	6	14
Poli(etileno glicol) [PEG]	--	--	13	30
Ácido Esteárico [AE]	1	2	1	2

Subseqüentemente, foram produzidas barras com dimensões de 100x30x5 mm, utilizando-se ambos sistemas, em uma injetora marca Arburg modelo 320S/500, com os parâmetros de injeção indicados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de injeção utilizados.

Parâmetro	Sistema 1	Sistema 2
Velocidade de Injeção	50 mm s ⁻¹	130 mm s ⁻¹
Pressão de Injeção	36 MPa	60 MPa
Pressão de Recalque	20 MPa	25 MPa
Perfil de Temperatura	140-150-160-170-175 °C	90-100-110-115-120 °C
Temperatura do Molde	25 °C	25 °C
Tempo de Resfriamento	30 s	40 s

A partir destas barras, peças a verde com diferentes razões de área superficial/volume [A_s/V] foram cortadas com um disco de diamante (Isomet 650/South Bay Technology Inc.), com dimensões especificadas na Tabela 4. Neste trabalho, a unidade da razão A_s/V será omitida.

Tabela 4. Dimensões das peças injetadas.

Dimensões (mm)	Área Superficial (mm ²)	Volume (mm ³)	A _s /V (mm ⁻¹)
1,8 x 12,3 x 18,0	551,9	398,5	1,38
3,7 x 5,5 x 12,0	261,5	244,2	1,07
3,7 x 9,0 x 25,0	701,6	832,5	0,84

3.3 Calorimetria diferencial exploratória

Na calorimetria diferencial exploratória (ou de varredura) [DSC] são determinadas transições térmicas, como fusão, transição vítrea ou gelificação. Quando componentes de uma mistura apresentam interação molecular, podem ocorrer mudanças nas propriedades térmicas.

Os experimentos foram realizados num equipamento Shimadzu DSC-50, com nitrogênio como gás de purga. Para minimizar os efeitos da história térmica dos componentes, as amostras foram aquecidas com taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ até 200 °C, sendo mantidas nesta temperatura por 5 minutos e sendo efetuado um choque térmico em nitrogênio líquido. A seguir foram realizadas corridas com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 230 °C.

3.4 Análise termogravimétrica

Na análise termogravimétrica [TGA], as massas de pequenas quantidades de amostra dos sistemas ou misturas (ca.15 mg) foram monitoradas em um equipamento Shimadzu TGA-50 durante aquecimentos controlados com taxas de 10 °C min⁻¹ ou em isotermas, com nitrogênio como gás de purga. As corridas foram feitas da temperatura ambiente até 700 °C.

3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Na análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier [FTIR], um feixe de luz, com comprimentos de onda de 2,5 – 15 μm , incide sobre a amostra. Esta energia é absorvida e convertida à energia de vibração molecular pelas moléculas que compõe a amostra. Como essas absorções ocorrem em comprimentos de onda específicos na região de infravermelho, dependentes da massa específica dos átomos, das forças das ligações que os unem e da geometria da molécula, a estrutura da molécula e possíveis interações podem ser avaliadas.

Amostras dos sistemas e misturas foram analisadas em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer PC-16 com transformada de Fourier, formando-se filmes delgados sobre placas de silício ou preparando-se pastilhas de KBr. As análises foram realizadas a temperatura ambiente com resolução de 4 cm^{-1} e serviram tanto para a caracterização dos materiais em estudo como para a determinação de possíveis interações entre os mesmos.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura [MEV], os elétrons provenientes da fonte se chocam com a amostra, sendo “refletidos” e detectados, formando assim a imagem topográfica da superfície do espécime observado.

As amostras, criogenicamente fraturadas e recobertas com uma fina camada de ouro em um metalizador (ISI – D2 Diode Sputtering System), foram observadas em um microscópio Phillips XL-30, com filamento de tungstênio como fonte eletrônica e micro-análise de EDS.

3.7 Isotermas de adsorção/dessorção

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras foram coletadas em um equipamento Quantochrome Autosorb, após purga com hélio a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. Tendo como base estas isotermas de adsorção/dessorção, foram determinados o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de poros [PSD]. O volume total dos poros é derivado da quantidade adsorvida de vapor a uma pressão relativa próxima da unidade, assumindo que os poros estão preenchidos com adsorvato líquido. O volume de vapor adsorvido, V_{ads} , pode ser convertido em volume de líquido contidos nos poros, V_{liq} , através da Equação 1.

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo assim, o raio médio dos poros, r_p , pode ser calculado através da Equação 2, onde S é a área superficial BET.

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (\text{Equação 2})$$

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a determinação da PSD, sendo utilizado neste trabalho o método proposto por Barrett e colaboradores⁶¹ (conhecido como método BJH) por se adequar melhor à faixa de tamanho de poros encontrados (10 a 2000 Å).

3.8 Cromatografia de exclusão por tamanho

Na cromatografia de exclusão por tamanho [SEC], a solução com o analito passa por uma coluna preenchida com gel poroso. As moléculas menores penetram nas cavidades dos poros e percorrem um caminho maior que as

moléculas de maior massa molar. Ao final da coluna de separação, as moléculas maiores serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas moléculas de massa molar menor. Desta forma pode-se determinar a massa molar e a polidispersidade das amostras.

As soluções das amostras (10 μL) foram analisadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu LC-10AD equipado com uma coluna SEC Supelco-Gel TSK 4000 HXL e detectores RID 10A e UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), com fluxo de clorofórmio (J.T. Baker – HPLC grade) de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e temperatura do forno de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se padrões de poliestireno monodisperso com massas molares na faixa de $2,5 - 220 \text{ kg mol}^{-1}$ para confecção da curva de calibração.

3.9 Viscosimetria

Esta técnica baseia-se na existência de uma relação entre o tamanho molecular com a viscosidade de soluções macromoleculares, possibilitando desta forma a determinação da massa molar. Primeiramente, determina-se a viscosidade, a temperatura constante, do solvente [h^*] e de uma série de soluções com diferentes concentrações [h]. Calcula-se então a viscosidade intrínseca, $[[h]]$, do polímero neste solvente, através da Equação 3, onde c corresponde a concentração de cada solução.

$$[[h]] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{h/h^* - 1}{c} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

A partir da viscosidade intrínseca determina-se a massa molar $[M]$ (Equação 4), onde K e a são parâmetros empíricos, previamente determinados para uma única tríade polímero-solvente-temperatura, encontrados na literatura.

$$[\mathbf{h}] = KM^a \quad (\text{Equação 4})$$

Para determinação da massa molar dos materiais em estudo, analisou-se soluções com concentrações na faixa de 0,001 a 1,0 g mL⁻¹, em viscosímetros do tipo Ubbelohde. Determinaram-se as viscosidades intrínsecas para a PW em tetracloreto de carbono (Vetec) a 60 °C e para o PEG em água a 30 °C. Para o cálculo de massa molar da PW utilizou-se a Equação 5. Para o PEG foram utilizados os valores de 12,5 10⁻³ mL g⁻¹ para *K* e de 0,78 para *a*.⁶²

$$[\mathbf{h}] = -1,14 + 0,104M \quad (\text{Equação 5})$$

3.10 Difractometria de raios-X

Na difratometria de raios-X [DRX] ondas eletromagnéticas na região de raios-X incidem sobre o material em estudo, onde são difratadas pelos átomos que compõem a estrutura cristalina da amostra. Assim, as intensidades destes raios difratados são medidas em função do ângulo de difração, retornando informações sobre os parâmetros do retículo cristalino do material, como espaçamento interplanar, índices de Miller e fases cristalinas presentes. A técnica se baseia na lei de reflexão de Bragg (Equação 5), onde *I* é o comprimento de onda do raio incidente, *d* é a distância entre os planos do retículo cristalino e *q* o ângulo de reflexão.

$$I = 2dsenq \quad (\text{Equação 6})$$

As amostras foram submetidas à análise de DRX em um difratômetro Phillips modelo X'pert com radiação Cu K_α (λ = 1,5418 ?) com 40 kV e 30 mA. Utilizaram-se passos de 0,05° com tempo de coleta de 1s.

3.11 Remoção por solvente

As peças a verde foram submetidas à remoção da parte solúvel do ligante em hexano ou água a temperaturas de 20, 40 ou 60 °C, com acompanhamento da variação de massa em função do tempo. Para evitar saturação ou efeitos de gradiente de concentração, as peças foram imersas no solvente com fluxo de troca contínuo (2 mL min⁻¹), de maneira que o solvente após destilado retornava ao sistema, como ilustrado pela Figura 7.

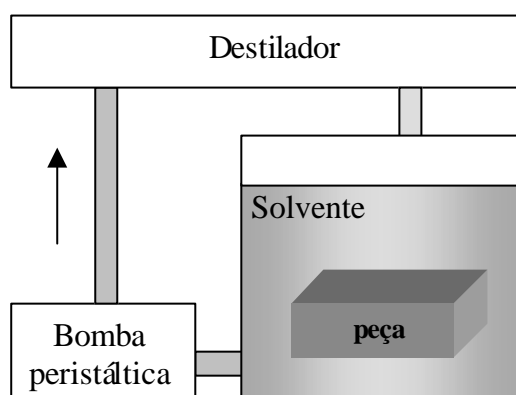


Figura 7. Esquema ilustrativo da montagem para remoção do ligante por solvente.

3.12 Remoção térmica

Após remoção por solvente, as peças foram mantidas em um forno tubular e os produtos gasosos resultantes da decomposição térmica foram analisados por espectroscopia de infravermelho, conforme esquema da Figura 8. As peças foram aquecidas com taxa controlada (10 °C min⁻¹) ou mantidas a temperaturas constantes, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Com base nos espectros de infravermelho, foram identificados os principais produtos de decomposição e avaliadas as cinéticas de decomposição térmica dos componentes.

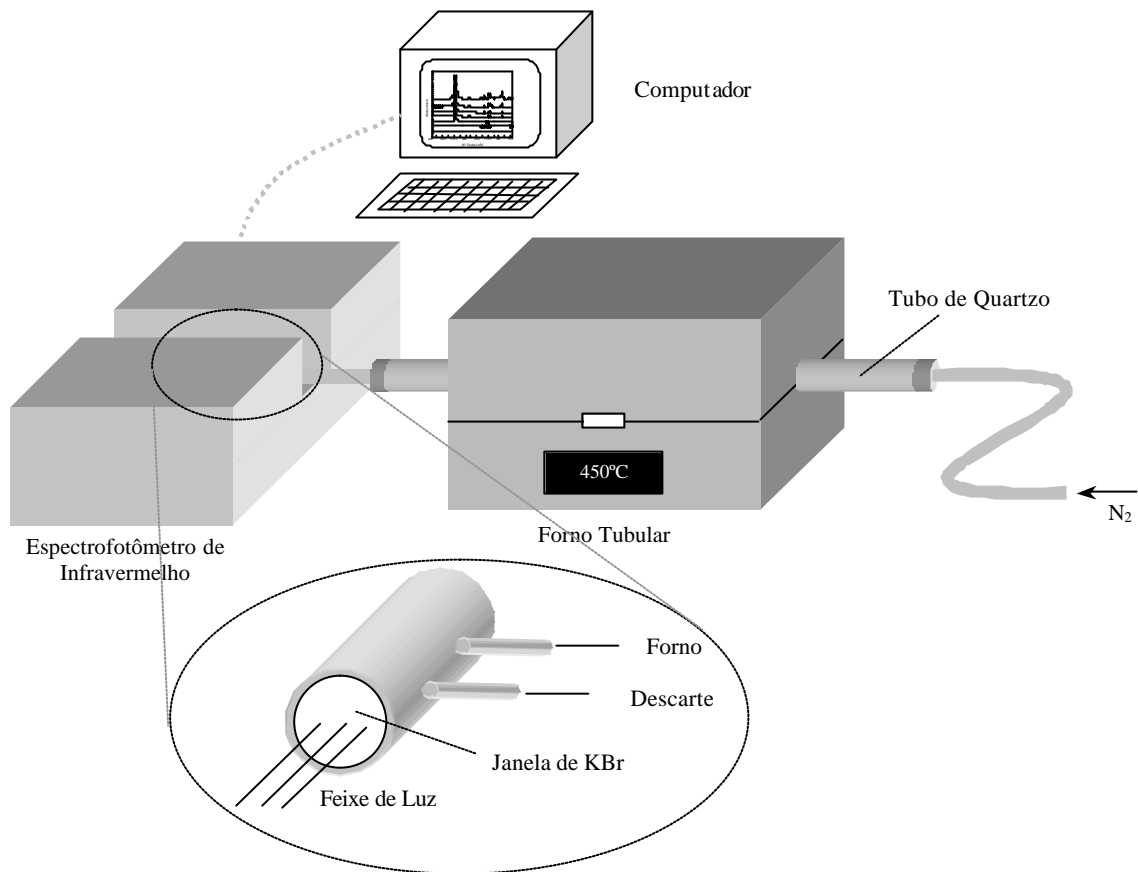


Figura 8. Esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados para análise de produtos gasosos.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Alumina

Uma das características mais importantes para os materiais particulados utilizados no processo de PIM é o tamanho de suas partículas, pois tem uma influência direta sobre todo o processo, desde a viscosidade da mistura até a densidade final da peça sinterizada. A curva de distribuição de partículas da alumina, calculada a partir de dados de difração a Laser gentilmente cedidos por Harima⁶³, apresentou dois conjuntos de tamanhos de partícula predominantes (Figura 9), com tamanhos médios de 0,8 μm e 10 μm , com predominância de partículas na faixa de 0,1 a 3 μm . Esta distribuição bimodal pode favorecer a sinterização das peças obtidas, induzindo valores de densidade bem próximos ao valor teórico para a alumina (3,96 g cm^{-3}).

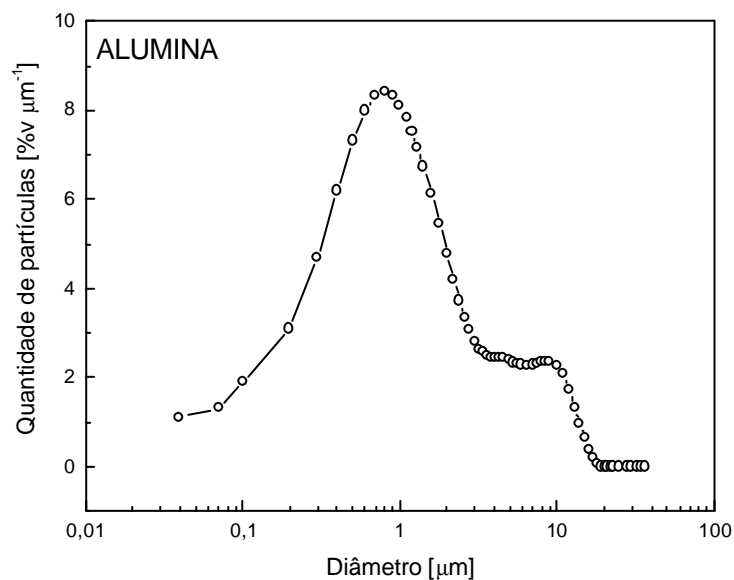


Figura 9. Curva de distribuição de tamanho de partícula para a Alumina.

As micrografias de MEV mostraram partículas irregulares com tamanhos concordantes aos valores indicados na Figura 9, como pode ser observado na Figura 10a e b.

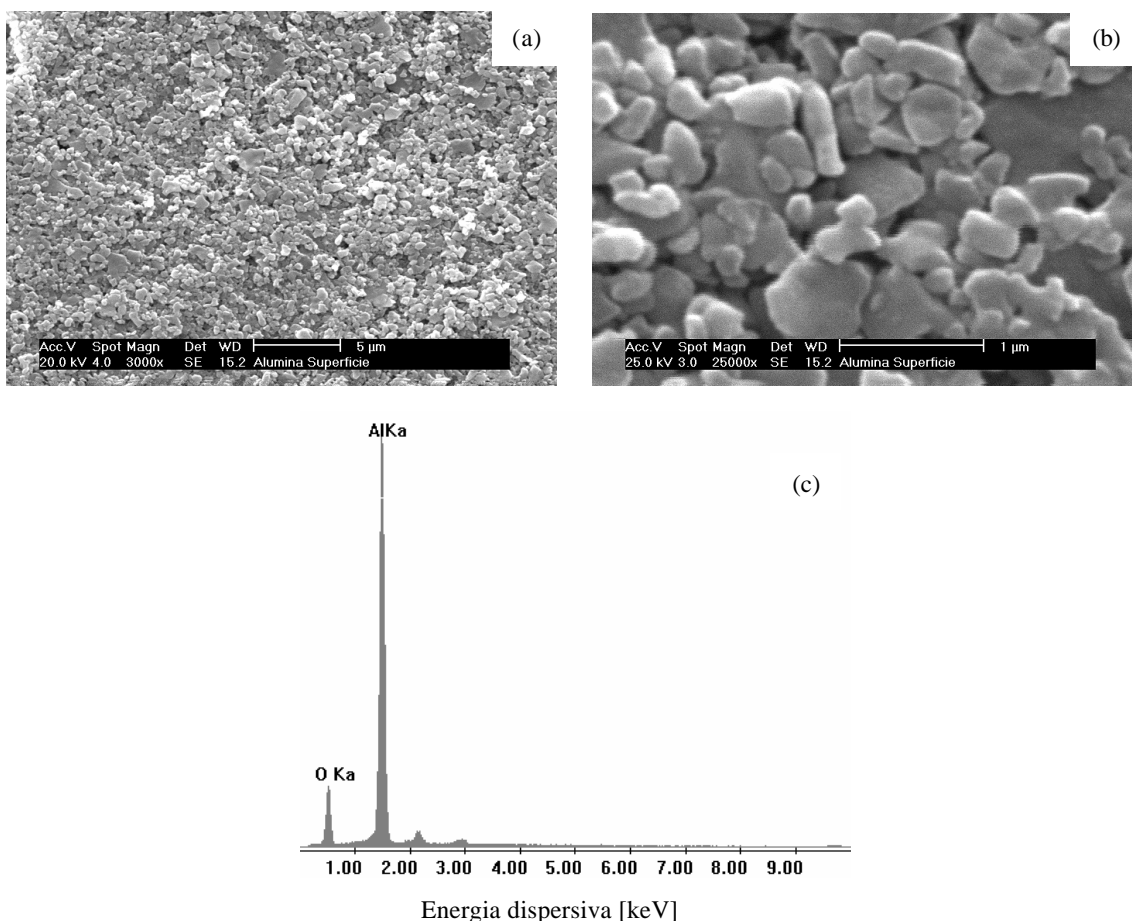


Figura 10. Micrografias de MEV da alumina em pó com magnificação de (a) 3000x e (b) 25000x, e (c) análise de energia dispersiva.

A análise de energia dispersiva [EDS] indicou a presença de picos relativos às transições K_{α} do oxigênio e do alumínio, como indicado na Figura 10c, além dos picos relativos ao ouro utilizado no recobrimento das amostras para MEV. A partir das áreas dos picos foi possível estimar a quantidade de cada elemento, resultando em 41% (em massa) de átomos de oxigênio e 59% de átomos de

alumínio na amostra. Esta proporção resultou em uma fórmula mínima de $Al_{2,3}O_{2,7}$, indicando que o pó em estudo era composto predominantemente por alumina (Al_2O_3).

4.1.2 Componentes do ligante

A Figura 11 mostra os espectros de infravermelho dos componentes utilizados neste estudo, onde as setas indicam as principais bandas de absorção. Para o polipropileno observaram-se duas bandas de absorção distintas, características aos estiramentos C–H em hidrocarbonetos ($2954\text{--}2834\text{ cm}^{-1}$) e às deformações angulares dos grupos $-CH_3$, onde as deformações simétricas (em fase) apareceram em 1375 cm^{-1} e as deformações fora de fase em 1450 cm^{-1} . Os números de onda das bandas observadas para o PP, e para os outros componentes, estão listados na Tabela 5, assim como suas atribuições.

Para a PW observou-se uma banda importante em 722 cm^{-1} que caracteriza o balanço (“rocking”) dos grupos $-CH_2-$ numa cadeia parafínica linear com mais de 8 carbonos.⁶⁴

No espectro do PVB notou-se a presença de uma banda de absorção com pequena intensidade na região de 3470 cm^{-1} , atribuída à presença de estiramentos O–H, sugerindo que a quantidade de blocos de poli(álcool vinílico) residual, indicado na fórmula estrutural das unidades monoméricas do PVB por *b* (Figura 6), é pequena como garantido pelo fabricante.

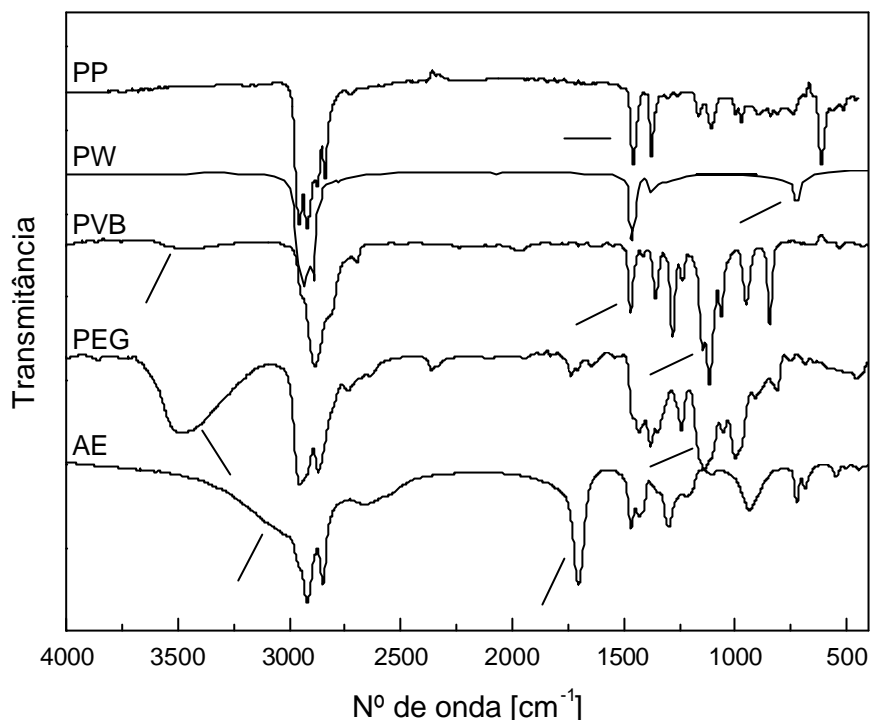


Figura 11. Espectros de absorção no infravermelho dos componentes dos ligantes. As setas indicam as principais bandas utilizadas para caracterização.

Outras bandas relevantes foram observadas em 1145 e 1140 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C–O em álcoois e em anéis heteroatômicos (como por exemplo, o 1,3-dioxano), respectivamente. Não foram observadas bandas de absorção relativas à porção poli(acetato de vinila), indicando que o grau de polimerização c (Figura 6) é pequeno ou inexistente.

O espectro do PEG indicou vibrações relativas aos estiramentos O–H e C–H em 3480 cm^{-1} e abaixo de 2960 cm^{-1} , respectivamente. Entretanto, a banda mais importante do ponto de vista da caracterização foi observada em 1140 cm^{-1} , podendo ser atribuída ao estiramento C–O–C de éteres.

Para o ácido esteárico foram observadas bandas características aos grupos ácidos (banda larga na região 3300–2500 cm^{-1}), à cadeia alifática linear (2910, 2847, 1472 e 725 cm^{-1}) e à carbonila de ácidos carboxílicos (estiramentos C=O e C–O em 1700 e 1299 cm^{-1} respectivamente).

Tabela 5. Bandas de absorção na região do infravermelho, e respectivas atribuições⁶⁴.

Material	Bandas [cm ⁻¹]	Atribuição
PP	2954, 2910, 2835	v C – H
	1457 e 1376	δ C – H (CH ₃)
PW	2937, 2891	v C – H
	1460, 1380	δ C – H
	722	r CH ₂
PVB	3474	v O – H
	2945, 2879, 2911	v C – H
	1466, 1356	δ C – H
	1145, 1140	v C – O – C
PEG	3480	v O – H
	2955, 2873	v C – H
	1140	v C – O – C
AE	3300 – 2500	v O – H
	2910, 2847	v C – H
	1700	v C = O
	1472	δ C – H
	1299	v C – O
	725	r CH ₂

v – estiramento δ – deformação angular r – balanço (“rocking”)

Para confirmar a identificação dos componentes do ligante, realizaram-se análises de calorimetria diferencial exploratória [DSC] dos componentes puros. As curvas de DSC (Figura 12) mostraram as transições térmicas características a cada material, estando todas as temperaturas de fusão obtidas de acordo com respectivos valores encontrados na literatura. Entretanto, observouse no termograma de DSC da PW dois picos relativos à fusão, em aproximadamente 50 e 64 °C. A presença destes dois picos pode estar relacionada com diferentes formas de arranjos lamelares e/ou grande polidispersidade deste material.

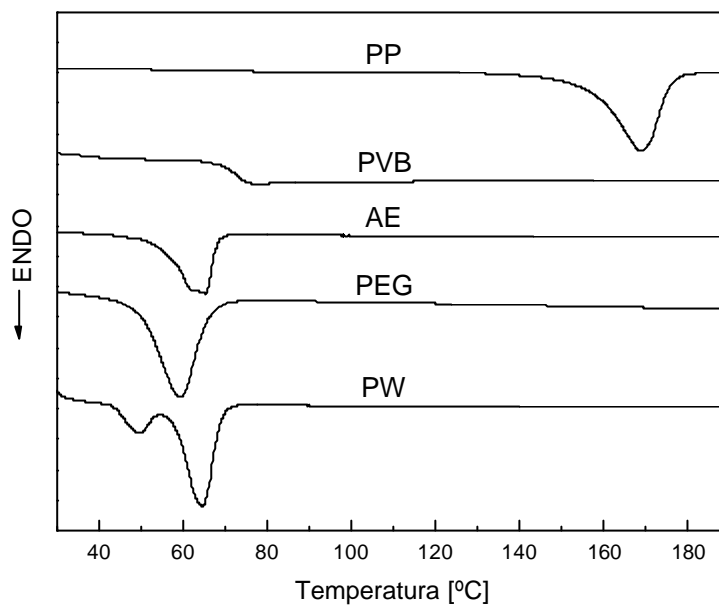


Figura 12. Curvas de DSC dos componentes dos ligantes

Outras características dos materiais em estudo, que são de suma importância na discussão dos resultados, são as massas molares e a polidispersidade. O cromatograma PVB (Figura 13) indicou uma distribuição de massa molar igual a 5, com valores de massa molar média em peso (M_w) e massa molar média em número (M_n) de 70 e 14 kg mol⁻¹, respectivamente. Apesar de apresentar uma larga faixa, os valores médios de massa molar obtidos encontram-se de acordo com o especificado pelo fabricante.

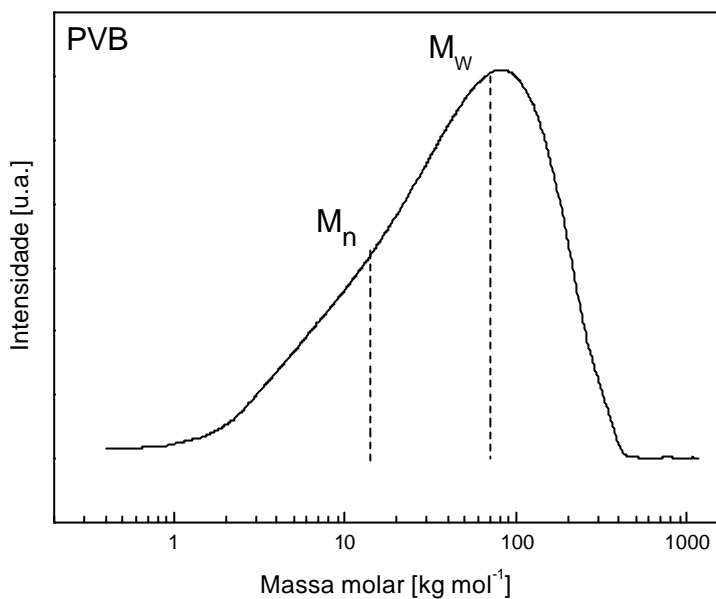


Figura 13. Curva de distribuição de massa molar do PVB, obtida por SEC.

O cromatograma da amostra de PW apresentou, analogamente a análise de DSC, dois picos distintos, que representam diferentes faixas de massas molares (Figura 14), sugerindo a existência de duas populações de moléculas parafínicas, onde seus retículos cristalinos apresentam temperaturas de fusão distintas.

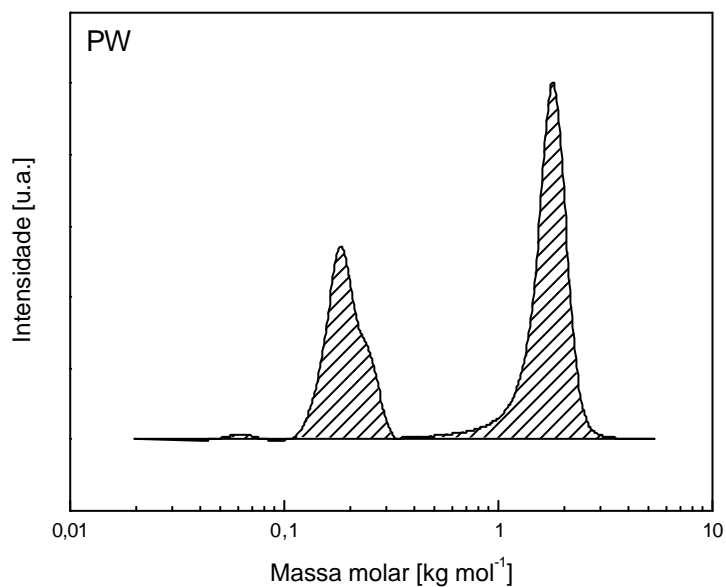


Figura 14. Curva de distribuição de massa molar da PW, obtida por SEC.

As massas molares da PW e do PEG foram determinadas por viscosimetria. A Figura 15 mostra as curvas da razão da viscosidade específica pela concentração para soluções de PEG e de PW. A partir destas curvas, foram obtidos valores de viscosidade intrínseca de 10,8 e 41,2 mL g⁻¹ para o PEG (água a 30°C) e para a PW (CCl₄ a 20°C), respectivamente. Com estes valores de $[\eta]$ foram determinadas as massas molares destes componentes como sendo 5,8 kg mol⁻¹ (PEG) e 0,4 kg mol⁻¹ (PW).

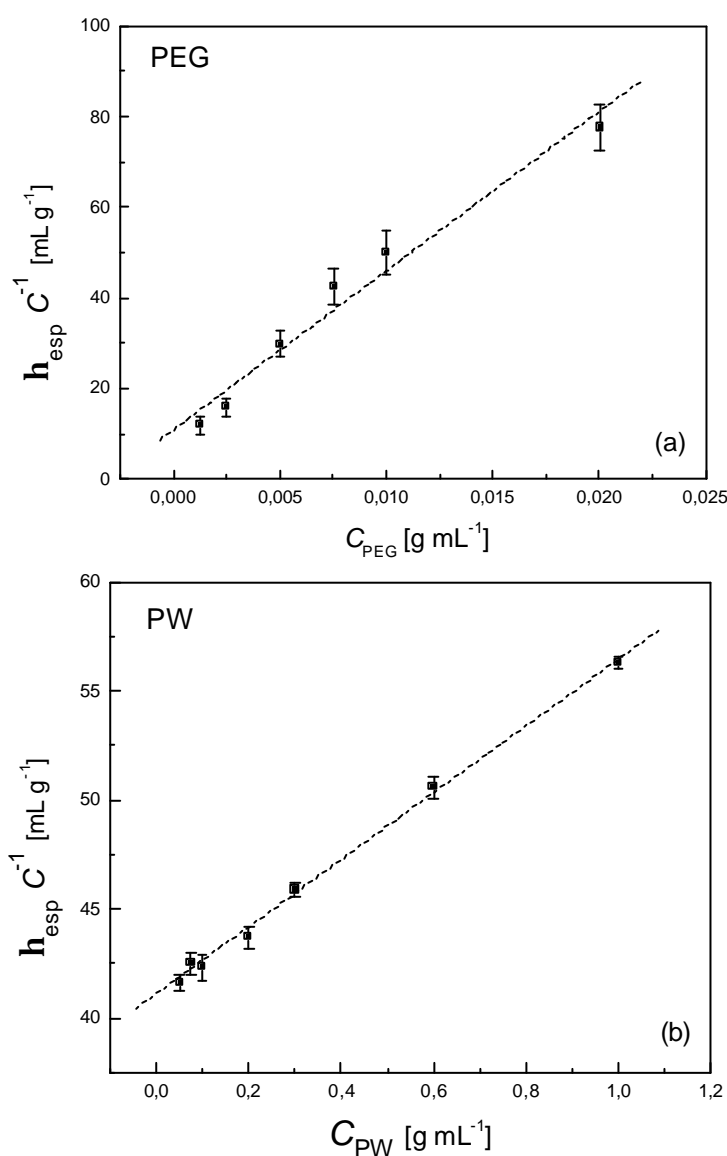


Figura 15. Curvas viscosimétricas para (a) PEG e (b) PW.

O valor de massa molar obtido para o PEG aproxima-se do valor fornecido pelo fabricante ($6,0 \text{ kg mol}^{-1}$). Para a PW, a massa molar calculada encontrou-se fora das populações de massas obtidas por cromatografia, indicando que a viscosimetria pode estar fornecendo um valor médio de massa molar.

4.2 Sistema AL/PP/PW/AE

4.2.1 Interação da mistura AL/AE

Segundo alguns autores⁶⁵⁻⁷⁰, a adição de surfactantes a misturas utilizadas em PIM provoca uma melhor dispersão do pó nestas misturas e conseqüente redução de viscosidade, provavelmente relacionada à interação das partículas do pó com o surfactante. Porém, a natureza desta interação nem sempre é conhecida.

A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio sobre alumina pura e sobre a mistura AL/AE após lavagem com hexano. Com o aumento da pressão relativa $[p/p_0]$, a quantidade de nitrogênio adsorvido $[V_{N_2}]$ sobre a superfície da alumina aumentou, resultando em uma isoterma do tipo II. Este tipo de isoterma é característico de sistemas onde ocorre a formação de multicamadas adsorvidas. A área superficial BET, obtida a partir das isotermas, foi de $4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para alumina pura. Por outro lado, observou-se uma diminuição da área superficial nas amostras da mistura AL/AE para $3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, devido provavelmente ao recobrimento da alumina pelo ácido esteárico, sugerindo que o ácido não foi completamente removido.

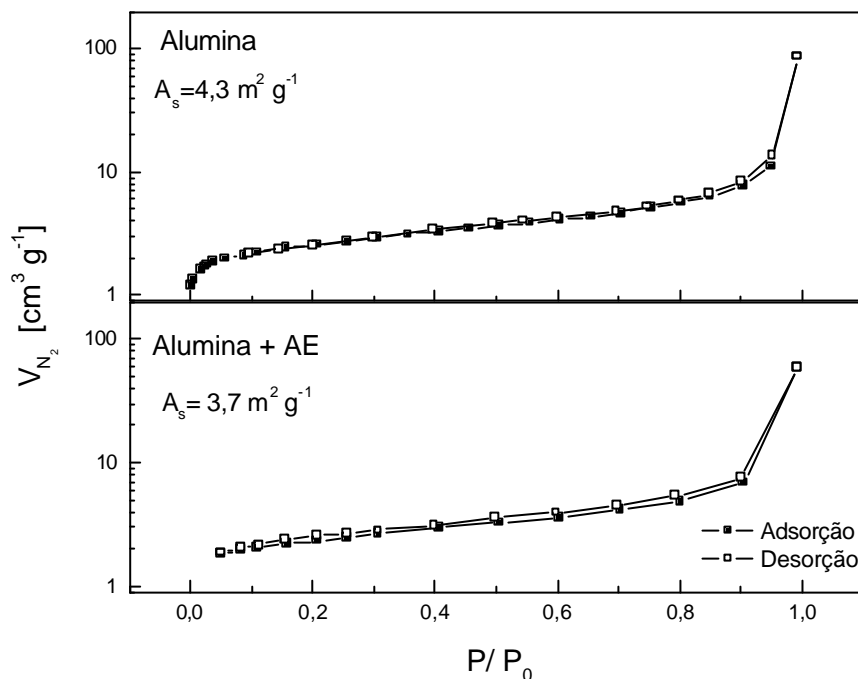


Figura 16. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para (a) alumina pura e (b) alumina tratada com ácido esteárico.

Os espectros de infravermelho de misturas AL/AE após a lavagem com hexano (Figura 17) mostraram bandas características do AE em $2950 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ (estiramentos C–H) e em 1665 cm^{-1} (estiramento C=O de íons carboxilatos), além das bandas da AL em 3437 cm^{-1} (estiramento O–H) e abaixo de 950 cm^{-1} (vibrações AL–O). A presença das bandas do AE indicou que este composto não foi completamente removido pelo hexano devido, provavelmente, a interações com a AL fortes o suficiente para não permitir a solubilização, concordando com os resultados obtidos anteriormente.

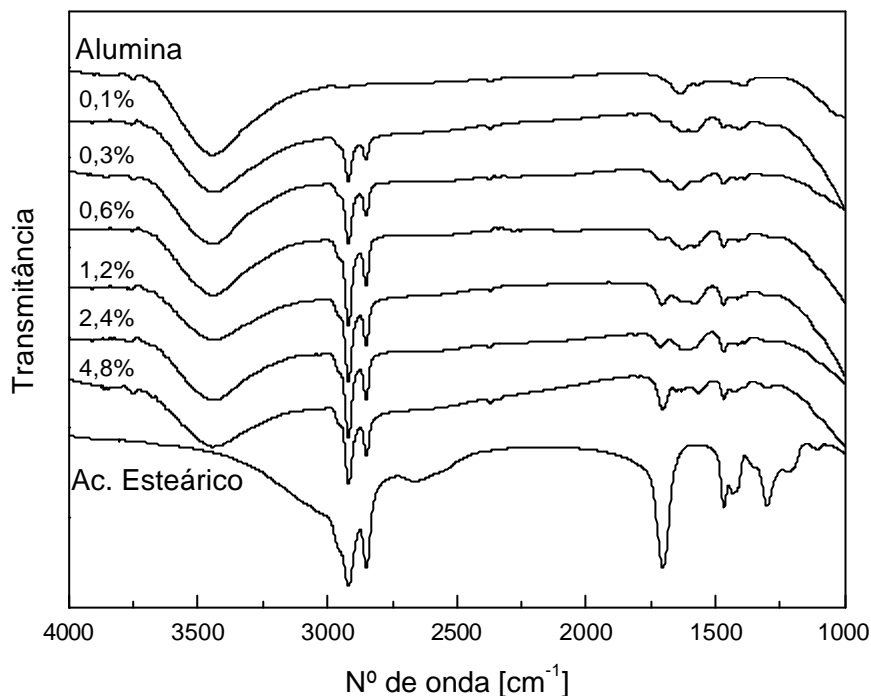


Figura 17. Espectros de infravermelho de misturas AL/AE, com as porcentagens em massa de ácido adicionadas indicadas no interior da figura.

Para se estimar as quantidades de AE restante nas misturas relacionouse as bandas características da AL e do AE. Esta relação foi feita através das áreas sob a curva nos espectros de infravermelho (em absorvância) nas regiões de $3790 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (grupos OH da AL – $[A_1]$) e de $2995 - 2780 \text{ cm}^{-1}$ (grupos CH do AE – $[A_2]$). Observou-se uma diminuição na razão A_1/A_2 (Figura 18) com o aumento da quantidade de AE, até aproximadamente 1% (em massa). Esta diminuição indica que a proporção de AE restante aumentou, sugerindo que mais moléculas do ácido podem estar “ligadas” à superfície da AL. Com quantidades maiores de ácido, a razão das áreas manteve-se constante, indicando que pode ter ocorrido uma saturação da superfície da alumina. Resultados análogos foram observados por Harima⁶³, onde as viscosidades de misturas AL/PP/PW diminuíram com a adição até aproximadamente 2 % (m/m/m/m) de AE.

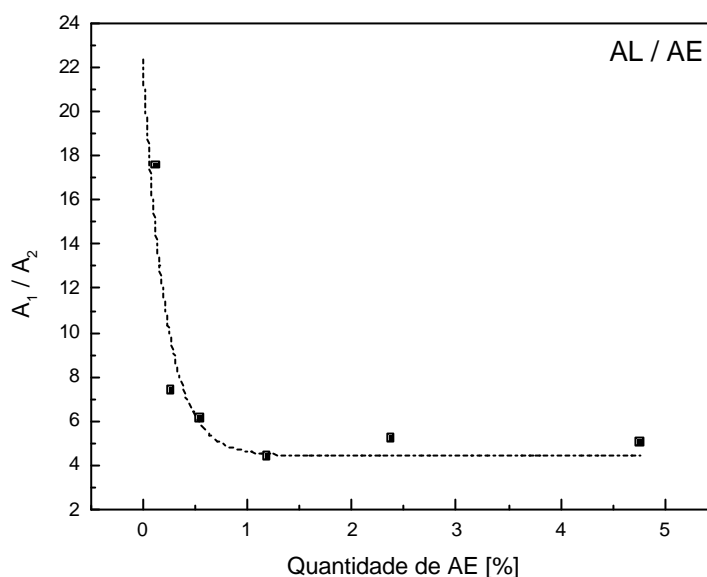


Figura 18. Gráfico da razão das áreas A_1/A_2 para misturas AL/AE em função da quantidade de AE.

A natureza da interação entre a AL e o AE ainda é incerta, pois vários tipos de interações podem ocorrer entre estes dois materiais, dependendo das condições de mistura como temperatura, umidade, tempo de mistura, entre outras. De acordo com os dados obtidos, a formação de ligações covalentes entre o AE e a AL, via reação de esterificação (Figura 19b), provavelmente não ocorre, pois não há deslocamentos espectrais (Figura 17) das bandas características ao estiramento C=O de íons carboxilatos, passando a estiramentos C=O de ésteres ($\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$). O mais provável é que estejam ocorrendo interações do tipo ligação de hidrogênio, conforme ilustrado na Figura 19a.

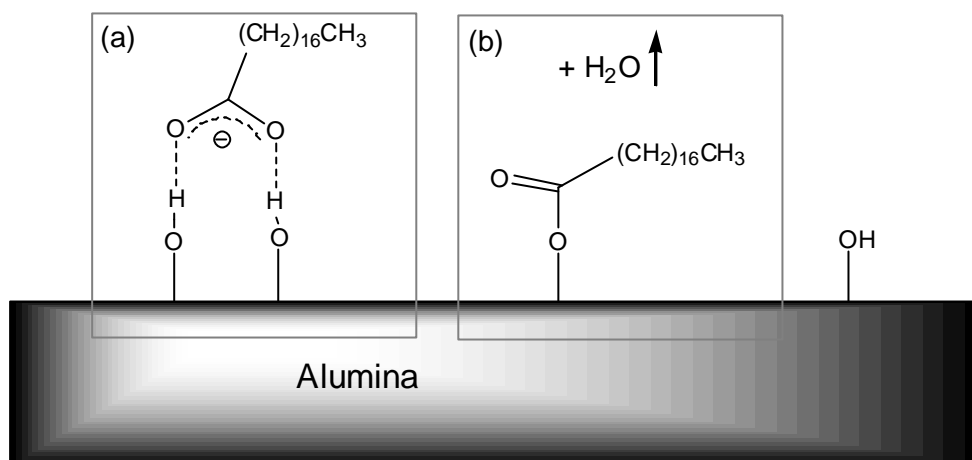


Figura 19. Esquema ilustrativo das possíveis interações entre AL e AE: (a) ligações de hidrogênio e (b) ligações covalentes (via reação de esterificação)

4.2.2 Interação da mistura PP/PW

A mistura PP/PW é uma das mais utilizadas como veículo orgânico no processo de PIM, pois são facilmente processáveis permitindo valores de carga sólida elevados, são relativamente baratos, sendo que PW é facilmente removida por solventes orgânicos e o PP por decomposição térmica, entre outras vantagens. Entretanto, o entendimento das propriedades microscópicas desta mistura e sua influência nas propriedades macroscópicas ainda se encontram incompletos.

As curvas de análise termogravimétrica indicaram que as misturas PP/PW apresentavam dois estágios de perda de massa (Figura 20a), correspondentes aos processos de degradação da PW (250–400°C) e do PP (400–520°C), respectivamente. Este comportamento sugere que, na mistura, os dois componentes se decompõem de forma separada, seguindo o mesmo mecanismo de quando se encontravam puros (Figura 20b). Os valores de perda de massa observados foram diretamente proporcionais às quantidades dos componentes adicionadas à mistura.

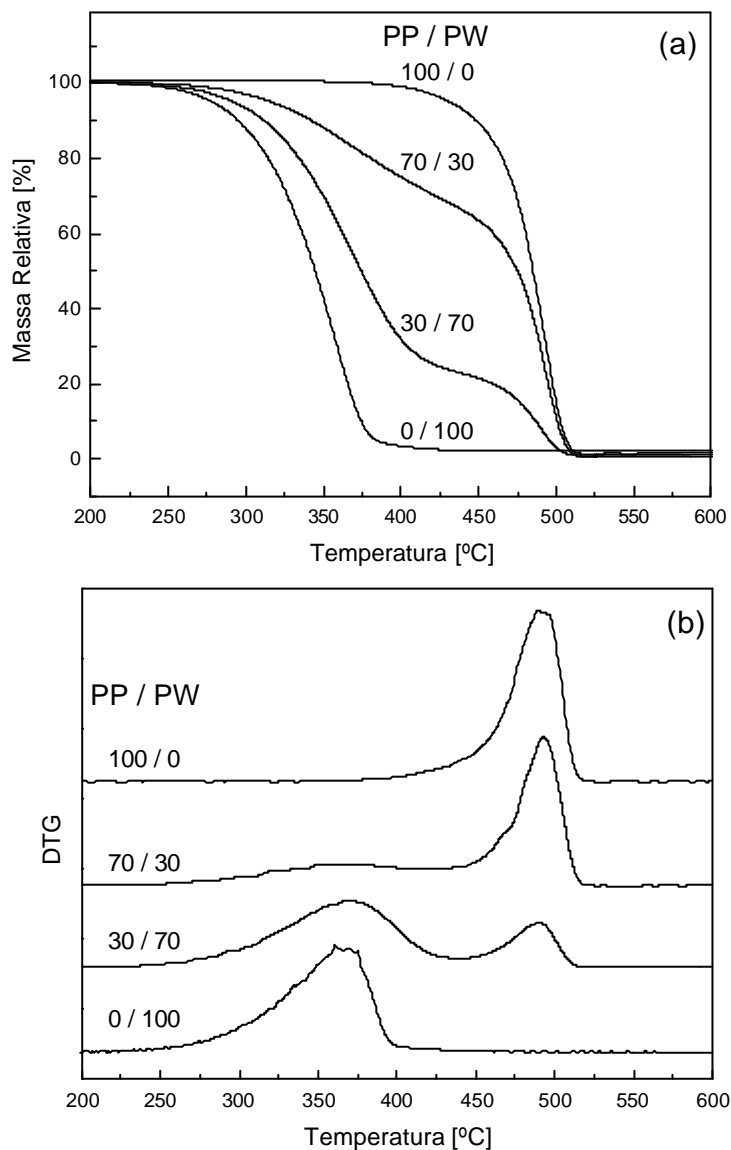


Figura 20. (a) Curvas de análise termogravimétrica e (b) as respectivas primeiras derivadas [DTG], para misturas PP/PW, com as proporções indicadas na figura.

Na análise de calorimetria diferencial exploratória [DSC], os componentes puros apresentaram temperaturas de fusão em 170°C (PP) e em 56 e 64 °C (PW), conforme Figura 21. Com a mistura, observouse uma diminuição na T_m do PP

proporcional a quantidade de PW adicionada. Entretanto, os picos relativos às temperaturas de fusão da PW nas misturas (Figura 22) não sofreram deslocamentos significativos. Resultados semelhantes foram observados por Krupa e Luyt⁷¹ para misturas de PP e parafina.

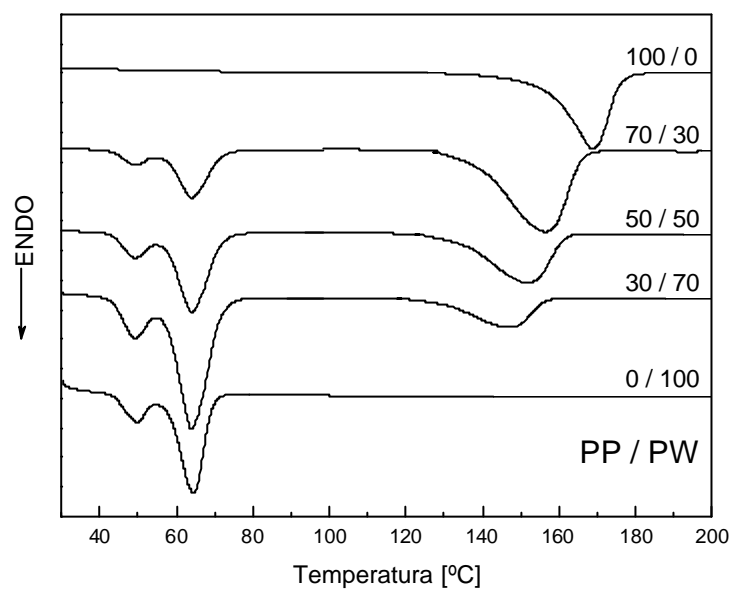


Figura 21. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de misturas PP/PW. As proporções (m/m) estão indicadas no interior da figura

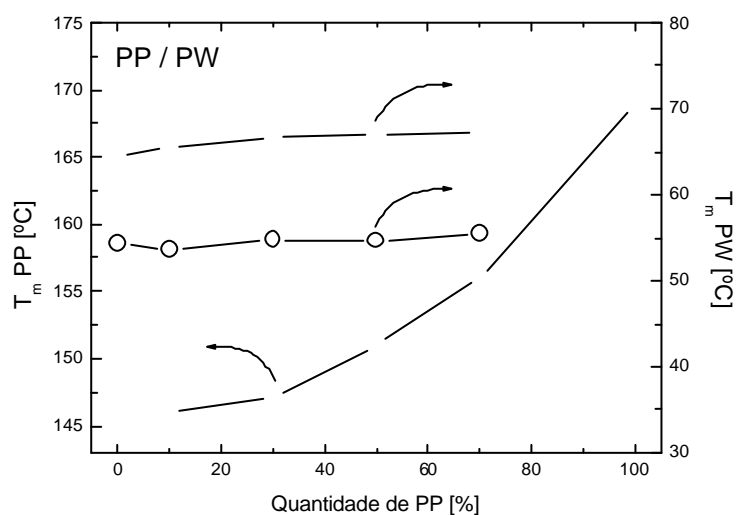


Figura 22. Temperaturas dos picos relativos à fusão dos componentes nas misturas PP/PW, em função da quantidade de PP.

Geralmente, a variação da temperatura de fusão em misturas poliméricas sugere um certo grau de miscibilidade dos componentes. Para se verificar esta possibilidade, foi feito um experimento para avaliar se o deslocamento ocorrido era mesmo devido ao processo de mistura de PP/PW ou possível redução de massa molar do PP. Quantidades iguais de PP e PW foram misturadas à temperatura ambiente. Realizaram-se corridas subseqüentes, onde a amostra foi aquecida a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até 200°C . Ao atingir esta temperatura, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, sendo posteriormente aquecida de acordo com o mesmo ciclo térmico. Este procedimento foi repetido até se obter 6 corridas consecutivas, cujas curvas de DSC são apresentadas na Figura 23.

Na primeira corrida (Figura 23a), como esperado, a mistura apresentou transições térmicas que refletiram apenas a sobreposição das transições dos componentes puros, indicando, como esperado, que neste momento o sistema “estava imiscível”. Na segunda corrida, observou-se uma redução da T_m do PP para $164\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma nova transição térmica em $123\text{ }^{\circ}\text{C}$. O aparecimento desta transição pode ser relacionado ao gradiente de concentração que a amostra apresentava no momento da análise, ou seja, partes das amostras com proporções diferentes PP/PW, uma vez que o único fator motriz de mistura foi a difusão térmica dos componentes. Após o terceiro ciclo de aquecimento, observou-se apenas uma transição térmica na região de $130\text{--}167\text{ }^{\circ}\text{C}$, concordante com a região de fusão do PP na mistura 50/50 (m/m) (Figura 23c). No quarto ciclo verificou-se uma diminuição da faixa de fusão, com um valor de T_m de 153°C , sugerindo que o gradiente de concentração foi minimizado, e que a mistura atingiu o mesmo grau de miscibilidade observado para a mistura PP/PW preparada da forma descrita no item 3.2.1, confirmando a mistura da PW com o PP. Para novas corridas nenhuma alteração significativa foi observada.

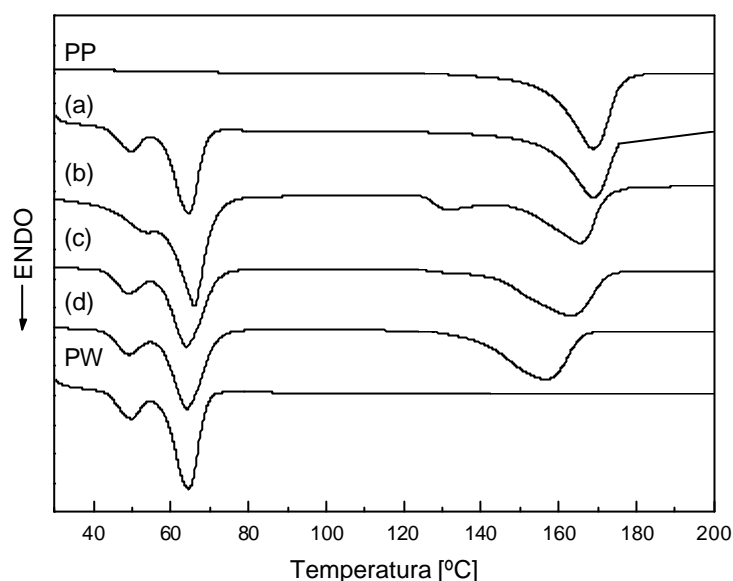


Figura 23. Curvas de calorimetria diferencial de varredura para a mistura PP/PW (50/50):
(a) 1ª corrida, (b) 2ª corrida, (c) 3ª Corrida e (d) 4ª corrida.

Para se avaliar o arranjo estrutural das macromoléculas nas misturas PP/PW, as amostras foram submetidas a difratometria de raios-X, sendo os resultados apresentados na Figura 24. Para o PP puro foram detectadas difrações em 2θ igual a 14° (plano hkl 110)⁷²⁻⁷⁷, $16,8^\circ$ (040), $18,5^\circ$ (130) e $21,3^\circ$ (111), indicando que as macromoléculas estavam predominantemente ordenadas num arranjo monoclinico (forma cristalina *a*). Uma menor quantidade da forma cristalina *g*, identificada pelas difrações em 2θ igual a $15,1^\circ$ (113) e $19,6^\circ$ (117), também foi observada. Com a adição de PW, observouse, além da sobreposição das difrações do PP e PW, o aparecimento de uma difração em $15,8^\circ$ que pode ser atribuída a um arranjo hexagonal do PP (forma cristalina *b*).

Vários autores⁷²⁻⁷⁵ têm relatado que a presença de contaminantes no PP ou mesmo o processo de transformação pode induzir a formação da forma cristalina *b*. Da mesma maneira, a presença da PW pode ter modificado o processo de cristalização do PP, induzindo a formação de estruturas hexagonais *b*. Esta modificação por ter ocorrido através da co-cristalização do PP e da PW, onde as

moléculas menores (PW) podem ter ocupado posições lamelares do retículo cristalino.

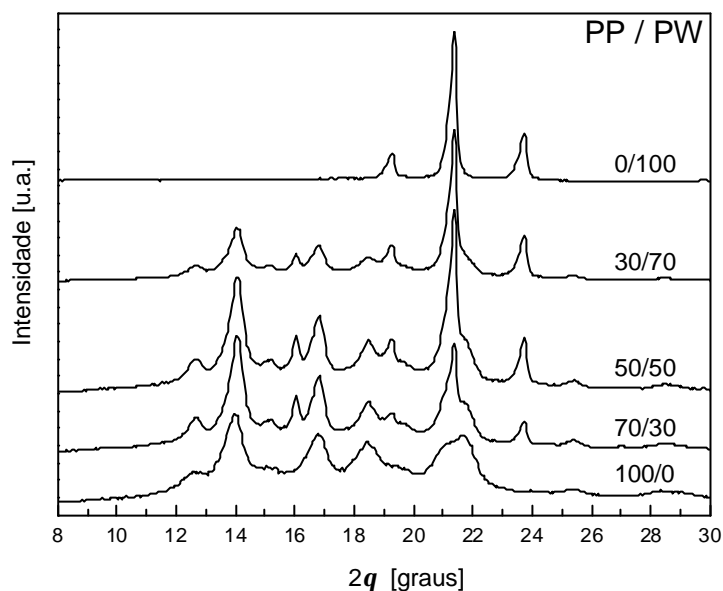


Figura 24. Difratoograma de raios-X de misturas PP/PW. As proporções estão indicadas na figura.

Por outro lado, as formas cristalinas *a* e *b*, por serem estruturalmente diferentes, apresentam temperaturas de fusão diferentes, onde o *a*-PP funde em 170 °C e o *b*-PP, por se tratar de uma fase metaestável, funde em aproximadamente 155 °C. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por DSC, onde se observou a diminuição da temperatura de fusão do PP de 170°C para temperaturas em torno de 153°C.

A Figura 25 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura das misturas PP/PW. Podem ser observadas morfologias irregulares possivelmente formadas por misturas PP/PW, pois estes componentes se co-cristalizaram durante o resfriamento da mistura, como discutido anteriormente.

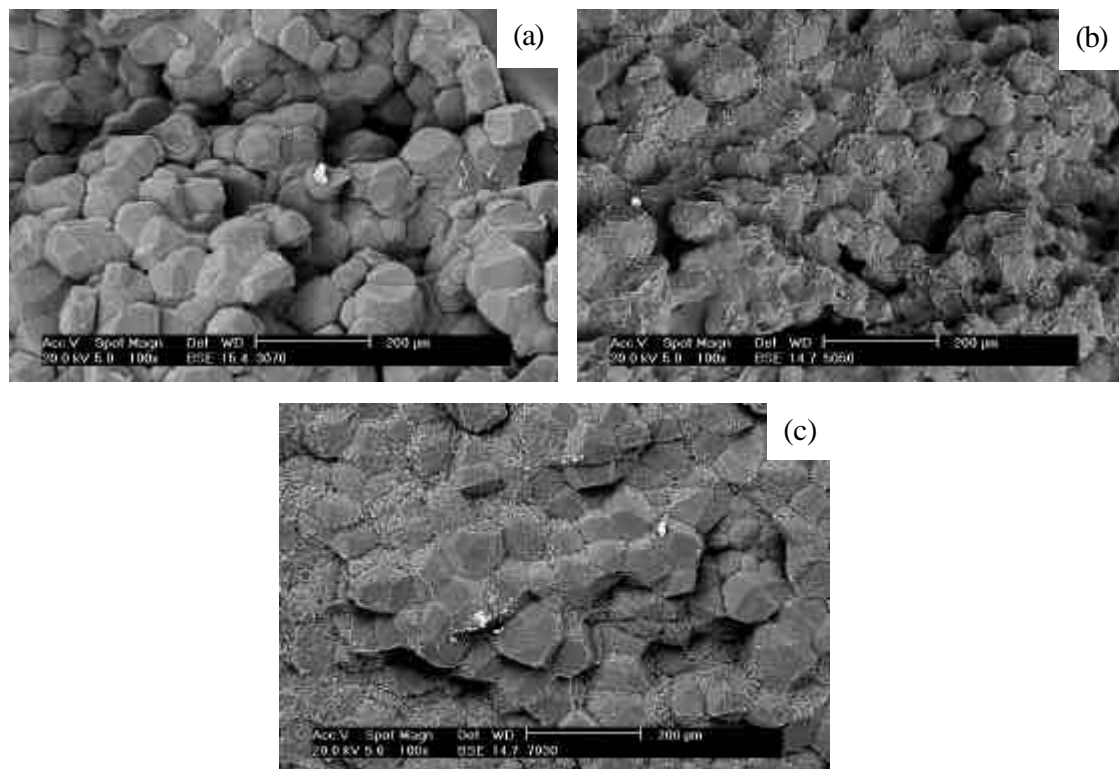


Figura 25. Micrografias de MEV das superfícies de fratura de misturas PP/PW nas proporções (m/m) de (a) 70/30, (b) 50/50 e (c) 30/70

4.2.3 Remoção por Solvente

A remoção por solvente é uma das etapas críticas no processo PIM, como discutido anteriormente. Entretanto, as influências de interações entre os componentes e mecanismos de remoção envolvidos neste processo ainda não são suficientemente conhecidas, impedindo a diminuição do tempo de remoção do ligante e conseqüente maximização da produtividade do processo.

A Figura 26 mostra a massa relativa (percentual) de peças injetadas com diferentes razões de A_6/V após imersão em hexano a 60°C, em função do tempo. Como esperado, a eliminação dos componentes de baixa massa molar (PW/AE) é proporcional às quantidades iniciais nas peças, atingindo um valor constante de aproximadamente 7% de perda de massa. A diferença da forma das peças,

quantificada pela razão da área superficial pelo volume [A_s/V], parece induzir cinéticas de remoção distintas. O aumento da razão A_s/V de 0,84 para 1,38 proporcionou uma diminuição do tempo de remoção, devido a um aumento da área superficial da peça, em contato com o solvente, por unidade de volume.

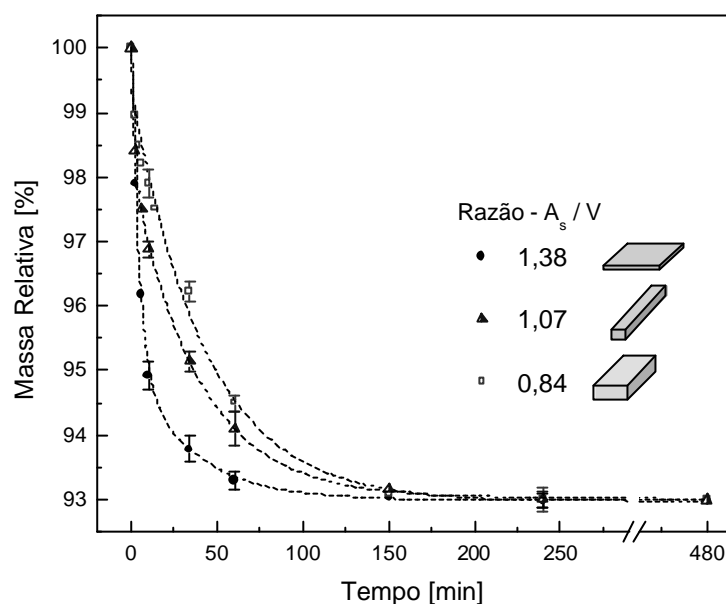


Figura 26. Massas relativas de peças, produzidas com o sistema AL/PP/PW/AE em diferentes razões A_s/V , em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C.

Para se avaliar a completa retirada dos componentes solúveis do ligante, as amostras, após diferentes tempos de imersão no solvente, foram analisadas por TGA. Inicialmente, as perdas de massa das amostras com A_s/V de 0,84 (Figura 27 – 0 min) foram concordantes com as quantidades dos componentes adicionados à mistura a ser injetada. Estas perdas podem ser atribuídas aos processos de decomposição da PW e do AE (estágio I) e do PP (estágio II), nas faixas de temperatura de 210 a 375 °C e 380 a 490°C, respectivamente. Após imersão das peças no solvente, houve uma diminuição nos valores de perda de massa do primeiro estágio de decomposição. Esta diminuição está relacionada à remoção da PW e do AE, que representavam inicialmente cerca de 7% da massa da peça. Quando os componentes solúveis foram completamente removidos, cerca de 480

min de imersão, observou-se apenas o segundo processo degradativo (estágio II), relativo à decomposição térmica do PP, com perda de massa de aproximadamente 6,3 %. Resultados semelhantes foram observados para as outras geometrias.

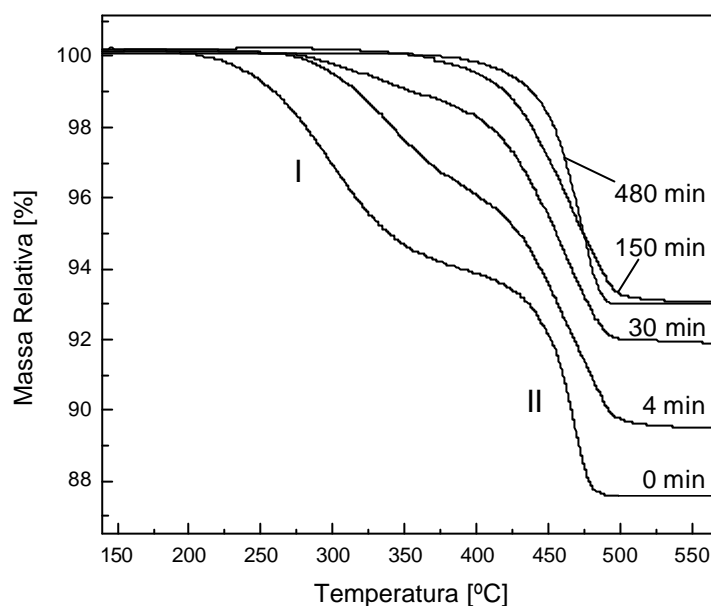


Figura 27. Curvas de análise termogravimétrica de peças injetadas, em função do tempo de imersão (indicados no interior da figura) em hexano a 60 °C. Primeiro [I] e segundo [II] estágios de decomposição.

Para facilitar a comparação entre os resultados das cinéticas de remoção por solvente, calculou-se a fração de ligante solúvel removido [f] a partir das massas relativas das peças, onde o valor de f variou de 0 (zero) a 1 (um), para massa inicial e massa após remoção total do componente solúvel do ligante, respectivamente. A Figura 28 mostra os valores de f em função do tempo para o mesmo conjunto de dados apresentados na Figura 26.

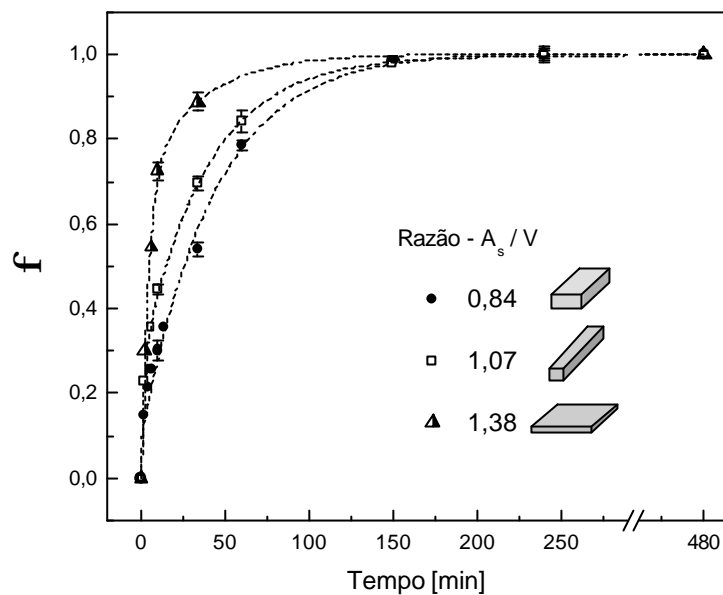


Figura 28. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano a 60°C e forma da peça, conforme indicado no interior da figura.

A temperatura do solvente é outro parâmetro que pode produzir grandes mudanças na cinética de remoção. A influência da temperatura do solvente pode ser observada nas Figuras 29 e 30, para peças com A_s/V de 1,07 e 0,84 respectivamente.

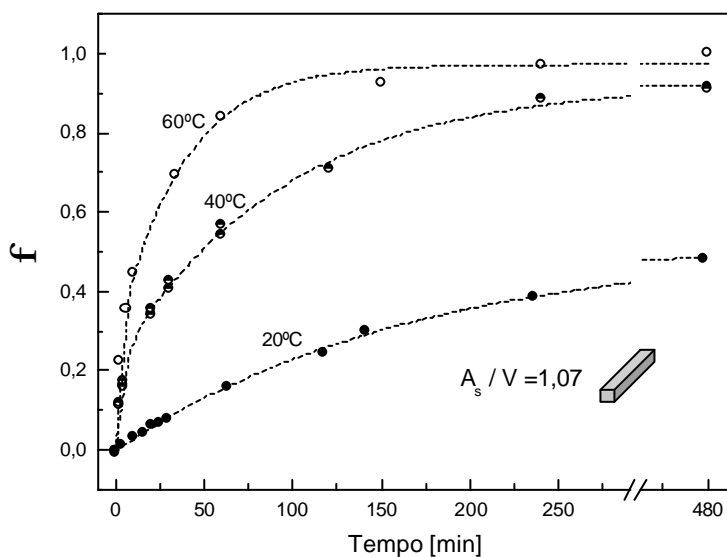


Figura 29. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano a diferentes temperaturas, conforme indicado na figura. ($A_s/V=1,07$)

Em ambos os casos, o aumento da temperatura promove uma melhoria na eficiência do processo de remoção, provavelmente devido ao aumento da solubilidade e da difusividade da PW e do AE no hexano.

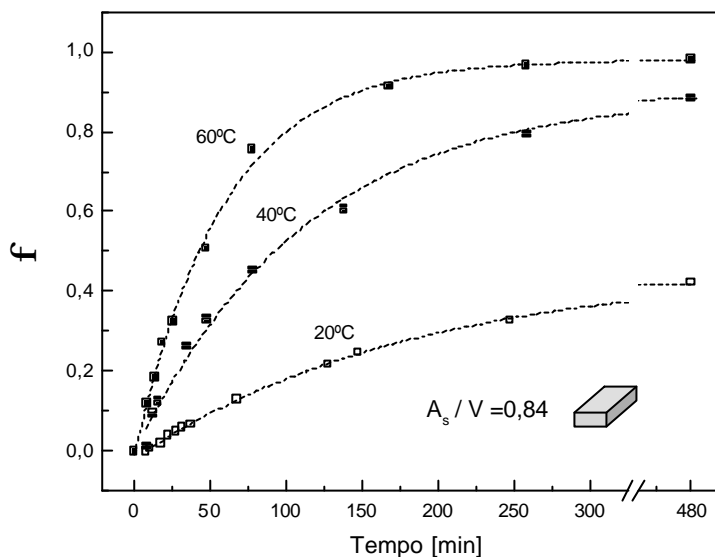


Figura 30. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano a diferentes temperaturas, conforme indicado na figura. ($A_s/V=0,84$)

As peças com relações maiores de A_s/V parecem sofrer menos influência da temperatura, provavelmente devido a diferentes processos de formação de poros e/ou diferentes caminhos de difusão dos componentes solúveis através da peça.

Como a porosidade parece ser um fator determinante da velocidade de remoção dos componentes solúveis, foram obtidas as isotermas de adsorção de nitrogênio para as peças após diferentes tempos de imersão em hexano. O cálculo da porosidade foi feito através do método BJH. A Figura 31 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros para as peças após diferentes tempos de imersão em hexano. De um modo geral, a porosidade das peças cresceu com o aumento do tempo de imersão, como esperado. Entretanto, algumas diferenças foram notadas entre o tamanho e quantidade de poros observados para as diferentes geometrias.

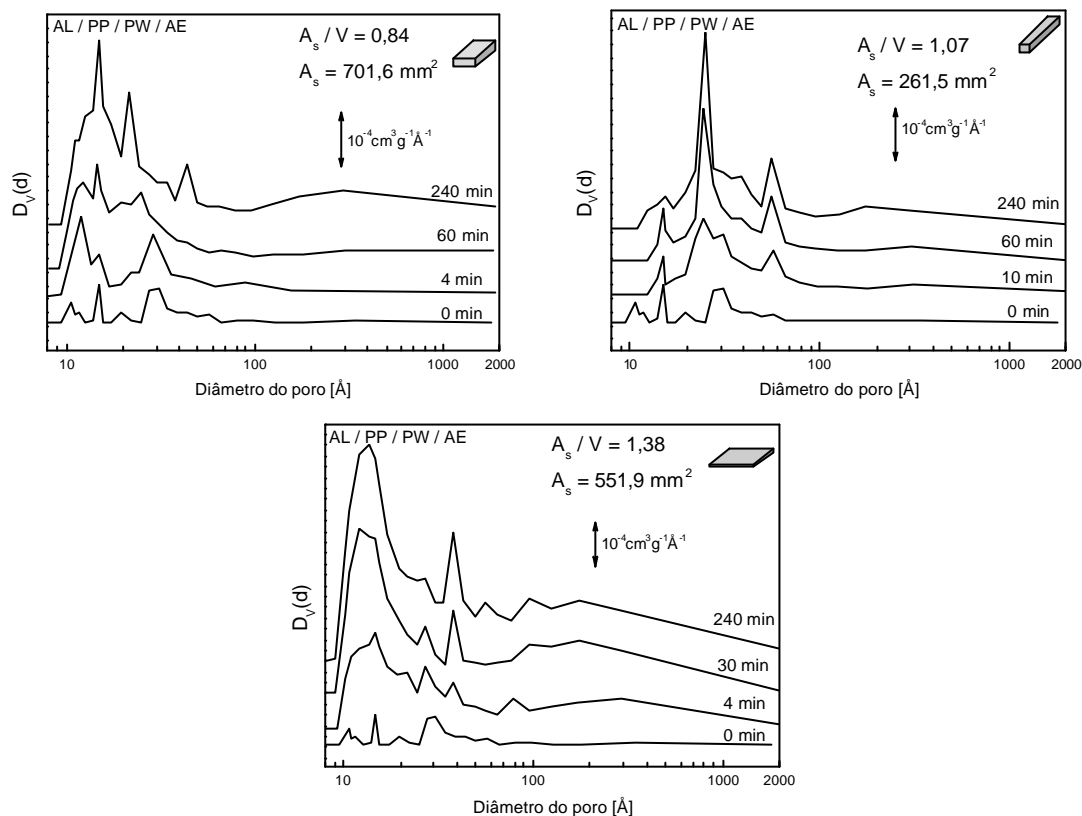


Figura 31. Curvas de distribuição de tamanhos de poros para peças com diferentes geometrias em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C. As razões A_s/V e os tempos de imersão estão indicados no interior das figuras.

Inicialmente, as peças a verde (0 min) apresentaram porosidade relativamente baixa com poros na faixa de 10 a 100 Å. Após poucos minutos de imersão no solvente, a porosidade da peça aumentou para todas as geometrias estudadas, devido à remoção dos componentes solúveis. A porosidade obtida para faixa de 10 a 20 Å, quantificada pela densidade volumétrica de poros $D_v(d)$, foi maior para peças com maior área superficial ao invés da razão A_s/V . Para tempos maiores, todas as peças apresentaram um aumento de porosidade na faixa de 100 a 2000 Å (meso e macroporos), sugerindo que os poros menores, a

medida que os componentes eram removidos, coalesciam em estruturas porosas interconectadas com tamanho de poros maiores.

Para se avaliar o processo de formação dos poros, calculou-se a porosidade volumétrica total através das áreas sob as curvas da Figura 31, corrigidas pelas massas das peças. Após remoção em hexano a 60 °C (Figura 32), as peças com razão A_s/V de 1,38 atingiram a porosidade esperada (20%) em 150 min, que correspondia ao volume ocupado pela PW e pelo AE no interior da peça. Porém, as outras geometrias necessitaram de um tempo maior de imersão para atingir o mesmo nível de porosidade.

Nas temperaturas de 20 e 40 °C, houve uma redução na porosidade final para faixas de 4-6% e 8-11%, respectivamente, para todas as geometrias, sendo estas porosidades menores que a porosidade máxima possível (20%). Estes dados concordam com as variações de massa observadas para as peças e os resultados de termogravimetria. Estes resultados sugerem que o processo de remoção por solvente ocorre mais rapidamente para peças com razões A_s/V maiores, sendo formados poros com dimensões maiores. Além disto, temperaturas do solvente maior induzem uma taxa de remoção maior e parecem ser o parâmetro mais importante para reduzir-se o tempo de remoção por solvente no caso do sistema em estudo.

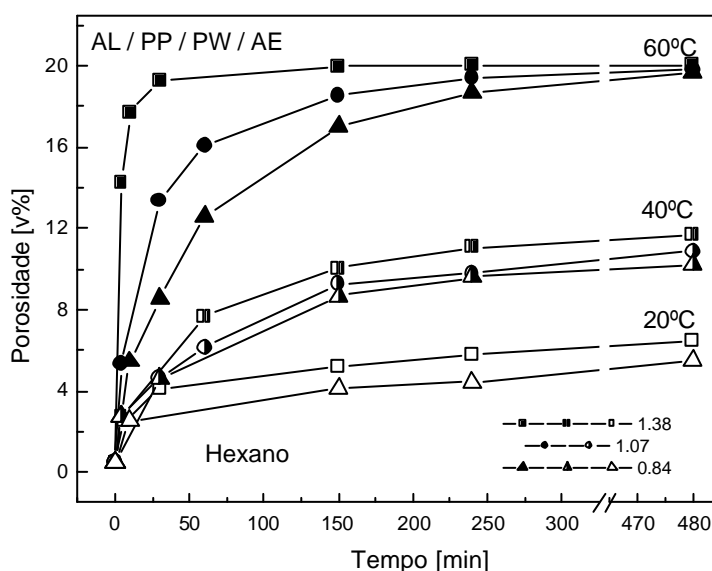


Figura 32. Porosidade volumétrica total de peças com diferentes geometrias em função do tempo de imersão em hexano a diferente temperaturas (indicadas na figura).

A Figura 33 mostra as micrografias de MEV de peças com A_6/V de 1,38 (fratura), em função do tempo de imersão em hexano. As micrografias das peças a verde (Figuras 33a e b) mostraram uma morfologia semelhante desde o centro da peça até regiões próximas a sua superfície. Esta característica sugere que os componentes foram distribuídos homogeneamente na peça após os processos de mistura e injeção, concordando com os dados de TGA, onde foi observada pouca variação de composição nas várias alíquotas retiradas, de uma mesma peça, para análise.

Com 4 min de imersão no hexano, podem ser observadas regiões de vazios, indicados pela seta na Figura 33d, devido provavelmente a formação de poros na superfície das peças, enquanto não foram notadas alterações no interior da mesma (Figura 33c). Após tempos de remoção maiores (Figuras 33e e f), as características morfológicas do centro e da superfície das peças tornaram-se semelhantes, indicando que os componentes PW/AE foram removidos, restando apenas a mistura AL/PP, sendo estes últimos responsáveis pela morfologia final do interior das peças. Comportamentos análogos foram observados para outras as geometrias estudadas.

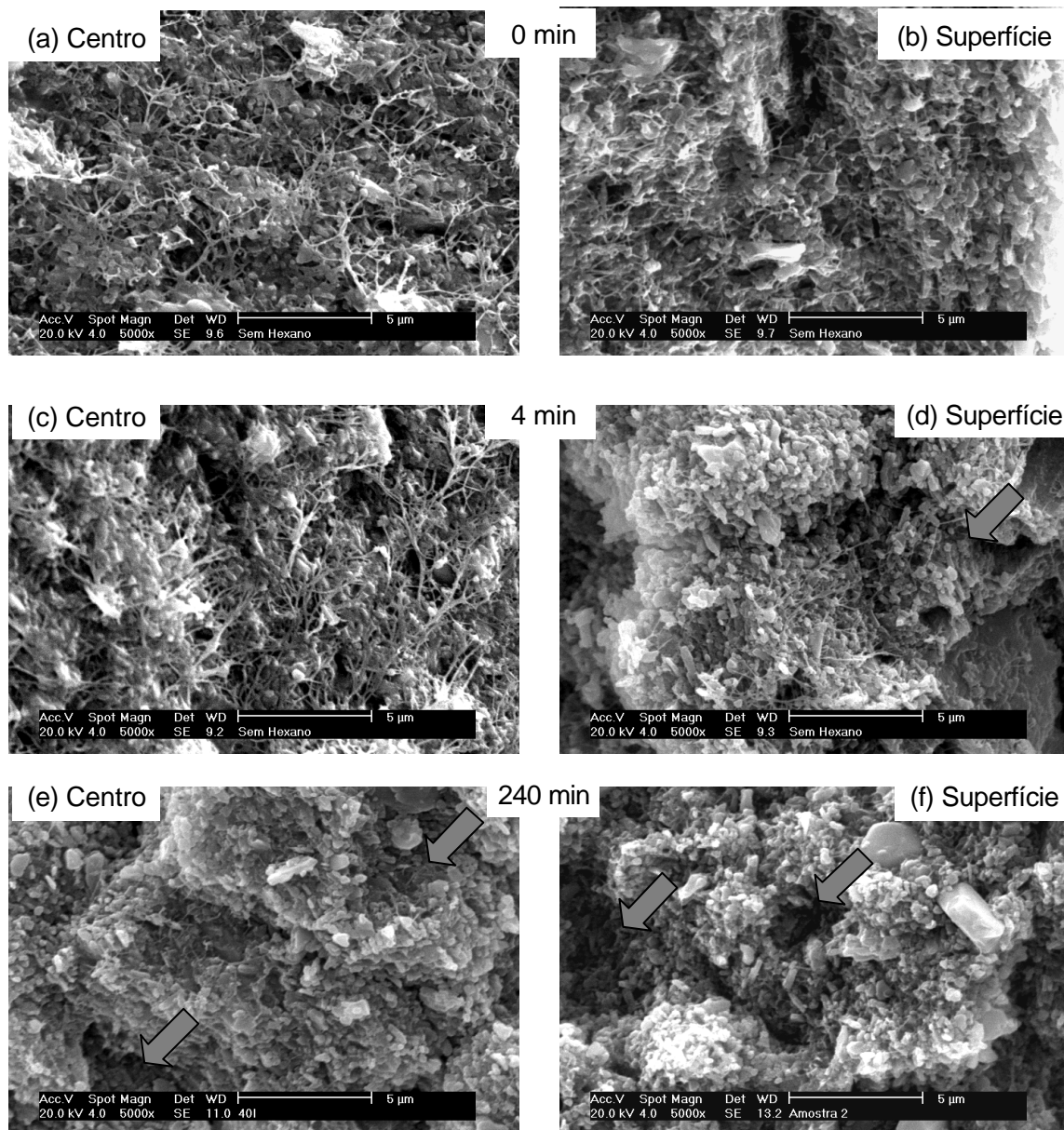


Figura 33. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de fraturas de peças com $A_s/V=1,38$ (regiões próximas ao centro e à superfície) em função do tempo de imersão em hexano a 60 °C, indicado na figura. As setas indicam as regiões de vazios nas peças.

Portanto, a dependência temporal do processo de remoção por solvente pode ser relacionada à acessibilidade do solvente aos componentes solúveis, estando associada à forma geométrica da peça. Por outro lado, esta dependência também pode estar associada à interdifusão das espécies solubilizadas dentro da peça, que devem difundir através de caminhos tortuosos, do interior da peça até a sua superfície para serem removidos.

Dependências semelhantes foram descritas por Shivashankar e German⁵⁰ e por Songlin e colaboradores⁷⁸. Além disto, mudanças na solubilidade e na difusividade da PW e do AE no solvente podem refletir o efeito da temperatura na cinética de remoção destes componentes, analogamente ao observado por Tsai e Chen⁵⁷. Com o objetivo de se estabelecer uma relação entre a quantidade de ligante removida, tempo de remoção e temperatura do solvente, desenvolveu-se, baseado nos dados experimentais, a equação

$$f = \frac{t^{A_s/V}}{B^{A_s/V} + t^{A_s/V}} \quad (\text{Equação 7})$$

onde f é a fração de componentes solúveis removida, t tempo e B é o termo dependente da temperatura. O termo B está relacionado com a temperatura através da Equação 8, onde T é a temperatura absoluta do solvente, k é a constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro, A é um fator pré-exponencial e Q a energia de ativação associada ao processo de remoção dos componentes pelo solvente.

$$B = A \exp\left(\frac{Q}{kTN_A}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

Os valores para B foram determinados para conjuntos de dados experimentais de f , t e A_s/V , relacionado através da equação. A Figura 34 mostra os valores de $\ln B$ em função do inverso da temperatura para o sistema AL/PP/PW/AE. A partir destas curvas, obteve-se valores para Q de $1,01 \pm 0,06$ kJ mol⁻¹, para todas as geometrias estudadas, que pode refletir um processo de solubilização facilitado, devido a fraca interação entre os componentes solúveis e

insolúveis. Os valores dos fatores pré-exponenciais obtidos foram de $7,6 \cdot 10^{-12}$, $5,6 \cdot 10^{-11}$ e $7,6 \cdot 10^{-10}$ para as geometrias 1,38, 1,07 e 0,84 respectivamente. Estes valores podem estar relacionados à influência da razão da área superficial pelo volume na difusão do solvente para o interior da peça e com a evolução da porosidade durante a remoção.

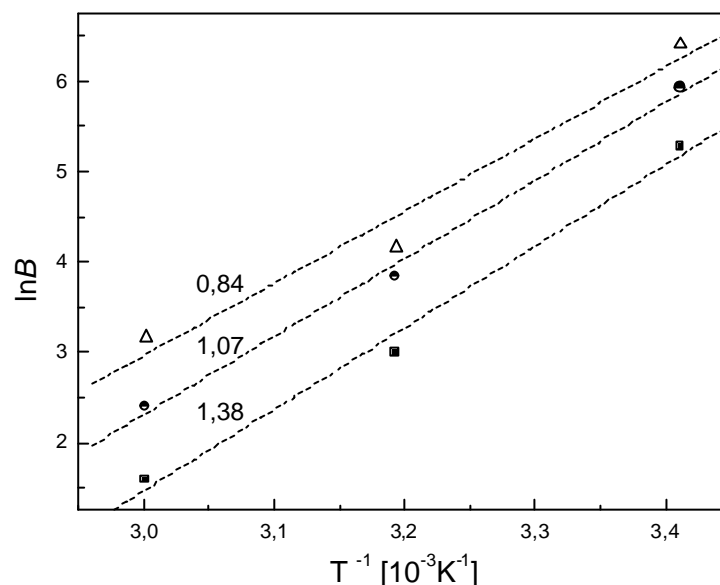


Figura 34. Gráfico de $\ln B$ em função do inverso da temperatura para peças com diferentes geometrias.

As superfícies tridimensionais obtidas através da Equação 7, relacionando a fração f de componentes solúveis removidos (PW/AE), tempo de remoção no hexano e geometria das peças (razão A_s/V), a 20, 40 e 60 °C, são mostradas na Figura 35. Os valores obtidos experimentalmente, representados pelos símbolos na figura, localizaram-se sobre as superfícies, indicando a adequação do modelo proposto através da Equação 7.

A cinética de remoção foi mais afetada pela razão A_s/V a temperaturas mais baixas, devido a variações do parâmetro de solubilidade dos componentes de baixa massa molar no hexano. Este comportamento provavelmente está relacionado à competição entre as cinéticas de difusão e solubilização. Para a

temperatura de 60°C, a superfície calculada é praticamente paralela ao plano f versus A_s/V em tempos inferiores a 100 min, indicando que a remoção dos componentes solúveis neste estágio é rápida e independente da forma da peça. Este comportamento pode estar relacionado a uma diminuição da influência da difusão dos componentes sobre a cinética de remoção.

Por outro lado, este modelo matemático pode ser usado para se estimar a dependência temporal do processo de remoção pelo hexano em peças injetadas, em diferentes geometrias, utilizando-se o sistema AL/PP/PW/AE.

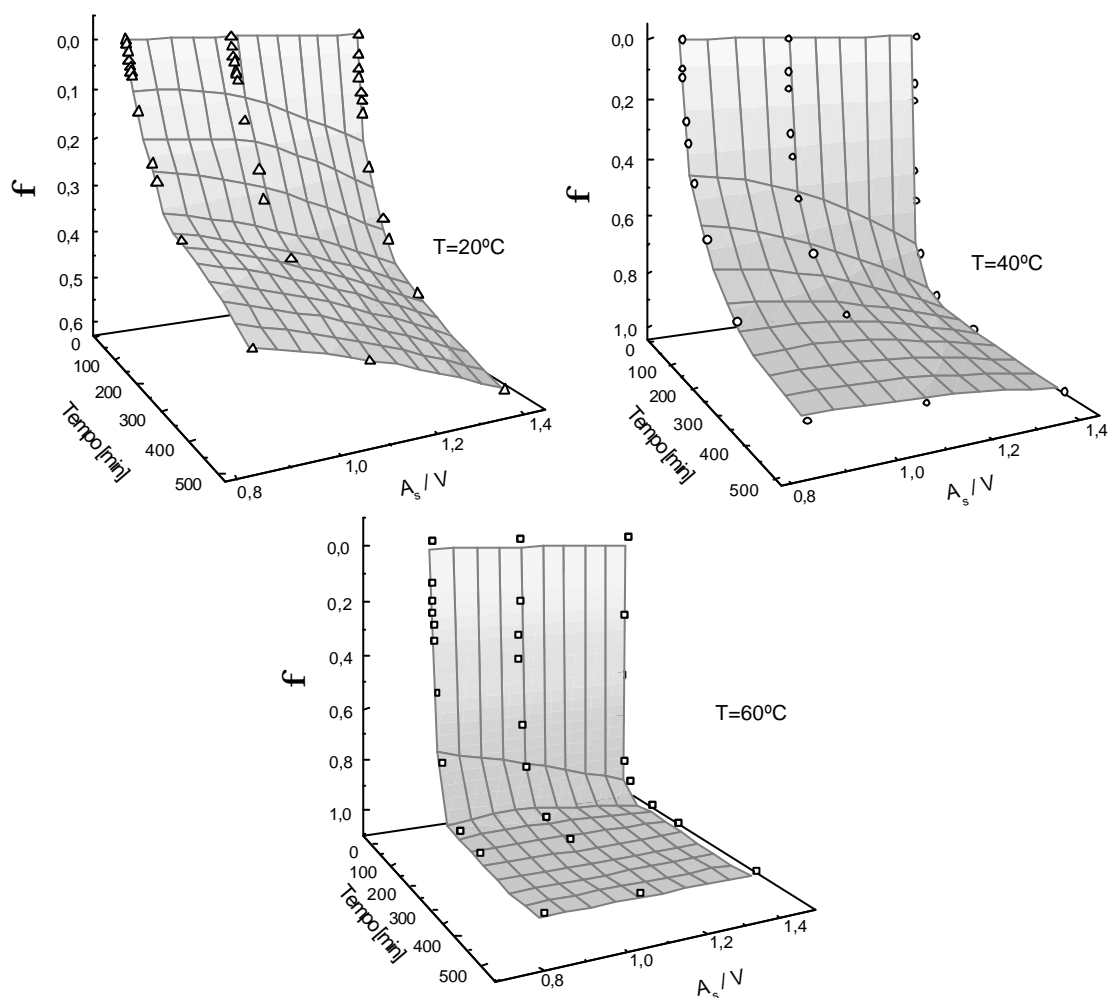


Figura 35. Gráficos tridimensionais da fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em hexano e da forma da peça, a diferentes temperaturas. As superfícies mostradas nos gráficos foram calculadas utilizando-se a Equação 7.

4.2.4 Remoção térmica

Para se avaliar a segunda etapa de remoção, ou seja, o processo de remoção do PP, as peças porosas foram mantidas em um forno, onde ocorreu a decomposição térmica do polímero, sendo os gases produzidos detectados e identificados espectroscopicamente, como descrito na parte experimental.

Os espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados na degradação térmica do PP remanescente na peça em função do tempo ($A_s/V=1,38$ e $T = 450$ °C) são mostrados na Figura 36. Inicialmente, não foram observadas bandas de absorção no espectro de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , como pode ser observado no espectro inicial (0 min), indicando que somente o gás de arraste passava pela célula de análise. Após um pequeno intervalo de tempo (ca. 4 min), observou-se o aparecimento de bandas de absorção devido à produção de gases decorrente da decomposição do PP na peça. As intensidades das bandas aumentaram até tempos da ordem de 20 min, devido a maior produção de gases, porém sem que deslocamentos espectrais fossem observados. Após este máximo, a quantidade de produtos gasosos detectada diminuiu gradativamente, indicado pela redução na intensidade das bandas espectrais, atingindo o final do processo de remoção em cerca de 60 min.

As bandas de absorção observadas em 2985 – 2850 , 3050 e 1608 cm^{-1} , atribuídas a estiramentos –C–H , =C–H e –C=C– respectivamente, indicam a formação de hidrocarbonetos alifáticos e compostos insaturados durante a decomposição. A identificação destes compostos indica que, provavelmente, o mecanismo de decomposição observado concorda com o mecanismo descrito na literatura⁷⁹⁻⁸¹, onde inicialmente a ligação entre os grupos CH_3 e a cadeia principal é rompida heterogeneamente, formando radicais livres que se propagam, formando compostos insaturados. Estes compostos insaturados podem ainda formar compostos aromáticos através de reações de ciclo adição, como a reação de Diels-Alder.

Os espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados da decomposição térmica do PP puro apresentam as mesmas bandas de absorção

quando este se encontrava no interior da peça, sugerindo o mesmo mecanismo de decomposição e possível inexistência de interações com as partículas de alumina. Comportamento análogo foi observado para as outras geometrias estudadas, com pequenas diferenças cinéticas.

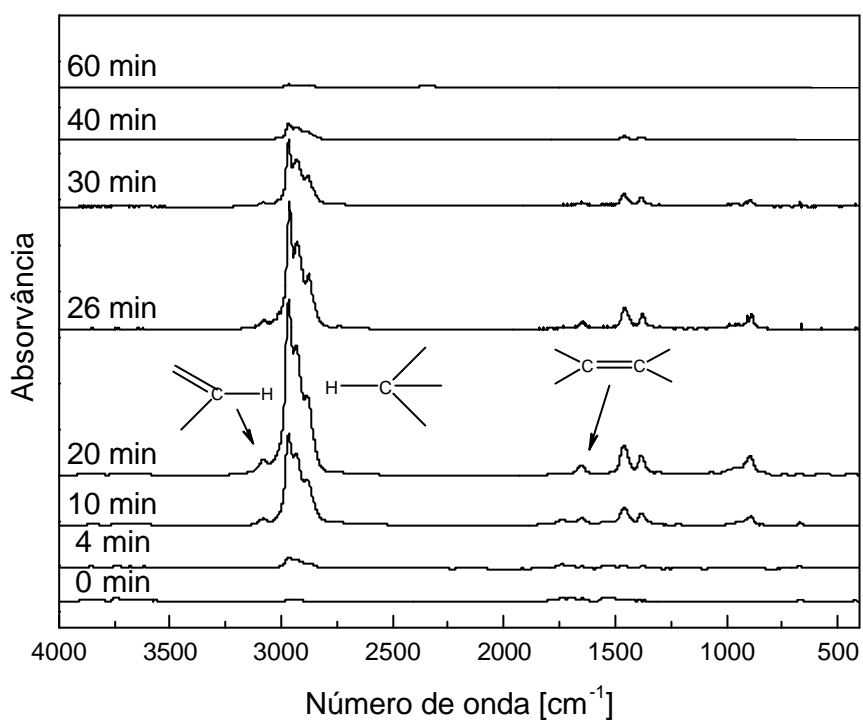


Figura 36. Espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados durante a decomposição térmica do PP (em peças com A_s/V de 1,38) em função do tempo em forno a 450°C.

A cinética de remoção do PP em uma estrutura cerâmica porosa foi avaliada através da quantidade de gases produzidos, como exposto anteriormente, determinados a partir da área sobre a curva nos espectros de infravermelho, na faixa de 3200 a 2750 cm^{-1} , normalizadas para a mesma massa inicial de PP. Esta área denotada por C_1 , com unidades de $\text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$, foi acompanhada em função do tempo. A Figura 37 mostra o mesmo perfil das curvas para o parâmetro C_1 em função do tempo, tanto para o PP puro como para o PP nas peças com diferentes geometrias.

Entretanto, em tempos definidos a quantidade de gases produzidos (C_1) é inversamente proporcional à razão A_s/V , indicando que os processos de decomposição se encontram em diferentes estágios, devidos provavelmente a difusão dos gases através das estruturas porosas. Esta difusão está relacionada com os diferentes “caminhos” que as moléculas devem percorrer desde o interior à superfície das peças. Por outro lado, a interconectividade entre os poros permitiu a eliminação dos compostos formados na decomposição, sem prejuízos à estrutura da peça, indicando que a etapa anterior de remoção por solvente foi efetiva e que nenhum defeito macroscópico foi formado.

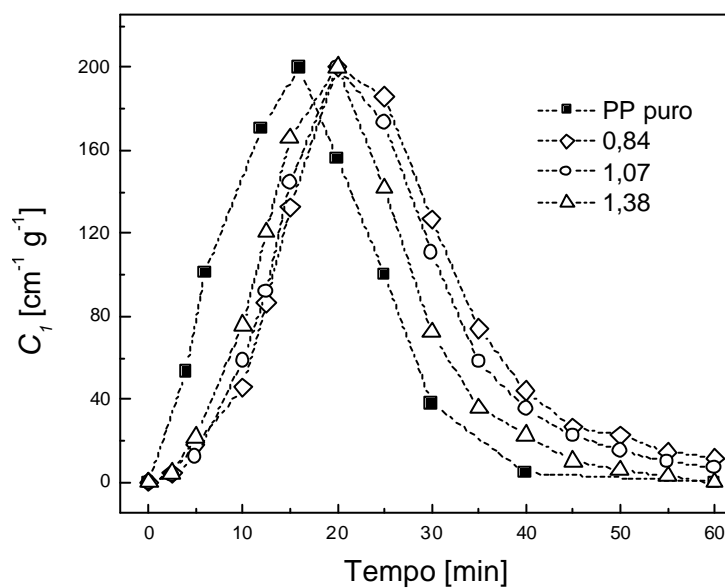


Figura 37. Quantidade de gases produzidos [C_1] pelas decomposições térmicas do PP, puro e nas peças (indicadas na figura), em função do tempo de permanência no forno a 450 °C.

4.3 Sistema AL/PVB/PEG/AE

4.3.1 Remoção por solvente

Na remoção por solvente do sistema AL/PVB/PEG/AE, analogamente ao observado para o sistema que utilizou PP/PW como ligantes, as massas das peças injetadas diminuíram em função do tempo de imersão no solvente, neste caso água, conforme esperado. A variação massa relativa (percentual) em função do tempo de imersão em água a 60°C (Figura 38), indicou a eliminação do componente solúvel (PEG), sendo proporcional à quantidade inicial nas peças, atingindo um valor constante de aproximadamente 13% de perda de massa. A forma das peças parece induzir diferentes cinéticas de remoção também para este sistema. O aumento da razão A_s/V de 0,84 para 1,38 induziu uma diminuição do tempo de remoção, possivelmente devido a um aumento da área de contato entre a superfície da peça e o solvente, por unidade de volume.

A dependência da temperatura também foi estudada, sendo a velocidade de remoção do PEG diretamente proporcional à temperatura do solvente devido, novamente, a mudanças no parâmetro de solubilidade e na difusividade do polímero no solvente.

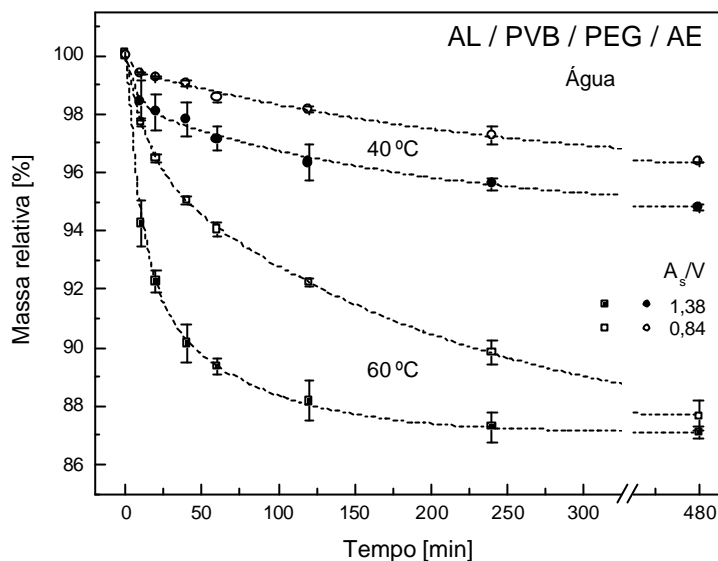


Figura 38. Massas relativas de peças, produzidas com o sistema AL/PVB/PEG/AE em diferentes geometrias, em função do tempo de imersão em água a diferentes temperaturas, conforme indicado na figura.

As curvas de termogravimetria e as respectivas derivadas primeiras para as peças a verde e para peças mantidas em água a 60°C por 24 e 480 min são apresentadas na Figura 39. Inicialmente, as perdas de massa das amostras de peças a verde (0 min) concordaram com as quantidades dos componentes adicionados à mistura a ser injetada, sendo estas perdas atribuídas aos processos de decomposição do AE (estágio I) e do PEG e do PVB (estágio II), nas faixas de temperatura de 210 a 320 °C e 340 a 475°C, respectivamente. Após 24 min de imersão das peças em água, observou-se uma diminuição nos valores de perda de massa do segundo estágio de decomposição, relacionado à diminuição da quantidade de PEG na peça ocasionado pela solubilização. A remoção total de componente solúvel em tempos da ordem de 480 min de imersão foi confirmada, pois as perdas de massa observadas de 1,1 % e 6,2 % (estágios I e II respectivamente), indicavam apenas a presença do AE e do PVB nas peças. Resultados semelhantes foram obtidos para as outras geometrias.

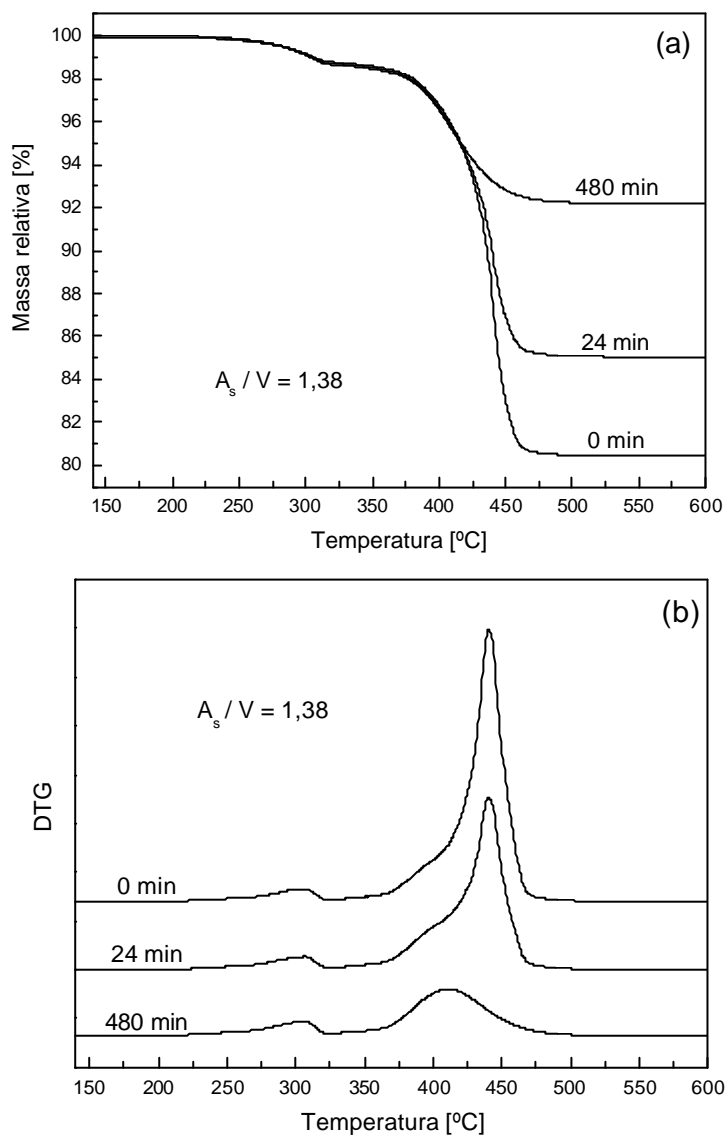


Figura 39. (a) Curvas de análise termogravimétrica de peças injetadas e (b) primeiras derivadas [DTG], em função do tempo de imersão em água a 60 °C (tempos indicados no interior da figura).

Na remoção do ligante com água o fator limitante na escolha da temperatura do solvente foi a qualidade das peças obtidas, ou seja, não foram utilizadas temperaturas superiores a 60°C, pois as peças apresentavam defeitos quando imersas no solvente. Por outro lado, temperaturas menores que 40°C induziram a cinéticas de remoção muito lentas, com tempos totais de remoção da

ordem de 4200 min (aproximadamente 3 dias), tornando a utilização destas condições inviável economicamente.

A variação da fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão, calculada a partir das variações da massa relativa das peças, permitiu avaliar as dependências deste processo com forma da peça e com a temperatura do solvente. A Figura 40a mostra o parâmetro f em função do tempo para peças com diferentes geometrias.

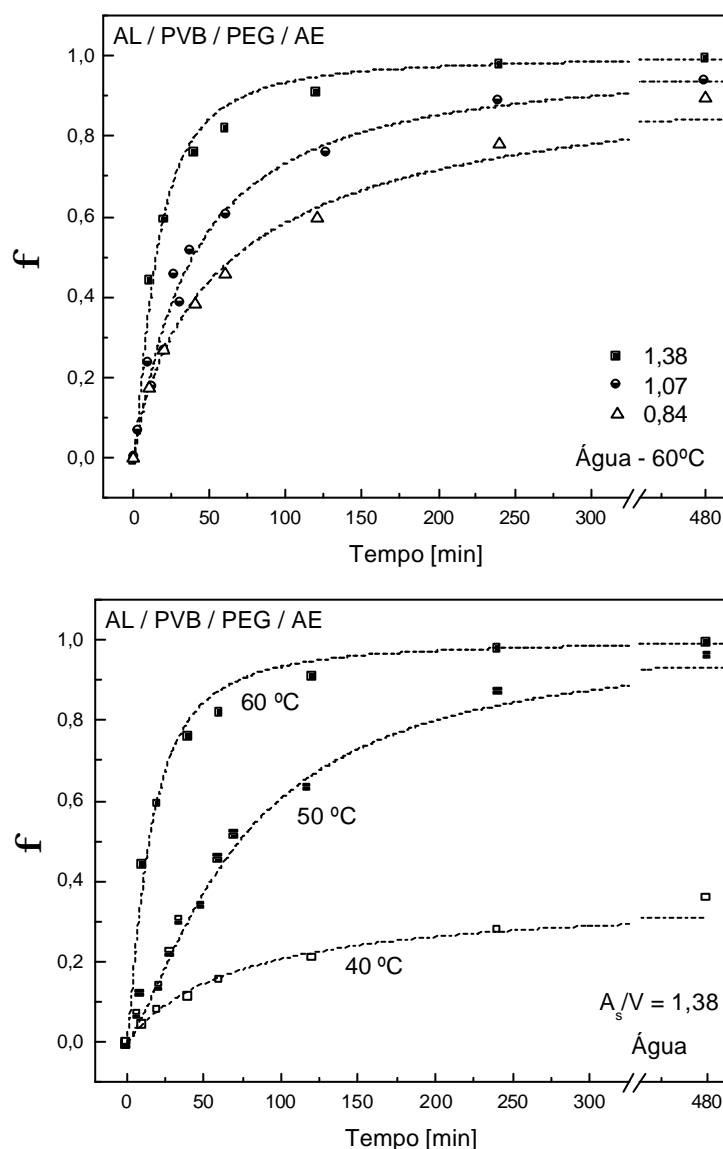


Figura 40. Fração de ligante solúvel removido [f] em função do tempo de imersão em água para: (a) diferentes geometrias e (b) diferentes temperaturas.

Como esperado, a remoção do PEG foi proporcional às razões A_s/V , confirmando a influência da superfície de contato entre o solvente e a peça sobre a cinética de remoção por solvente. As frações de ligante solúvel removido, para peças com A_s/V de 1,38, em função do tempo de imersão em solvente a 40, 50 e 60 °C são apresentadas na Figura 40b. A variação da temperatura do solvente provocou mudanças na cinética de remoção, provavelmente relacionadas a mudanças na solubilidade e difusividade do PEG em água. A influência da temperatura sobre o processo de remoção por solvente foi mais pronunciada para este sistema de ligante quando comparado ao sistema que utilizou a mistura PP/PW. Esta maior influência da temperatura na cinética de remoção do PEG, provavelmente está relacionada aos diferentes tipos de interações presentes no sistema AL/PVB/PEG/AE, como por exemplo, possíveis ligações de hidrogênio entre o PEG e a alumina, e não só a mudanças no parâmetro de solubilidade e na difusividade do polímero em solução.

As curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 41a), para peças antes e após 480 de imersão em água a 60 °C, indicaram, como esperado, um aumento de porosidade, devido à remoção do PEG. Nas peças a verde (0 min), foram observados poros com tamanhos na faixa 10 a 100 Å, indicando uma baixa porosidade. Após a imersão, observou-se um aumento de porosidade, principalmente na faixa acima de 100 Å, sugerindo que a remoção do PEG produziu uma estrutura porosa com poros de dimensões elevadas. A Figura 41b mostra a porosidade volumétrica total, calculada a partir das curvas de distribuição de tamanhos de poros, corrigidas pela massa das peças. Após 480 min de imersão em água a 60 °C, a porosidade atingiu valores próximos à porosidade ocupada anteriormente pelo PEG (30%). Entretanto, os desvios-padrão dos resultados obtidos para as diferentes geometrias sugerem que o método de cálculo das curvas de distribuição de tamanho de poros (método BJH) e, conseqüentemente, a porosidade total são inconscientes para os tamanhos de poros encontrados. Neste método de cálculo, Barret e colaboradores⁶¹ sugerem que poros com diâmetros acima de 600 Å são inconstantes, pois grandes variações na quantidade de nitrogênio adsorvido dentro de um poro com tamanho

elevado levam a pequenas variações na quantidade de poros [$D_V(d)$] com este tamanho específico.

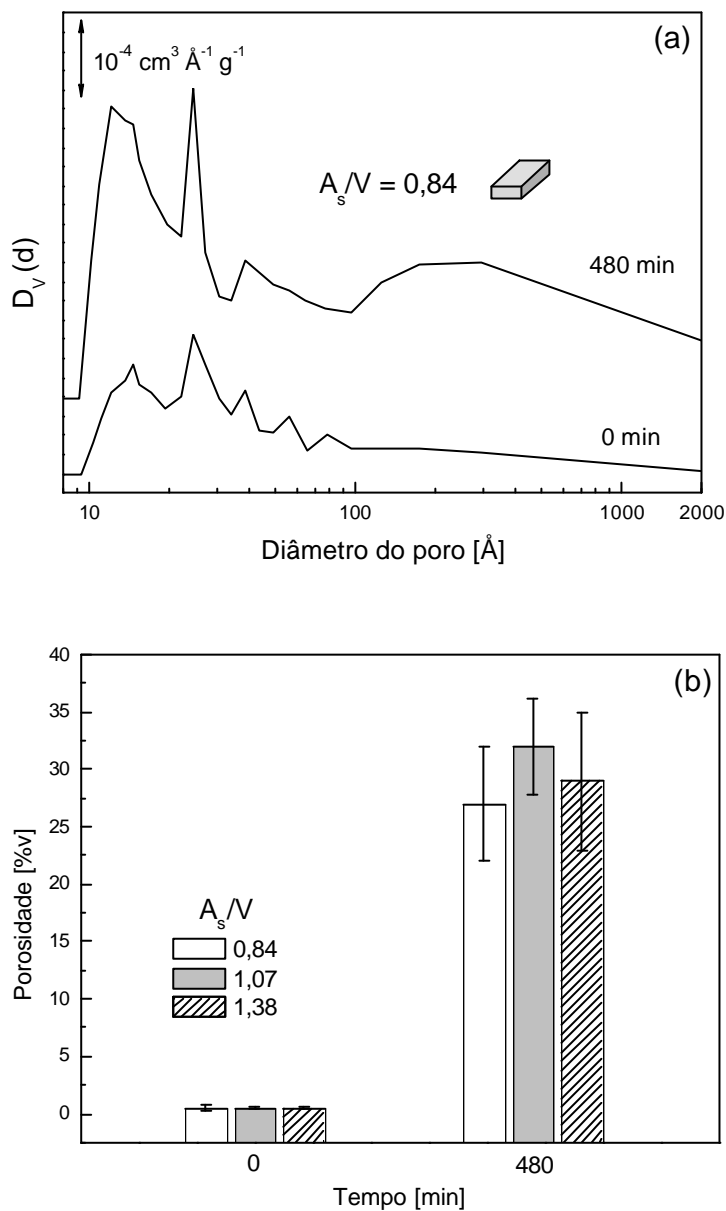


Figura 41. (a) Curvas de distribuição de tamanho de poros e (b) porosidade volumétrica total em função do tempo de imersão em água a 60 °C (tempos de imersão e geometrias da peça indicados no inteiro da figura).

Para se estabelecer para este sistema uma relação entre a quantidade de ligante removida, tempo de remoção e temperatura do solvente foi utilizado o mesmo tratamento matemático descrito anteriormente (Equações 7 e 8). A Figura 42 mostra os valores de $\ln B$ em função do inverso da temperatura do solvente para as diferentes geometrias das peças. O parâmetro Q obtido para este sistema foi de $136 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, para todas as geometrias estudadas. Este valor relativamente elevado pode indicar um processo de solubilização mais dificultoso, devido às interações entre os componentes da mistura e conseqüente maior barreira energética para a remoção do PEG.

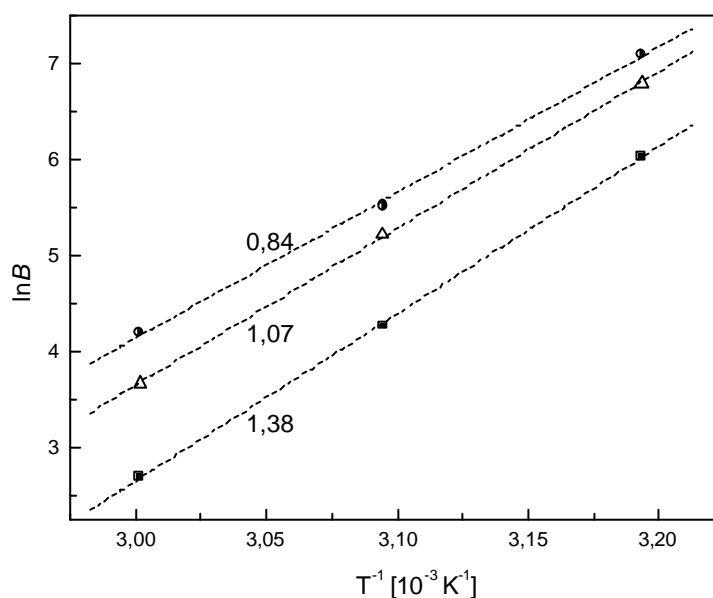


Figura 42. Gráfico de $\ln B$ em função do inverso da temperatura para peças com diferentes geometrias.

Outro fator que pode ter influenciado no valor obtido para Q foi o processo de difusão deste polímero do interior da peça até a superfície, por se tratar de uma molécula com massa molar aproximadamente dez vezes maior quando comparada à massa molar do componente solúvel do sistema anterior (PW). Os valores dos fatores pré-exponenciais obtidos para este sistema foram de $2,7 \cdot 10^{-22}$, $2,0 \cdot 10^{-20}$ e $1,1 \cdot 10^{-18}$ para as geometrias 1,38, 1,07 e 0,84 respectivamente,

podendo ser relacionados com a influência da razão da área superficial pelo volume na difusão do solvente para o interior da peça e com a evolução da porosidade durante a remoção.

A relação entre a fração f do componente solúvel (PEG), tempo de remoção em água e a geometria das peças (razão A_s/V), para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, são mostradas na Figura 43. As superfícies tridimensionais foram obtidas por meio da Equação 7 utilizando o valor de Q e os fatores pré-exponenciais A obtidos para este sistema, onde os valores obtidos experimentalmente são representados pelos símbolos na figura. Para a temperatura de 60 °C, os dados experimentais localizaram-se sobre a superfície calculada indicando que o modelo matemático possui boa correlação nestas condições. A superfície calculada para a temperatura de 50 °C também possui boa correlação com os resultados experimentais. Entretanto, nesta temperatura a influência da geometria da peça parece ser mais pronunciada, indicada pela inclinação da superfície em direção aos valores de A_s/V maiores. A 40 °C a correlação entre a superfície e os dados experimentais diminuiu significativamente, como pode ser observado na figura. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que o parâmetro de solubilidade e difusividade de macromoléculas em solução varia diferentemente do observado para moléculas menores.

Concluindo, o modelo matemático proposto pode ser usado para o sistema AL/PVB/PEG/AE na predição da dependência temporal do processo de remoção do PEG pela água, em peças injetadas com diferentes geometrias, apesar da correlação começar a diminuir em temperaturas da ordem de 40 °C.

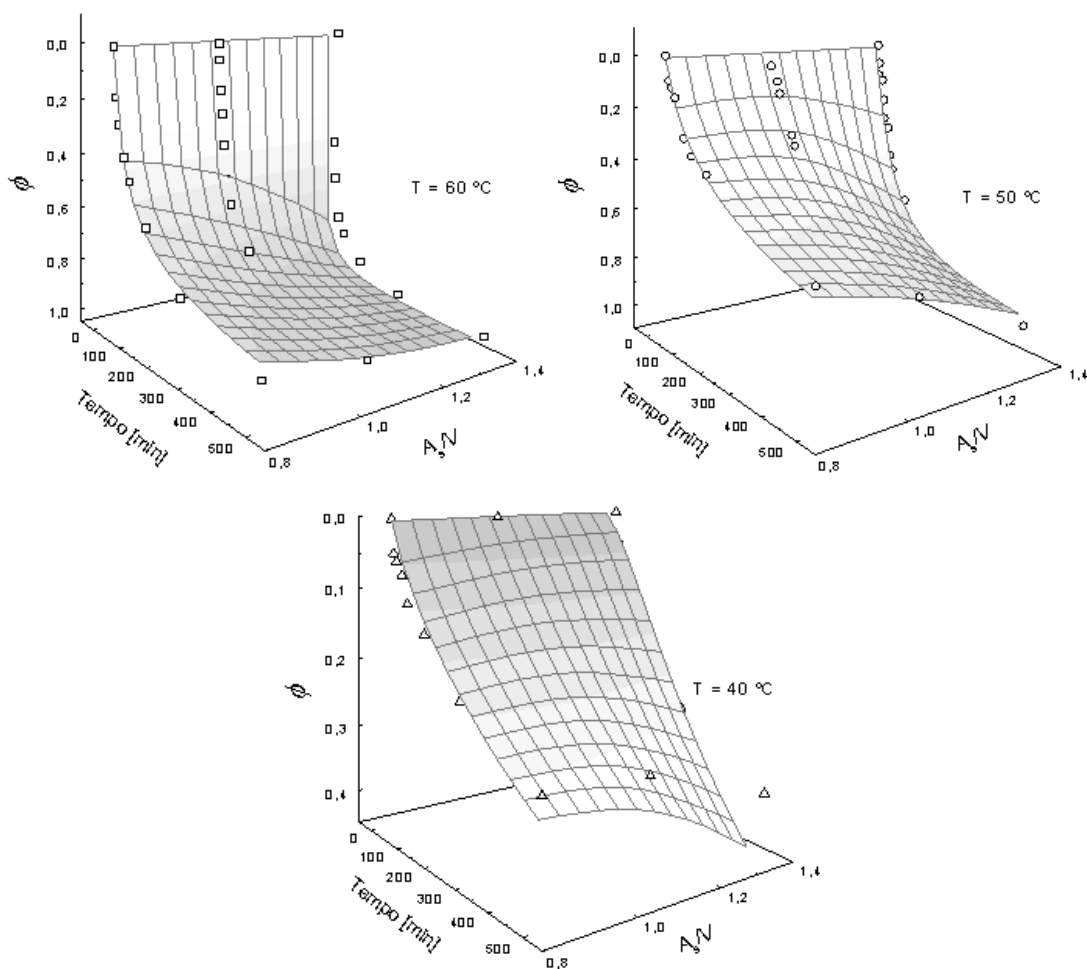


Figura 43. Gráficos tridimensionais da fração de ligante solúvel removido [ϕ] em função do tempo de imersão em água e da forma da peça, a diferentes temperaturas. As superfícies mostradas nos gráficos foram calculadas utilizando-se a Equação 7.

4.3.2 Remoção térmica

Após a remoção do PEG em água, as peças apresentaram em sua composição apenas a AL, PVB e uma pequena quantidade de AE. A Figura 44 mostra os espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados, na degradação térmica dos componentes remanescentes na peça com A_s/V de 1,38, em função do tempo de permanência em forno tubular a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

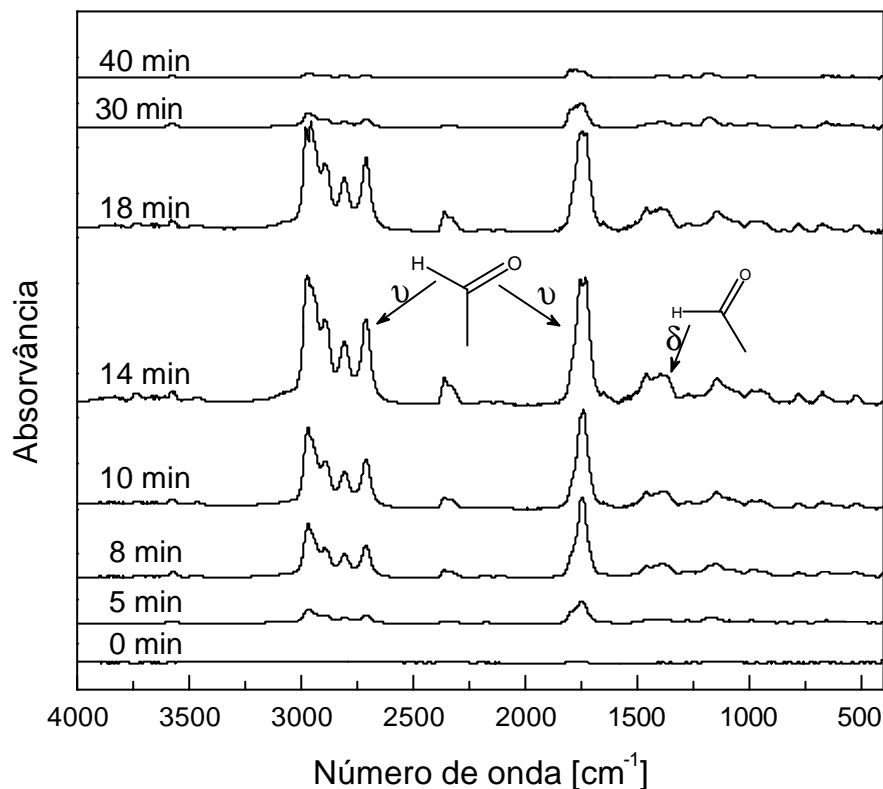


Figura 44. Espectros de infravermelho dos produtos gasosos formados na decomposição térmica do PVB (em peças com A_s/V de 1,38) em função do tempo de permanência no forno a 400°C.

Como esperado, não foram observadas bandas de absorção no espectro inicial, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , pois neste momento nenhum composto orgânico estava presente na célula de análise. Após poucos minutos (ca. 5 min) observouse o aparecimento de bandas de absorção, devido a produção de gases provenientes da decomposição térmica do PVB na peça. Com o passar do tempo, a produção de gases aumentou, indicada pelo aumento de intensidade das bandas de absorção, até se atingir um máximo em 14 min. Após este tempo, a quantidade de gases produzidos diminuiu até se atingir o final do processo de remoção térmica por volta de 40 min. Durante a remoção de PVB não foram observados deslocamentos espectrais, sugerindo que os mesmos compostos gasosos foram formados durante a decomposição, e possivelmente o mesmo

mecanismo foi seguido durante todo o processo. Os espectros mostraram a presença de bandas relativas aos estiramentos C–H em 2720 cm^{-1} , aos estiramentos C=O (em 1750 cm^{-1}) e a deformação angular em 1390 cm^{-1} relativa a deformação do ângulo da ligação $-(\text{C}=\text{O})-\text{H}$, indicando que ocorreu predominantemente a formação de aldeídos, provavelmente o butanal. O aparecimento do butanal durante a decomposição térmica do PVB também foi observado por Seo e colaboradores⁸² e por Liao e Viswanath⁸³. Tanto para o PVB puro quanto para o PVB em peças com outras geometrias, foram observadas as mesmas bandas características, indicando que o mecanismo de decomposição observado em todos os casos foi o mesmo.

A velocidade de remoção do polímero estrutural, neste caso o PVB, foi avaliada através da quantidade de gases produzidos. Estas quantidades, denotadas por C_2 , foram determinadas a partir das áreas sobre a curva nos espectros de infravermelho, na faixa de 1900 a 1600 cm^{-1} , normalizadas para a mesma massa inicial de PVB, sendo acompanhadas em função do tempo (Figura 45).

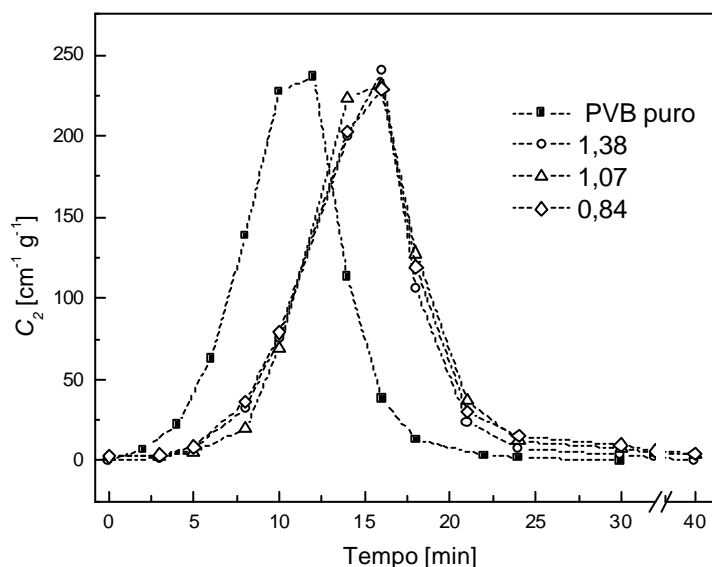


Figura 45. Quantidade de gases produzidos [C_2] pelas decomposições térmicas do PVB, puro e nas peças (indicadas na figura), em função do tempo de permanência no forno a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Observou-se o mesmo perfil de decomposição tanto para o PVB puro, como no interior das peças. O parâmetro C_2 indicou uma diferença no tempo de remoção do PVB puro quando comparado ao PVB dentro da estrutura porosa das peças, devido provavelmente à difusão dos gases através da estrutura porosa interconectada das peças, desde o seu interior até a superfície. Por outro lado, parece que a forma da peça tem pouca influência neste processo, possivelmente por se tratar de um processo rápido, pois a peça possui uma porosidade relativamente elevada e pequena quantidade de PVB, minimizando o efeito da difusão dos gases.

4.4 Sinterização

A sinterização das peças permitiu avaliar os defeitos produzidos durante os processos de remoção do veículo orgânico. Para tanto, as peças com diferentes geometrias foram submetidas a sinterização em um forno resistivo, em temperaturas da ordem de 1600°C. A sinterização ocorreu de maneira uniforme, sem provocar defeitos visíveis. As fotografias das peças sinterizadas, produzidas a partir dos dois sistemas em estudo (Figura 46), sugerem que este processo de transformação foi efetivo, resultando em peças cerâmicas livres de defeitos. As peças de alumina apresentaram densidades da ordem de 95-98% da densidade teórica da AL, estando em concordância aos valores descritos na literatura para peças moldadas por injeção^{1, 11, 30, 31}.



Figura 46. Fotografia das peças de alumina sinterizadas, produzidas por moldagem de pós por injeção a partir dos sistemas em estudo.

5 Conclusões

A alumina apresentou interações com o ácido esteárico, provavelmente por meio de ligações de hidrogênio, observadas espectroscopicamente e por meio de isotermas de adsorção, indicando a efetiva ação deste ácido como surfactante.

As misturas de polipropileno e parafina apresentaram um certo grau de miscibilidade, demonstrado por calorimetria, provocando uma mudança na estrutura cristalina do PP. Esta mudança foi evidenciada pelo aparecimento da forma cristalina **b**, demonstrado pelos dados de difração de raios-X.

O processo de remoção por solvente mostrou se efetivo para ambos os sistemas, através da completa remoção dos componentes solúveis (parafina e poli(etileno glicol)), confirmada termogravimetricamente. A forma da peça (quantificada pela razão da área superficial pelo volume) induziu diferentes cinéticas de remoção, devido a diferentes áreas de contato entre os solventes (hexano e água) e a peça. A temperatura do solvente produziu diferentes velocidades de remoção, devido a mudanças no parâmetro de solubilidade e difusividade dos componentes solúveis nos solventes, sendo inversamente proporcional ao tempo total de remoção.

O modelo matemático proposto para o processo de remoção por solvente apresentou boa correlação com os valores obtidos experimentalmente, evidenciando a dependência deste processo pela forma da peças e pela temperatura dos solventes.

Por outro lado, a solubilização dos componentes pelos solventes induziu a formação de uma estrutura porosa interconectada no interior das peças, como sugerido pelo tratamento matemático das isotermas de adsorção. As porosidades totais obtidas concordaram com os volumes ocupados pelos componentes solúveis antes da remoção.

O processo de remoção térmica dos polímeros estruturais (PP e PVB) foi facilitado pela porosidade, resultando em peças livres de defeitos. A decomposição térmica do polipropileno produziu, principalmente hidrocarbonetos alifáticos e compostos com insaturações. A cinética de remoção do PP,

determinada espectroscopicamente pela quantidade de produtos gasosos formados, indicou que, provavelmente, a cinética de decomposição do PP nas peças foi o mesmo seguido pelo PP puro. A influência da forma das peças sobre este processo também foi observada, indicando que em tempos definidos quantidade de gases produzidos é proporcional à razão A_s/V .

A decomposição térmica do poli(butiral de vinila) nas peças produziu principalmente aldeídos, possivelmente com predominância do butanal. A cinética de remoção do PVB nas peças, determinada pela quantidade de gases produzidos, indicou que o mecanismo de decomposição seguido foi o mesmo quando comparado ao observado para o PVB puro, resultando nos mesmos produtos de decomposição. A forma da peça mostrou ter pouco influência sobre o processo de remoção térmica, devido provavelmente à minimização do efeito da difusão, causada pela porosidade relativamente alta da peça e pela quantidade reduzida de PVB.

Finalizando, a sinterização mostrou que nenhum defeito foi gerado durante a produção de peças de alumina nas diferentes formas, sugerindo que o conhecimento amplo das etapas do processo pode tornar a moldagem de pós por injeção ainda mais interessante economicamente.

6 Referências

1. German, R. M., Bose, A., ***Injection Molding of Metals and Ceramics***, Princeton: Metal Powder Industries Federation, 413p., **1997**.
2. Chan, T.-Y., Lin, S.-T., *Injection molding of Fe-Ni-P composite powders prepared by electroless nickel plating and the magnetic properties of the sintered alloys*, **Journal of Materials Processing Technology**, 89-90: p.165-170, **1999**.
3. Milke, E. C., Rei, M., de Souza, J. P., Schaeffer, L., *Powder injection molded strontium-ferrite magnets*, **International Journal of Powder Metallurgy**, 37(5): p.47-51, **2001**.
4. Lee, S. H., Jeung, W. Y., *Anisotropic injection molding of strontium ferrite powder using a PP/PEG binder system*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 226-230(2): p.1400-1402, **2001**.
5. Justino, J. G., de Resende, L. M., Fredel, M. C., Wendhausen, P. A. P., Neto, J., Ristow, K. W., Klein, A. N., *Powder injection molding: A comparison of two debinding procedures based on solvent extraction*, **Advanced Powder Technology**, 299-3: p.448-456, **1999**.
6. Fredel, M. C., Rezendi, L. M., *Influence of feedstock homogeneity on debinding of injection moulded parts*, **Metal Powder Report**, 54(4): p.40, **1999**.
7. Maca, K., Trunec, M., Cihlar, J., *Injection moulding and sintering of ceria ceramics*, **Ceramics International**, 28(3): p.337-344, **2002**.
8. Trunec, M., Cihlar, J., *Thermal debinding of injection moulded ceramics*, **Journal of the European Ceramic Society**, 17(2-3): p.203-209, **1997**.
9. Trunec, M., Cihlar, J., *Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings*, **Journal of the European Ceramic Society**, 22(13): p.2231-2241, **2002**.
10. Cihlar, J., Trunec, M., *Injection moulded hydroxyapatite ceramics*, **Biomaterials**, 17(19): p.1905-1911, **1996**.
11. Millán, A. J., Moreno, R., Nieto, M. I., *Aqueous injection moulding of alumina using agarose*, **Materials Letters**, 47(6): p.324-328, **2001**.

12. Millán, A. J., Nieto, M. I., Moreno, R., *Aqueous injection moulding of silicon nitride*, **Journal of the European Ceramic Society**, 20(14-15): p.2661-2666, **2000**.
13. Willians, B., *A \$2 billion business?*, **Metal Powder Report**, 57(3): p.6-7, **2002**.
14. Belhadjhamida, H., **Powder Injection Molding Process and Apparatus**, United State Patent Application Publication, Mold-Masters Limited, N° US 2002/0058136 A1, **2002**.
15. Bishop, I. H., Masheder, D., **Binder Removal**, United States Patent, AVX Limited, Paignton (GB), United States of America, N° 6,197,252 B1, **2001**.
16. Chatterjee, D. K., Ghosh, S. K., Hutchinson, W. J., **Injection Molding of Fine Ceramics**, United State Patent, Eastman Kodak Company, N° 6,156,246, **2000**.
17. Hullman, H.-D., Gladbach, B., Schaer, U., Schuermann, L., Wulf, B., **Method for the Production of an Intermediate Product wich can be Injection Molded**, United State Patent, Gebrueder Loedige Maschinen-gesellschaft mit beschraenkter Haftung, N° 6,234,660 B1, **2001**.
18. Isehara, H. O., Kyoto, K. S., Fujisawa, H. Y., Hiratsuka, T. S., Chigasaki, Y. M., **Polyamide Base Binder for use in Metal Powder Injection Molding Process**, United State Patent, Sanwa Chemical Industry Co., Ltd., N° 5,002,988, **1991**.
19. Meinhardt, H., Meyer, B., Knuwer, M., Fister, D., Wiezoreck, W., **Process for the Production of Composite Components by Powder Injection Molding, and Composite Powders Suitable for this Purpose**, United State Patent Application Publication, Bayer Corporation, N° US 2002/0068005 A1, **2002**.
20. Schenectady, F. J. K., Schenectady, S. M. D., **Method for Removing Volatile Components from Gel-Cast Ceramic Article**, United State Patent Application Publication, General Electric Company, N° US 2002/0109249 A1, **2002**.
21. Seyama, Y., Shimizu, Y., Iijima, S., **Raw Material for Injection Molding**, United State Patent, Fujitsu Limited, N° 5,741,833, **1998**.

22. Seyama, Y., Shimizu, Y., Iijima, S., **Raw Material For Injection Molding**, United State Patent Application Publication, Staas & Halsey LLP, N° US 2001/0049412 A1, **2001**.
23. Suzuki, K., Fukushima, T., **Binder for Injection Molding of Metal Powder or Ceramic Powder and Molding Composition and Molding Method wherein the same is used**, United States Patent, Yamaha Corporation (JP), United States of America, N° 6,671,360 B1, **2001**.
24. Tang, X., **Polymeric Binder**, United States Patent, Rhom and Haas Company, Philadelphia, Pa., United States of America, N° 5,599,890, **1997**.
25. Walpole, F. D. M., Hanson, S. C., **Precision Powder Injection Molded Implant with preferentially Leached Texture Surface and Method of Manufacture**, United State Patent, Johnson & Johnson Professional, Inc., United States of America, N° 6,022,509, **2000**.
26. Yang, X., Petcavich, R. J., **Powder and Binder Systems for Use in Metal and Ceramic Powder Injection Molding**, United State Patent, Planet Polymer Technologies, Inc., United State of America, N° 6,008,281, **1999**.
27. Johnson, J. L., German, R. M., *PIM materials*, **Advanced Materials & Processes**, 161(4): p.35-39, **2003**.
28. German, R. M., *The scientific status of metal powder injection molding*, **International Journal of Powder Metallurgy**, 36(3): p.31-36, **2000**.
29. German, R. M., *Prediction of Sintered Density for Bimodal Powder Mixtures*, **Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, 23(5): p.1455-1465, **1992**.
30. Reed, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, 2nd ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 658p., **1995**.
31. Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G., *Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials selection*, **International Journal of High Technology Ceramics**, 2(1): p.1-31, **1986**.
32. Supati, R., Loh, N. H., Khor, K. A., Tor, S. B., *Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding*, **Materials Letters**, 46(2-3): p.109-114, **2000**.

33. Resende, L. M., Klein, A. N., Prata, A. T., *Rheological properties of granulometric mixtures for powder injection molding*, **Advanced Powder Technology**, 189-1: p.598-603, **2001**.
34. Li, S. L., Li, Y. M., Qu, X. H., Huang, B. Y., *Rheological properties of metal injection molding feedstock*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 12(1): p.105-108, **2002**.
35. Yang, W.-W., Yang, K.-Y., Hon, M.-H., *Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks*, **Materials Chemistry and Physics**, 78(2): p.416-424, **2003**.
36. Huang, B. Y., Fan, J. L., Liang, S. Q., Qu, X. H., *The rheological and sintering behavior of W-Ni-Fe nano-structured crystalline powder*, **Journal of Materials Processing Technology**, 137(1-3): p.177-182, **2003**.
37. Zhu, B. J., Qu, X. H., Tao, Y., *Powder injection molding of WC-8%Co tungsten cemented carbide*, **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 20(5-6): p.389-394, **2002**.
38. Li, D. X., Qu, X. H., Huang, B. Y., Zhong, X. X., Li, S. L., Li, Y. M., *A novel PEG-based binder for metal injection molding*, **Rare Metal Materials and Engineering**, 30(2): p.97-100, **2001**.
39. Park, M. S., Kim, J. K., Ahn, S., Sung, H. J., *Water-soluble binder of cellulose acetate butyrate/poly(ethylene glycol) blend for powder injection molding*, **Journal of Materials Science**, 36(23): p.5531-5536, **2001**.
40. Yang, W.-W., Yang, K.-Y., Wang, M.-C., Hon, M.-H., *Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders*, **Ceramics International**, 29(7): p.745-756, **2003**.
41. Kim, Y. H., Lee, Y. W., Park, J. K., Lee, C. H., Lim, J. S., *Supercritical carbon dioxide debinding in metal injection molding (MIM) process*, **Korean Journal of Chemical Engineering**, 19(6): p.986-991, **2002**.
42. Liang, S., Huang, B., Ahmad, Z. A., Mohd Noor, A. F., Hussin, K., *Preparation and evaluation of Al₂O₃ plastic forming feedstock with partially water soluble polymer as a binder*, **Journal of Materials Processing Technology**, 137(1-3): p.128-131, **2003**.

43. Li, Y. M., Liu, S. J., Qu, X. H., Huang, B. Y., *Thermal debinding processing of 316L stainless steel powder injection molding compacts*, **Journal of Materials Processing Technology**, 137(1-3): p.65-69, **2003**.
44. Chang, C. Y., *Numerical simulation of two-dimensional wick debinding in metal powder injection molding*, **Advanced Powder Technology**, 14(2): p.177-194, **2003**.
45. Ying, S. J., Lam, Y. C., Yu, S. C. M., Tam, K. C., *Thermal debinding modeling of mass transport and deformation in powder-injection molding compact*, **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, 33(3): p.477-488, **2002**.
46. Shengjie, Y., Lam, Y. C., Yu, S. C. M., Tam, K. C., *Thermo-mechanical simulation of PIM thermal debinding*, **International Journal of Powder Metallurgy**, 38(8): p.41-55, **2002**.
47. Ying, S. J., Lam, Y. C., Yu, S. C. M., Tam, K. C., *Two-dimensional simulation of mass transport in polymer removal from a powder injection molding compact by thermal debinding*, **Journal of Materials Research**, 16(8): p.2436-2451, **2001**.
48. Krug, S., Evans, J. R. G., ter Maat, J. H. H., *Effect of polymer crystallinity on morphology in ceramic injection molding*, **Journal of the American Ceramic Society**, 84(12): p.2750-2756, **2001**.
49. Lam, Y. C., Shengjie, Y., Yu, S. C. M., Tam, K. C., *Simulation of polymer removal from a powder injection molding compact by thermal debinding*, **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, 31(10): p.2597-2606, **2000**.
50. Shivashankar, T. S., German, R. M., *Effective length scale for predicting solvent-debinding times of components produced by powder injection molding*, **Journal of the American Ceramic Society**, 82(5): p.1146-1152, **1999**.
51. Rodrigues, D., Tschiptschin, A. P., *Evaluation of binder burnout by thermal analysis*, **Advanced Powder Technology**, 299-3: p.439-447, **1999**.

52. Liu, S. J., Huang, B. Y., Qu, X. H., Zhong, X. X., Yan, W. H., Li, Y. M., *Thermal debinding mechanism of metal injection molding compacts in vacuum*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 9(2): p.338-341, **1999**.
53. Yang, M. J., German, R. M., *Nanophase and superfine cemented carbides processed by powder injection molding*, **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 16(2): p.107-117, **1998**.
54. Thomas, Y., Marple, B. R., *Partially water-soluble binder formulation for injection molding submicrometer zirconia*, **Advanced Performance Materials**, 5(1-2): p.25-41, **1998**.
55. Toy, C., Palaci, Y., Baykara, T., *A new ceramic thread-guide composition via low-pressure injection molding*, **Journal of Materials Processing Technology**, 51(1-4): p.211-222, **1995**.
56. Angermann, H. H., VanderBiest, O., *Binder removal in powder injection molding*, **Reviews in Particulate Materials**, 3: p.35-69, **1995**.
57. Tsai, D.-S., Chen, W.-W., *Solvent debinding kinetics of alumina green bodies by powder injection molding*, **Ceramics International**, 21(4): p.257-264, **1995**.
58. Hwang, K. S., Hsieh, Y. M., *Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts*, **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, 27(2): p.245-253, **1996**.
59. Liao, N. F., Lin, S. T., *Controlling the structural integrity of injection molded parts in debinding and sintering by experimental design*, **Materials and Manufacturing Processes**, 12(4): p.661-671, **1997**.
60. Li, D. X., Qu, X. H., Huang, B. Y., Zhong, X. X., Li, S. L., Li, Y. M., *Novel PEG-based binder system and its debinding properties for MIM*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 11(1): p.90-94, **2001**.
61. Barret, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen*

- Isotherms*, **Journal of the American Chemical Society**, 73(1): p.373-380, **1951**.
62. Kurata, M., Tsunashima, Y., Iwama, M., Kamada, K., **Cap. IV - Solution properties - Viscosity - molecular weight relations and unperturbed dimensions of linear chain molecules.**, in *Handbook of Polymers*, Editor Immergut, E. H., John Wiley and sons: New York, p.IV -1 - IV-60, **1975**.
63. Harima, E., **Estudo da moldagem de pós por injeção com ênfase na formulação e remoção de ligantes**, *Tese de doutorado*, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 112p., **2001**.
64. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 3 ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 340p., **1974**.
65. Tseng, W. J., Liu, D.-M., Hsu, C.-K., *Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics*, **Ceramics International**, 25(2): p.191-195, **1999**.
66. Fan, J. L., Huang, B. Y., Qu, X. H., *Effects of milling and active surfactants on rheological behavior of powder injection molding feedstock*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 11(2): p.196-199, **2001**.
67. Herranz, G., Levenfeld, B., Varez, A., Torralba, J. M., Piemme, J., Heaney, D., German, R. M., **Metal injection moulding (Mim) of M2 high speed steel using a polyethylene based binder**, in *Thermec'2003, Pts 1-5*, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD: Zurich-Uetikon, p.4361-4366, **2003**.
68. Lin, S. T., German, R. M., *Interaction between Binder and Powder in Injection-Molding of Alumina*, **Journal of Materials Science**, 29(19): p.5207-5212, **1994**.
69. Chan, T. Y., Lin, S. T., *Effects of Stearic-Acid on the Injection-Molding of Alumina*, **Journal of the American Ceramic Society**, 78(10): p.2746-2752, **1995**.

70. Tien-Yin, C., Shun-Tian, L., *Effects of stearic acid on the injection molding of alumina*, **Journal of the American Ceramic Society**, 78(10): p.2746-2752, **1995**.
71. Krupa, I., Luyt, A. S., *Thermal properties of polypropylene/wax blends*, **Thermochimica Acta**, 372(1-2): p.137-141, **2001**.
72. Endo, Y., Nozaki, K., Yamamoto, T., Naiki, M., *Crystallization of a and g phases in isotactic polypropylene copolymer with low ethylene content*, **Journal of Macromolecular Science Physics**, 42: p.697, **2003**.
73. Li, J. X., Cheung, W. L., Jia, D., *A study on the heat of fusion of b-polypropylene*, **Polymer**, 40: p.1219, **1999**.
74. Lotz, B., *a and b phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrancy' in polymer crystallization*, **Polymer**, 39(19): p.4561, **1998**.
75. Bruckner, S., Mielle, S. V., Petraccone, V., Pirozzi, B., *Polymorphism in isotactic polypropylene*, **Progress in Polymer Science**, 16: p.361-404, **1991**.
76. Mathieu, C., Thierry, A., Wittmann, J. C., Lotz, B., *"Multiple" nucleation of the (010) contact face of isotactic polypropylene, a phase*, **Polymer**, 41: p.7241-7253, **2000**.
77. Minardi, A., Boudeulle, M., Duval, E., Etienne, S., *The effect of the moulding conditions on the semicrystalline structure of polypropylene*, **Polymer**, 38(15): p.3957, **1997**.
78. Songlin, L., Baiyun, H., Xuanhui, Q., Yimin, L., *Solvent de-binding of water-soluble binder in powder injection molding*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 9(3): p.578-581, **1999**.
79. Lattimer, R. P., *Direct analysis of polypropylene compounds by thermal desorption and pyrolysis-mass spectrometry*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 26: p.65-92, **1993**.
80. Chan, J. H., Balke, S. T., *The thermal degradation kinetics of polypropylene .3. Thermogravimetric analyses*, **Polymer Degradation and Stability**, 57(2): p.135-149, **1997**.

-
81. Gao, Z. M., Kaneko, T., Amasaki, I., Nakada, M., *A kinetic study of thermal degradation of polypropylene*, **Polymer Degradation and Stability**, 80(2): p.269-274, **2003**.
 82. Seo, J. J., Kim, J. Y., Kim, K., *Thermal decomposition of PVB (polyvinyl butyral) binder in the MCFC (molten carbonate fuel cell)*, **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 19(4): p.428-433, **1998**.
 83. Liao, L. C. K., Viswanath, D. S., *Thermal degradation of poly(vinylbutyral)/ceramic composites: A kinetic approach*, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 37(1): p.49-57, **1998**.

ANEXOS