

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**APLICAÇÃO DO SISTEMA DE LIGANTES PVB-PEG-AE E MODELAGEM
DA ETAPA DE EXTRAÇÃO NA MPI DE ALUMINA**

Tese submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA

VIVIAN ALEXANDRA KRAUSS

Florianópolis, Agosto de 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**APLICAÇÃO DO SISTEMA DE LIGANTES PVB-PEG-AE E MODELAGEM DA
ETAPA DE EXTRAÇÃO NA MPI DE ALUMINA**

VIVIAN ALEXANDRA KRAUSS

ESTA TESE FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTORA EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.
Orientador

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.-Ing.
Co-orientador

Prof. Amir A. M. de Oliveira Júnior, Ph.D.
Co-orientador

Prof. José A. Bellini da Cunha Neto, Dr.
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.
Presidente

Prof. Ricardo E. Quevedo Nogueira, Ph.D.
Relator

Prof. José Carlos Bressiani, Dr.

Prof. Luismar Marques Porto, Ph.D.

Prof. Jader Riso Barbosa Junior, Ph.D.

*“A teoria sempre acaba, mais cedo ou
mais tarde, assassinada pela experiência.”*

Albert Einstein

*À minha família pelo carinho e incentivo
que sempre recebi.*

*Ao meu namorado por estes anos de apoio
e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Prof. Dr. Ing. Marcio Celso Fredel pela orientação e aos professores Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein e Prof. Ph.D. Amir A. M. de Oliveira pela co-orientação do trabalho, também ao Prof. Ph.D. Mohan J. Edirisinghe pela colaboração.

Aos membros da banca pela contribuição ao trabalho, professores Prof. Ph.D. Ricardo Emilio F. Quevedo Nogueira, Prof. Dr. José Carlos Bressiani, Prof. Ph.D. Luismar Marques Porto e Prof. Ph.D. Jader Riso Barbosa Junior.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Ao meu namorado, Elvio, pela compreensão, apoio e amor nesta fase de minha vida.

Aos meus pais, Lourival e Brigitte, pela ajuda e carinho de sempre.

Às minhas amigas, Cintia e Cristiana, pela amizade e companheirismo de longos anos.

Aos colegas do LABMAT e aos bolsistas que me auxiliaram na etapa experimental do trabalho.

Aos colegas do Departamento de Materiais da Queen Mary University of London.

A Deus pela constante presença.

SUMÁRIO

<i>Lista de Figuras</i>	<i>x</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xv</i>
<i>Resumo</i>	<i>xvii</i>
<i>Abstract</i>	<i>xviii</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>xix</i>
1 <i>Introdução</i>	1
2 <i>Fabricação de Componentes Cerâmicos Injetados</i>	5
2.1 Seleção do pó e ligantes	8
2.2 Mistura de pó e ligante	9
2.3 Moldagem	10
2.4 Extração de ligantes	11
2.4.1 Extração térmica	13
2.4.2 Extração por solvente	14
2.4.3 Extração catalítica.....	14
2.4.4 Extração supercrítica	14
2.4.5 Extração por capilaridade em leito poroso	15
2.4.6 Extração por plasma	15
2.5 Sinterização	16
3 <i>Modelagem da Etapa de Extração</i>	18
3.1 Modelagem da extração por solvente	18
3.2 Modelagem da extração térmica	19
3.3 Modelo proposto e formulação matemática	26
3.3.1 Cinética de degradação.....	29
3.3.2 Equação de Conservação de Massa do Butanal.....	33
3.3.2.1 Geração de butanal	34

3.3.2.2	Modelo de transferência de massa.....	37
3.3.3	Pressão de saturação do butanal	44
4	<i>Materiais e Métodos.....</i>	47
4.1	Materiais utilizados	49
4.2	Metodologia Experimental.....	52
4.2.1	Análise granulométrica do pó cerâmico	52
4.2.2	Determinação da densidade dos materiais.....	52
4.2.3	Análise térmica	52
4.2.4	Espectroscopia de infravermelho.....	54
4.2.5	Preparação das misturas.....	54
4.2.6	Variação da carga sólida.....	54
4.2.7	Medidas reológicas	55
4.2.8	Moldagem por injeção	55
4.2.9	Remoção do PEG.....	56
4.2.10	Porosimetria.....	57
4.2.11	Remoção térmica	58
4.2.12	Ferramentas computacionais	58
5	<i>Resultados e Discussão.....</i>	59
5.1	Caracterização	59
5.1.1	Pó Cerâmico	59
5.1.2	Polivinilbutiral	60
5.1.3	Misturas	65
5.1.3.1	Determinação do torque máximo	66
5.1.3.2	Estudo reológico	68
5.2	Injeção.....	76
5.3	Extração do PEG por solvente	77
5.3.1	Modelo matemático para a remoção do PEG por solvente	79
5.3.1.1	Análise da evolução da porosidade durante a remoção do PEG	81
5.3.1.2	Modelo matemático para a remoção do PEG com a consideração do núcleo retrátil.....	86

5.3.1.3	Relação entre a estrutura porosa e a difusividade efetiva.....	90
5.4	Degradação térmica e remoção do PVB.....	94
5.4.1	Comparação de métodos para determinação das constantes de cinética de degradação por meio de curvas termogravimétricas.....	94
5.4.2	Análises termogravimétricas para verificação da influência da resistência à transferência de massa	108
5.4.3	Modelo de extração térmica do PVB.....	111
5.4.3.1	Desenvolvimento da porosidade.....	111
5.4.3.2	Cálculo da difusividade do butanal no PVB.....	112
5.4.3.3	Parâmetros de interação.....	118
5.4.3.4	Cálculo da pressão de saturação do butanal	119
5.4.3.5	Algoritmo de solução das equações do modelo.....	120
5.4.3.6	Método numérico utilizado para solução das equações.....	122
5.4.3.7	Comparação das previsões do modelo com a curva termogravimétrica	122
5.4.3.8	Perfil de concentração, pressão do butanal, efeito da espessura, carga sólida e difusividade na taxa de aquecimento máxima.....	126
5.4.3.9	Comparação entre os valores previsto e medido da temperatura de formação de defeito do modelo com o experimento	136
5.4.3.10	Desenvolvimento de um programa ótimo de remoção de ligantes....	137
5.4.3.11	Conclusões sobre a modelagem da remoção de ligantes.....	142
6	Conclusões	144
	Sugestões para trabalhos futuros.....	147
	Referências bibliográficas.....	148
	Apêndices	164
A.	Verificação da existência de gradiente de temperatura na amostra.....	164
B.	Método do menor preenchimento	168
C.	Método de discretização e solução do sistema linear.....	170

D.	Código Fortran 90 utilizado.....	175
E.	Fluxograma do método de obtenção do programa ótimo de remoção de PVB	179

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Esquema mostrando a formação de defeitos na peça moldada por injeção durante a remoção térmica de ligantes (Oliveira et al., 1999).	3
Figura 2.1 – Diagrama esquemático mostrando as etapas da MPI, desde a seleção do material até o componente sinterizado (German e Bose, 1997).	7
Figura 2.2 – Esquema de máquina injetora (Reed, 1995).	11
Figura 2.3 – Esquema dos métodos de extração disponíveis (German, 1987).	12
Figura 3.1 – Diagrama dos modelos utilizados () e do fluxo de informações () para simulação da etapa de extração e previsão da formação de defeitos.	28
Figura 3.2 – Estrutura química do polímero polivinilbutiral (PVB) comercial.	29
Figura 3.3 – Esquema do mecanismo de remoção do ligante.	34
Figura 3.4 – A variação de $D_{B,eff}/D_P$ com o incremento da fração de porosidade, V_V	39
Figura 4.1 – Esquema das etapas seguidas para a obtenção de modelo para as etapas de remoção dos ligantes.	48
Figura 4.2 – Fórmula estrutural dos componentes utilizados no sistema de ligantes: (a) PEG, (b) PVB e (c) AE.	51
Figura 4.3 – Esquema da seção de cone moldada por injeção.	56
Figura 4.4 – Esquema da cuba de extração do ligante por solvente.	57
Figura 5.1 – Microfotografia por varredura eletrônica das partículas de A1000SG.	59
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica da alumina A1000SG.	60
Figura 5.3 – Comportamento das curvas de TGA e DrTGA da amostra de PVB para a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	61
Figura 5.4 – Comportamento das curvas de TGA e DrTGA da amostra de PVB para a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	61
Figura 5.5 – Comportamento das curvas de TGA e DrTGA da amostra de PVB para a taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	62
Figura 5.6 – Gráfico das curvas de perda de massa nas diferentes taxas de aquecimento para o PVB puro.	63
Figura 5.7 – Espectroscopia de infravermelho dos produtos de degradação do PVB com o aumento de temperatura à taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	64

Figura 5.8 – Curvas do torque em função do tempo das diferentes composições de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PEG} + \text{PVB} + \text{AE}$ durante a primeira mistura.....	67
Figura 5.9 – Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a mistura F55 e a dependência com a temperatura.....	68
Figura 5.10 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 56% de carga sólida e a dependência com a temperatura.....	69
Figura 5.11 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 57% de carga sólida e a dependência com a temperatura.....	69
Figura 5.12 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 58% de carga sólida e a dependência com a temperatura.....	70
Figura 5.13 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 59% de carga sólida e a dependência com a temperatura.....	70
Figura 5.14 – Curva viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as misturas na temperatura de 175°C.	71
Figura 5.15 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para as misturas na temperatura de 180°C.	72
Figura 5.16 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para as misturas na temperatura de 185°C.	72
Figura 5.17 – Curvas de extração do PEG em água a 25°C.	77
Figura 5.18 – Fração de PEG removida em função da raiz quadrada do tempo de imersão e o índice de correlação do ajuste linear para as três espessuras testadas..	78
Figura 5.19 – Curvas de remoção de PEG ajustadas pela Equação (5.4).....	80
Figura 5.20 – Curva de pressão em função do volume preenchido para as amostras submetidas a 15 minutos, 4 horas e 10 horas de imersão em água para retirada do PEG.....	82
Figura 5.21 – Variação do volume acumulado nos poros (a) e incremento de volume como função do diâmetro característico do poro para amostras retiradas em diferentes intervalos de tempo da imersão em água (b).	83
Figura 5.22 – Formação do núcleo nas amostras submetidas à remoção por solvente. ..	85
Figura 5.23 – Esquema da geometria considerada.	86
Figura 5.24 – Ajuste da Equação (5.16) com os pontos experimentais obtidos.....	89

Figura 5.25 – Meio poroso com comprimento L e área total transversal A_s contendo um único poro com diâmetro d_p e comprimento efetivo L_p .	91
Figura 5.26 – Simulação da equação de Reich e Stivala para o polímero puro com os parâmetros cinéticos obtidos através do método de Coats e Redfern. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	96
Figura 5.27 – Simulação da equação de Reich e Stivala para o polímero puro com os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste da Equação (3.11). As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	97
Figura 5.28 – Previsão com a equação de Reich e Stivala para o polímero puro com os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Lee e Beck. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	98
Figura 5.29 – Simulação das curvas experimentais de degradação do polímero puro utilizando os parâmetros de Lee e Beck obtidos para 5°C.min ⁻¹ . As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	100
Figura 5.30 – Resultados da análise termogravimétrica da mistura alumina e PVB para 5, 10 e 20°C.min ⁻¹ .	101
Figura 5.31 – Simulação da equação de Reich e Stivala com os parâmetros cinéticos obtidos através do método de Coats e Redfern da mistura alumina e PVB. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	103
Figura 5.32 – Simulação da equação de Reich e Stivala para o PVB com alumina com os parâmetros cinéticos obtidos através do ajuste da Equação (3.11). As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	104
Figura 5.33 – Simulação das curvas experimentais de degradação da mistura PVB e alumina utilizando os parâmetros de Lee e Beck. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min ⁻¹ , ● 10°C.min ⁻¹ , ▲ 20°C.min ⁻¹).	106

Figura 5.34 – Análises termogravimétricas de discos de diferentes espessuras: (a) 0,5; (b) 1; (c) 2; (d) 4; (e) 8 mm.	109
Figura 5.35 – Comportamento das curvas de análise termogravimétrica para as amostras de 2, 4 e 8 mm, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (a) experimental e (b) experimental corrigida.	110
Figura 5.36 – Curva empírica da variação da viscosidade com a temperatura para o butanal.	114
Figura 5.37 – Curva de calorimetria diferencial de varredura a taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o PVB.	116
Figura 5.38 – Pressão de saturação do butanal em função da temperatura.	120
Figura 5.39 – Algoritmo de solução do modelo.	121
Figura 5.40 – Curvas termogravimétricas simuladas geradas pelo modelo para as amostras de (a) 2, (b) 4 e (c) 8 mm na taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	124
Figura 5.41 – Curva termogravimétrica simulada para a curva experimental a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para a amostra de 1 mm.	125
Figura 5.42 – Perfil da concentração de butanal no interior da peça de (a) 1 mm com $871^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) 2 mm com $68^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) 4 mm com $2,7^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e (d) 8 mm com $0,048^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	126
Figura 5.43 – Evolução da pressão de vapor de butanal no centro das amostras de (a) 1, (b) 2, (c) 4 e (d) 8 mm de espessura e a curva de degradação do polímero.	128
Figura 5.44 – Influência da espessura na evolução da razão P_B/P_{atm} para uma taxa de aquecimento de $2,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	129
Figura 5.45 – Variação da taxa de remoção mássica com o aumento da temperatura para as taxas máximas determinadas para as amostras de 2, 4 e 8 mm de espessura.	130
Figura 5.46 – Evolução da P_B/P_{atm} com a temperatura para as taxas máximas determinadas para o centro das amostras.	131
Figura 5.47 – Esquema do balanço entre geração (\dot{Q}), acúmulo (A) e fluxo difusivo (J) do butanal no interior da amostra.	132
Figura 5.48 – Evolução da pressão de saturação ($P_{B,sat}$), pressão de vapor (P_B) e concentração do butanal (C_B) para o centro da amostra de 1 mm com a taxa de aquecimento máxima.	133

Figura 5.49 – Influência da difusividade efetiva na taxa de aquecimento máxima de acordo com a espessura da peça.	135
Figura 5.50 – Variação da difusividade com a concentração e temperatura para a amostra de 1 mm submetida a taxa de aquecimento máxima.....	136
Figura 5.51 – Variação da taxa de aquecimento do programa ótimo com a temperatura e o tempo. Resultados para 5, 10, 20 e 40 patamares de tempos iguais de uma amostra de 8 mm.....	139
Figura 5.52 – Variação da pressão de butanal no centro da amostra (linha contínua) e razão entre fluxo difusivo e geração (linha tracejada) com a temperatura e com o tempo para 10 (vermelho), 20 (verde) e 40 (azul) rampas.	140
Figura 5.53 – Curva de saturação para o sistema butanal-PVB e variação da concentração do butanal com o aumento da temperatura para 5, 10, 20 e 40 rampas de tempos iguais para uma amostra de 8 mm.....	141
Figura 5.54 – Variação da fração mássica remanescente de uma amostra de 8 mm submetida 5, 10, 20 e 40 rampas de aquecimento	142
Figura A.1 – Calor sendo transferido para a amostra de espessura $2z_0$	164
Figura C.1 – Esquema do método dos volumes finitos definindo os volumes de controle.	171
Figura C.2 – Esquema do volume de controle na fronteira – ponto central $z = 0$	172
Figura C.3 – Esquema do volume de controle na fronteira – superfície $z = L$	173

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Modelos propostos para o processo de extração térmica.....	22
Tabela 4.1 – Características do pó de alumina A1000SG fornecida pela Alcoa.....	50
Tabela 4.2 – Propriedades físicas do polivinilbutiral Butvar B-79.	50
Tabela 4.3 – Propriedades do polietilenoglicol ATPEG6000F-Oxitenó.....	51
Tabela 4.4 – Condições experimentais das análises termogravimétricas para as amostras em forma de disco.....	53
Tabela 5.1 – Produtos relacionados às bandas identificadas.....	65
Tabela 5.2 – Percentual volumétrico (V) e mássico (M) dos componentes das misturas testadas.....	66
Tabela 5.3 – Índice n_f de comportamento de fluxo.	73
Tabela 5.4 – Massas específicas, volumes e frações dos componentes usados na mistura.	76
Tabela 5.5 – Condições de injeção.....	76
Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica determinados a partir de resultados termogravimétricos com a técnica de Coats e Redfern, e de Ozawa para o PVB puro.....	95
Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica do PVB puro obtidos pelo ajuste da Equação (3.11) para resultados termogravimétricos.....	97
Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica do PVB puro obtidos pelo método de Lee e Beck.....	98
Tabela 5.9 – Valores da soma dos quadrados do erro para as curvas simuladas de degradação do PVB puro.....	99
Tabela 5.10 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica determinados a partir de resultados termogravimétricos com a técnica de Coats e Redfern e de Ozawa para o PVB com alumina.....	102
Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos determinados pelo ajuste da Equação (3.11) para a degradação do PVB com alumina.....	104

Tabela 5.12 – Parâmetros obtidos pelo método de Lee e Beck para a mistura de PVB com alumina.	105
Tabela 5.13 – Valores da soma dos quadrados dos erros das curvas de degradação do PVB em presença de alumina.	107
Tabela 5.14 – Cálculo do Volume de van der Waals para o butanal.	112
Tabela 5.15 – Cálculo do volume de van der Waals para o PVB.	117
Tabela 5.16 – Parâmetros obtidos para o sistema PVB/butanal.	119
Tabela 5.17 – Características das amostras em forma de disco submetidas à análise termogravimétrica.	123
Tabela 5.18 – Taxa máxima determinada para cada espessura e tempo de extração.	130
Tabela 5.19 – Influência da carga sólida na taxa de aquecimento máxima de acordo com a espessura da peça.	134
Tabela 5.20 – Resultados da extração térmica da amostra de 4 mm.	137

Resumo

Um sistema de ligantes contendo alumina para moldagem por injeção foi testado com diferentes teores de carga sólida. O sistema de ligantes contendo três componentes, ácido esteárico (AE), polietilenoglicol (PEG) e polivinilbutiral (PVB) foi utilizado numa proporção de 2:1 de PEG:PVB e 25:1 de Al_2O_3 :AE. As misturas foram caracterizadas por meio de reometria capilar. A mistura com melhores características para moldagem por injeção foi escolhida para o estudo de remoção de ligantes.

A remoção do PEG foi realizada via solvente. Amostras em forma de disco de diferentes espessuras foram submetidas ao banho de água para retirada do PEG. A cinética de remoção do componente foi estudada e após análises de evolução de porosidade e obtenção de curvas de percentual de ligante retirado em função tempo foi proposto um mecanismo para o fenômeno. O modelo proposto permite a previsão do tempo necessário para remoção do PEG das peças utilizando-se água como solvente.

Análises termogravimétricas de degradação do polímero puro e do polímero na mistura com alumina foram realizadas. Os efeitos da presença da alumina foram evidenciados pela redução da temperatura de taxa máxima de degradação. Métodos baseados na análise de curvas termogravimétricas foram utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação do polímero.

A etapa de remoção do PVB por tratamento térmico foi estudada após a remoção do PEG e AE. Análises termogravimétricas de amostras em formato de discos de diferentes espessuras mostraram a influência da resistência interna ao transporte do produto de degradação do polímero. Isto levou ao desenvolvimento de um modelo matemático para descrição do fenômeno. O modelo inclui a cinética de degradação do polímero, o mecanismo de transferência de massa e a termodinâmica do sistema polímero/produto e desta forma permite a determinação da taxa de aquecimento máxima a ser utilizada durante o programa de tratamento térmico para a retirada do polímero.

O modelo é capaz de prever a perda de massa em função da temperatura e tempo e auxilia na obtenção de um programa de tratamento térmico otimizado.

Abstract

A binder system that contains alumina powder for injection moulding was tested with different solid loading. A binder system containing three components: stearic acid (SA), polyethyleneglycol (PEG) and polyvinylbutyral (PVB) was used with the proportion 2:1 for PEG/PVB and 25:1 for Al_2O_3 :SA. The feedstocks were characterized by capillary reometry. The one that presented the best qualities for injection moulding was singled out for debinding studies.

The PEG removal was carried out by immersion of the bodies in stirred water. Disc shaped samples of different thickness were admitted into a water bath. Removal kinetics was studied. After the porosity evolution analysis a mechanism was proposed and determination of time *versus* removed PEG fraction curves. The model has the ability to predict the time needed for PEG removal from the parts.

Thermogravimetric curves of polymer degradation were obtained. Samples of pure polymer and polymer plus alumina were analysed. The effect of alumina presence was evidenced by the decrease of maximum degradation rate temperature. The polymer degradation kinetic parameters were evaluated by techniques based on analyses of thermogravimetric curves at different heating rates.

The thermal treatment stage was studied after the PEG and SA removal. The results of thermogravimetric analyses of different thickness discs showed the influence of internal resistance to the transfer of polymer degradation product to the sample surface. This fact led to the development of a mathematical model to describe the phenomenon. The model includes the degradation kinetics, mass transfer and the thermodynamics of polymer/product system. It allows the determination of the critical heating rate that can be used during the heat treatment schedule for polymer removal.

The model is capable of previewing the thermogravimetric curves of debinding and helps in the definition of the optimal thermal treatment.

Nomenclatura

a	metade da espessura, m
A_1 e A_2	área superficial de transferência de calor, m ²
A_{fs}	área da interface fluido-sólido, m ²
A_A	constante de Antoine
A_B	constante equação (5.36)
A_P	área do poro, m ²
A_s	área da seção transversal da amostra, m ²
B_A	constante de Antoine, K ⁻¹
B_B	constante equação (5.36), K
\vec{b}	função vetorial
C_{esp}	calor específico, J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
C_T	concentração total, kg.m ⁻³
C	conversão
c_1	constante William-Landel-Ferry
c_2	constante William-Landel-Ferry, K
C_A	constante de Antoine, K
C_B	concentração de butanal, kg.m ⁻³
C_i	concentração da espécie i , kg.m ⁻³
C_{PEGh}^o	concentração de PEG hidratado de equilíbrio, Kmol.m ⁻³
C_{PEG}^o	concentração inicial de PEG, kg.m ⁻³
C_P^o	concentração inicial de polímero, kg.m ⁻³
C_P	concentração de polímero, kg.m ⁻³
$\langle C_P \rangle$	concentração média volumétrica de polímero, kg.m ⁻³
C_{PEG}	concentração de PEG, kg.m ⁻³
C_{PEGh}	concentração de PEG hidratado, Kmol.m ⁻³
C_{PEGh}^∞	concentração de PEG hidratado na superfície, Kmol.m ⁻³
D_0	fator pré-exponencial na Equação 3.39, m.s ⁻¹

D_{01}	fator pré-exponencial de difusão do butanal, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{A,B}$	coeficiente de difusão binário, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{ef}	difusividade efetiva, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{B,ef}$	difusividade efetiva do butanal, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{PEG,ef}$	difusividade efetiva do PEG, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{PEGh,ef}$	difusividade efetiva do PEG hidratado, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_i	difusividade do componente i , $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
d	diâmetro da partícula, m
d_p	diâmetro do poro, m
D_P	difusividade do butanal no polímero, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_V	difusividade do butanal nos poros, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E_0	energia de ativação de difusão, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
E_a	energia de ativação da reação de degradação, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
F_{12}	fator de forma da radiação
Fo	número de Fourier
f	fração volumétrica de fluido
h_r	coeficiente de transmissão de calor por radiação, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
h_c	coeficiente de transmissão de calor por condução, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
h	fração remanescente
h_P	constante de Planck, $6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$j_{i,P}$	fluxo de espécie i no poro, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
j_{PEGh}	fluxo de PEG hidratado, $\text{Kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k	constante da taxa de reação, s^{-1}
K	índice de consistência (Equação, 2.1), $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_t	condutividade térmica, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
k_e	condutividade térmica efetiva, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
k_c	coeficiente de transferência de massa no filme, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K_1	parâmetro de volume livre, $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
K_2	parâmetro de volume livre, K
k_B	constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
k_o	fator pré-exponencial da constante cinética de reação
L	dimensão característica, m

L_P	comprimento efetivo do poro, m
M	massa molecular do vapor, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
m_{PEG}	massa de PEG remanescente, kg
M_{PEG}	massa molecular do PEG, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_{PEGh}	massa molecular do PEG hidratado, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	ordem da reação
\vec{n}	vetor normal
n_f	índice de comportamento de fluxo
\tilde{N}	número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$
ΔP	perda de pressão, Pa
P_{atm}	pressão atmosférica, Pa
$P - P_o$	diferença de pressão, Pa
P_B	pressão do butanal, Pa
$P_{B,sat}$	pressão de saturação do butanal, bar
q_r	quantidade de calor por radiação, W
q_c	quantidade de calor por condução, W
\dot{Q}	taxa de geração de butanal, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
R	raio da amostra, m
R_r	resistência térmica equivalente, $1\cdot\text{m}^{-2}$
r	fração de PEG removida
Re	número de Reynolds
r_{ef}	raio efetivo do poro, m
R_g	constante dos gases, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Sh	número de Sherwood
Sc	número de Schmidt
t	tempo, s
t_{aq}	tempo de aquecimento, s
T	temperatura, K
T_{gas}	temperatura do gás, K
T_v	temperatura da vizinhança, K
T_s	temperatura da superfície, K
T_f	temperatura do forno, K

T_i	temperatura de referência, K
T_b	temperatura de ebulição, K
T_g	temperatura de transição vítrea, K
T_o	constante na Equação (5.36), K
U	volume molar do vapor condensado, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$u_{i,D}$	velocidade macroscópica do componente i , $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$u_{i,P}$	velocidade do componente i no poro, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
u_c	velocidade da corrente, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	volume específico, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$V(0)$	volume específico a 0K, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
V_C	fração volumétrica de pó cerâmico
V_f	volume livre vazio médio, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
V_g	volume específico na temperatura de transição vítrea, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
\tilde{V}	volume específico, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
V_P	fração volumétrica de polímero
V_P^o	fração volumétrica inicial de polímero
V_V	fração volumétrica de vazios
V_V^o	fração volumétrica inicial de vazios
V_W	volume de van der Waals, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
W	fração mássica
X	parâmetro da forma de distribuição de poros
X_i	fração mássica do componente i
$\langle X_i \rangle^f$	fração molar média da fase
X_i'	desvio local da fração molar em relação à média
z	eixo de simetria
z_i	metade da altura do núcleo, m
Z	taxa de aquecimento, $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$

Símbolos gregos

γ	energia de superfície líquido-vapor, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
----------	---

$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento, s^{-1}
θ	ângulo do poro com a linha central do meio poroso, grau
θ_c	ângulo de contato, grau
α	condutividade térmica, $m^2 \cdot s^{-1}$
α_V	coeficiente de expansão volumétrica, K^{-1}
ω	fator de sobreposição do volume livre
η	fração removida
ϕ	fração volumétrica com base no sistema polímero e produto
δ	parâmetro de Hildebrand, $MPa^{1/2}$
χ	parâmetro de interação entre polímero e produto
ε	porosidade
τ	tortuosidade
μ	viscosidade, Pa.s
μ_g	viscosidade na temperatura de transição vítrea, Pa.s
ξ	razão entre o volume molar crítico da unidade se movimentando e o volume crítico do polímero
γ_B	coeficiente de atividade do butanal
τ_c	tensão de cisalhamento, kPa
ρ	massa específica, $kg \cdot m^{-3}$
ρ_i	concentração do componente i , $kg \cdot m^{-3}$
α_L	expansão linear, K^{-1}
ρ_{PEG}^0	concentração inicial do PEG, $kg \cdot m^{-3}$
ρ_{PEGh}^0	densidade do PEG hidratado de equilíbrio, $kg \cdot m^{-3}$
ρ_P	densidade do polímero, $kg \cdot m^{-3}$
δ_P	variável da Equação 5.10, m
ν	viscosidade cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$
σ_{SB}	constante de Stefan-Boltzmann, $5,67 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
$\varepsilon_{r,1}$ e $\varepsilon_{r,2}$	emissividades das superfícies 1 e 2

Subscritos

B produto, butanal

P polímero, PVB

1 Introdução

A necessidade de produção de componentes cerâmicos com geometria complexa levou a General Motors, em 1937, ao desenvolvimento de uma nova técnica de conformação – a moldagem de pós por injeção (MPI). Desde então a técnica vem sendo melhorada por meio da modificação dos parâmetros envolvidos no processo (Mutsuddy e Ford, 1995). Como resultado da evolução do processo de MPI (desde década de 80), o processo apresenta muitas variantes, refletindo em diferentes combinações de pós, ligantes, técnicas de moldagem, rotas de extração de ligantes e fornos para sinterização.

A moldagem de pós por injeção permite a produção em massa automatizada de peças com geometria complexa com alta precisão dimensional. Desta forma, este processo torna-se atrativo na fabricação de componentes para sua aplicação direta, minimizando a necessidade de processos de acabamento (German e Bose, 1997).

O processo MPI é constituído basicamente por cinco etapas:

- a. seleção do pó e do ligante;
- b. obtenção de uma mistura homogênea dos componentes;
- c. conformação da peça por moldagem por injeção da mistura pó-ligante;
- d. remoção do ligante;
- e. sinterização para densificação.

A etapa de remoção de ligantes dos componentes moldados por injeção é uma das dificuldades da MPI, sendo a mais longa e também uma das etapas mais críticas, onde o surgimento de defeitos é mais freqüente (Lewis, 1997). Peças espessas levam a dificuldades nesta etapa, uma vez que o tempo de remoção depende do quadrado da espessura da peça (German, 1987). A etapa também diz respeito a um dos aspectos menos compreendidos no processo (Barone e Ulicny, 1990; Calvert e Cima, 1990). Várias técnicas podem ser utilizadas para a remoção do ligante. A utilização de duas etapas seguidas, remoção por solvente seguida de tratamento térmico tem sido utilizada com sucesso na diminuição do tempo despendido na remoção de ligantes (Johnson, 1988; Lin e German, 1989; Lii et al., 1996).

Neste trabalho a seleção de mistura foi abordada por meio da caracterização reológica, a remoção de ligantes (por solvente e térmica) foi analisada e modelos fenomenológicos foram desenvolvidos para previsão do tempo de remoção e da formação de defeitos.

Os ligantes poliméricos e aditivos são adicionados para que o pó tenha plasticidade adequada e possa ser injetado. Antes da sinterização os ligantes devem ser retirados, sendo a degradação térmica um dos métodos mais utilizados. A remoção de ligantes das peças pode ser ilustrada utilizando-se o sistema polietilenoglicol (PEG), polivinilbutiral (PVB) e ácido esteárico (AE), por exemplo. German e Bose (1997) citam o sistema como uma possibilidade para a aplicação na MPI. A escolha por tal sistema se justifica pela hidrossolubilidade do PEG, excluindo, assim, os riscos oferecidos por solventes orgânicos comumente utilizados na etapa de extração por solvente. O PVB apresenta um produto de degradação majoritário, o que facilita o estudo da modelagem de remoção térmica. A fim de obter a viscosidade adequada para a injeção da mistura o AE foi utilizado.

Isto leva à realização da extração em duas etapas, por remoção por solvente e tratamento térmico, o que diminui o tempo da etapa. O PEG consiste no componente de baixo peso molecular e é hidrossolúvel. Sua retirada é realizada via solvente. A etapa é modelada considerando a influência da espessura da peça e a evolução da porosidade, sendo possível a previsão do tempo necessário para remoção do ligante. A água é utilizada nesta etapa, o que é uma vantagem deste sistema de ligantes que dispensa a utilização de solventes orgânicos tóxicos, que são comumente utilizados para a realização desta etapa para sistemas que contenham ceras. O PVB apresenta boa interação com o PEG, ambos compostos polares, característica esta, conferida pela presença do OH na estrutura química. O PVB tem como produto de degradação principal o butanal, que difunde para a superfície da peça. O tratamento térmico é caracterizado pela redução da massa da peça monitorada termogravimetricamente e defeitos, como bolhas e trincas, podem ocorrer devido à formação de voláteis. No sistema com PVB, a remoção do butanal é uma etapa crítica, devido a sua alta volatilidade (temperatura de ebulição de 70°C a 1 atm). Quando a temperatura é aumentada, núcleos de vapor são formados pela amostra. A altas taxas de aquecimento estes núcleos podem crescer e formar bolhas, forçando as partículas cerâmicas a se moverem. O esquema da Figura 1.1 ilustra o fenômeno:

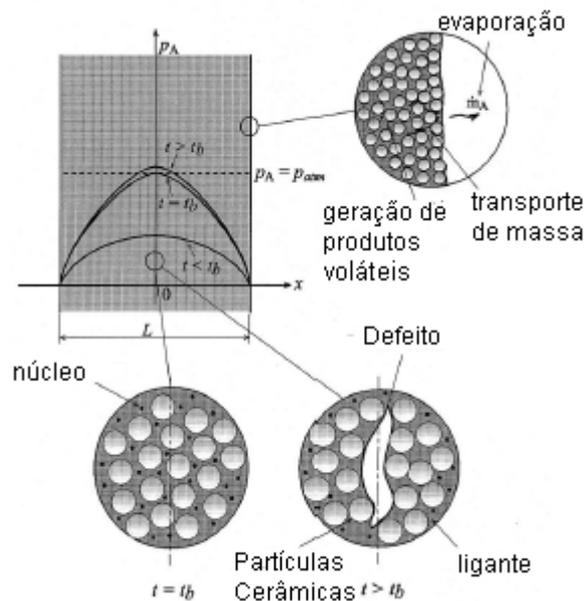


Figura 1.1 – Esquema mostrando a formação de defeitos na peça moldada por injeção durante a remoção térmica de ligantes (Oliveira et al., 1999).

O desenvolvimento de um modelo que possa prever a cinética de degradação e o transporte dos produtos da reação para fora do componente permitirá a obtenção de um programa de tratamento térmico seguro. Por meio da simulação computacional dos fenômenos que ocorrem durante a etapa pode-se prever com custos reduzidos o surgimento de defeitos para diferentes condições do processo e o menor tempo no qual a etapa pode ser realizada.

Para atingir o proposto acima, os seguintes passos devem ser seguidos para a obtenção dos modelos:

- obter uma mistura com boa injetabilidade;
- obter os parâmetros cinéticos de degradação do PVB;
- definir um mecanismo de transferência de massa;
- definir um modelo de difusividade;
- definir um modelo de equilíbrio líquido-vapor;
- definir um critério para formação de defeitos;
- acoplar os modelos propostos para o cálculo da taxa de aquecimento máxima.

O modelo da remoção por solvente engloba o fenômeno de transferência de massa e considerações sobre a evolução da porosidade, que não é considerada nos modelos revisados da literatura (Tsai e Chen, 1995; Kim et al., 1996).

O modelo de Calvert e Cima (1990) e os modelos de Evans et al. (1991) e Shaw e Edirisinghe (1995) são baseados em conceitos e procedimentos de modelagem similares aos apresentados aqui. Calvert e Cima examinaram a degradação de PMMA que leva a uma grande quantidade de monômero durante a pirólise. Evans et al. (1991) utilizaram um sistema de um ligante – o que não acontece na situação prática – polimetilostireno- α que se decompõem em alto percentual de monômero. Esta é a diferença com o presente trabalho que utiliza um sistema de ligantes com dois componentes majoritários, um sendo retirado via solvente e outro via tratamento térmico. O butanal é o produto majoritário de decomposição do polímero com percentual de 52%.

O mérito do modelo está na possibilidade de prever as condições para a formação de defeitos em um novo sistema, mostrando a necessidade da utilização de taxas de aquecimento cuidadosamente controladas no ciclo de remoção.

Os objetivos deste trabalho são:

1. avaliar a injetabilidade da mistura de alumina com o sistema de ligantes PEG-PVB;
2. desenvolver um modelo de extração por solvente do PEG;
3. desenvolver um modelo de extração térmica do PVB;
4. prever a perda de massa em função da temperatura e tempo do PVB e
5. determinar a máxima taxa de aquecimento para obtenção de amostras sem defeitos macroscópicos.

O capítulo seguinte apresenta uma fundamentação sobre o processo MPI. O Capítulo 3 revisa os modelos da literatura utilizados na remoção de ligantes, o Capítulo 4 descreve as técnicas e procedimentos utilizados para seleção do sistema, obtenção de corpos de prova e experimentos de apoio para a modelagem, o Capítulo 5 apresenta os resultados e a discussão destes, o Capítulo 6 mostra as conclusões do trabalho e, finalmente, algumas sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema.

2 Fabricação de Componentes Cerâmicos Injetados

Até 1930, a moldagem por injeção era usada apenas com polímeros (Martin, 1999). A moldagem de pós por injeção (MPI) permite unir a vantagem da moldagem por injeção às propriedades dos metais e cerâmicas. Este processo combina uma quantidade de polímero com pó inorgânico para formar a mistura que pode ser moldada. Depois da moldagem, o ligante polimérico é extraído e o pó sinterizado, freqüentemente até densidades próximas da densidade teórica. Isto faz com que a MPI torne possível a produção de materiais estruturais por uma tecnologia de moldagem previamente restrita aos polímeros.

O mercado mundial para produtos feitos por moldagem de pós por injeção vem aumentando a cada ano, com uma taxa de crescimento anual de 25 a 30% (Injection Molding Metal & Ceramics, 2000).

A MPI é um campo crescente, com vendas se aproximando de 1 bilhão de dólares, e houve crescimento recente, a despeito da crise econômica mundial. A expectativa é de que o crescimento continue nos próximos anos, aproximando-se de 2 bilhões de dólares em 2010 (IMS INC., 2005).

As cerâmicas avançadas são materiais de engenharia que possuem alta resistência e são fabricadas por meio de técnicas de *net-shapes* – forma final –, incluindo moldagem por injeção (German e Cornwall, 1997). As produções da indústria de moldagem de cerâmica por injeção (CIM) estão associadas a componentes automotivos, incluindo, sensores de oxigênio, isolantes elétricos e suportes catalíticos. Peças utilizadas como biocerâmica, componentes de desgaste, trocadores de calor e sistemas aeroespaciais também são produzidas pela CIM (German e Bose, 1997).

As vantagens obtidas na aplicação da MPI são a produção a baixo custo de peças com complexidade geométrica, precisão dimensional e acabamento superficial de alta qualidade.

O emprego de pós muito finos no processo de CIM torna-se necessário para facilitar a sinterização. A formulação da mistura envolve a seleção de pós e ligantes para a formação de grânulos que são facilmente injetáveis. O polímero aquecido permite o

fluxo viscoso da mistura para realizar a moldagem. Após a moldagem o ligante é removido e a peça é sinterizada, sendo que estas duas últimas etapas podem ser realizadas em um único ciclo. Como uma retração significativa é associada à densificação por sinterização, as dimensões finais dependem de uma moldagem uniforme para assegurar as tolerâncias finais. O produto sinterizado pode ser posteriormente processado, como, por exemplo, tratado termicamente ou usinado para completar o processo de fabricação.

Na Figura 2.1 indicam-se as etapas da MPI – obtenção da mistura, moldagem na injetora, remoção do ligante e sinterização.

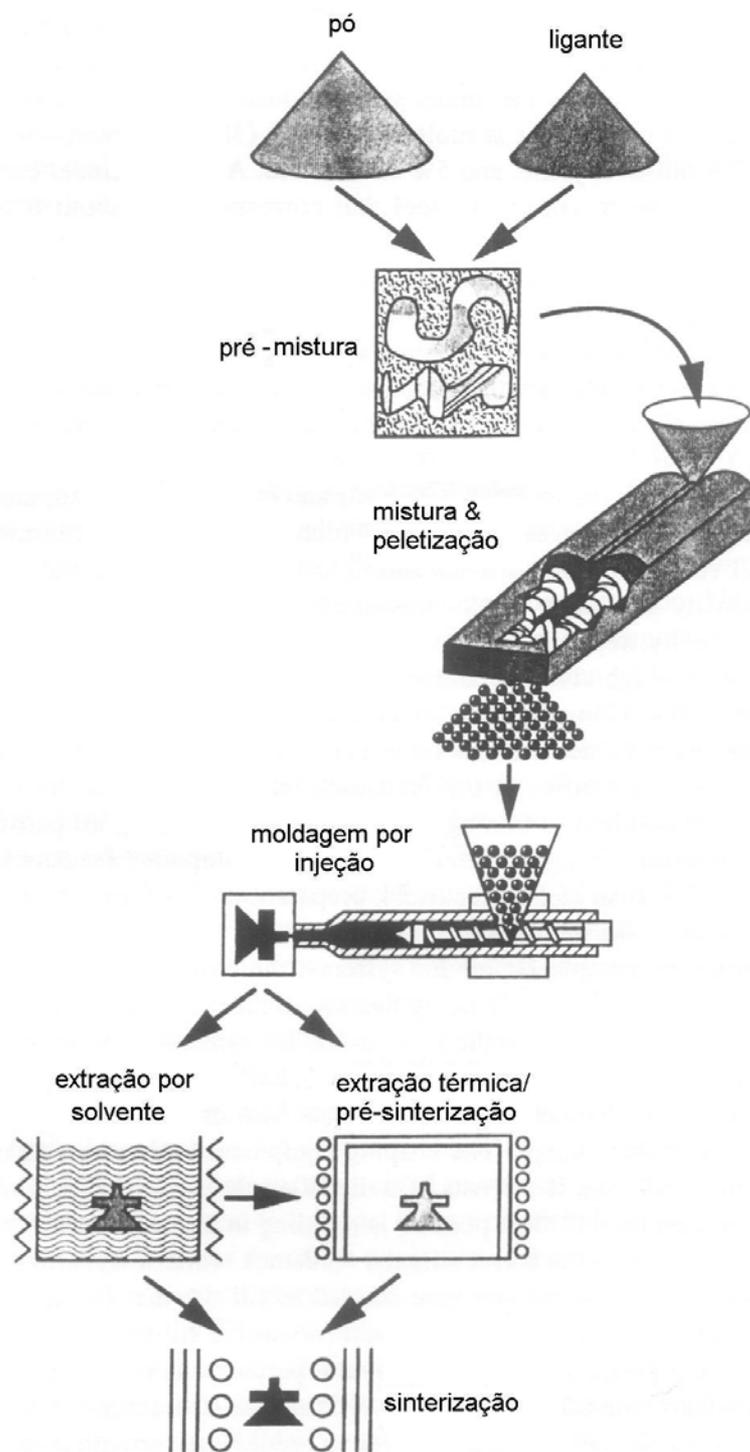


Figura 2.1 – Diagrama esquemático mostrando as etapas da MPI, desde a seleção do material até o componente sinterizado (German e Bose, 1997).

As etapas essenciais da moldagem de pós por injeção citadas anteriormente estão bem fundamentadas na literatura (Edirisinghe e Evans, 1986a, b; German e Bose, 1997).

2.1 Seleção do pó e ligantes

O pó deve apresentar algumas características especiais para que se obtenha uma boa mistura como tamanho de partícula entre 0,5 e 20 μm ; densidade batida acima de 50% da teórica; não apresentar aglomeração e mínima segregação entre as partículas.

No caso de pó cerâmico são utilizados geralmente desde pós nanométricos até 5 μm , sendo que tamanhos maiores dificultam a sinterização.

A fácil moldagem e a alta carga de sólidos são favorecidas por partículas esféricas, mas a distorção é reduzida durante a extração por meio do uso de partículas irregulares. Pós com alta superfície específica sinterizam melhor, no entanto resultam em maior dificuldade em obter-se uma mistura homogênea com o ligante. O tamanho da partícula, como também a densidade de empacotamento e a área superficial influenciam na sinterização (German e Bose, 1997).

O ligante é um veículo temporário para o empacotamento homogêneo do pó na forma desejada e para manter as partículas nesta forma até o início da sinterização. Na mistura podem ser adicionados um ou mais ligantes.

O sistema de ligantes tem usualmente três componentes (German e Bose, 1997):

- polímero (“*backbone polymer*”): confere resistência ao corpo a verde;
- componente de preenchimento (“*filler phase*”): facilmente removido na primeira fase da extração;
- surfactante: facilita a interação entre o pó e o polímero.

Na seleção de um ligante devem-se exigir atributos que irão influenciar em todo o processo de obtenção da peça final. O ligante é usualmente baseado em um polímero termoplástico. É importante apresentar certas características de viscosidade, como pequena variação com a temperatura durante a moldagem e rápida mudança durante o resfriamento. Outra característica importante é ser quimicamente passivo mesmo sob alta taxa de cisalhamento e temperatura e ser termicamente estável durante a mistura e moldagem.

A formulação do ligante normalmente apresenta um componente de alto peso molecular (polímero), um de baixo peso molecular e algum aditivo. Isto geralmente leva a utilização de duas etapas de extração, a química e a térmica. A etapa de extração química consiste em solubilizar o ligante de menor peso molecular e o aditivo em um solvente, deixando uma rede de canais abertos para a segunda etapa de extração – a térmica. O tratamento térmico degrada o ligante remanescente restando apenas o componente cerâmico (West e Lombardo, 1998).

2.2 Mistura de pó e ligante

A mistura consiste em pó do material desejado e um sistema de ligantes. É importante um balanço entre as características do pó, composição dos ligantes e a fração de pó e ligante para que o processo tenha sucesso.

A situação ideal é aquela em que o ligante preenche todos os espaços vazios entre as partículas de pó, enquanto mantém uma viscosidade relativamente baixa na massa (German e Bose, 1997).

Uma mistura ótima é obtida quando todas as partículas de pó estão uniformemente cobertas com uma fina camada de ligante. A esta condição dá-se o nome de carregamento sólido ótimo (Bose, 1995).

A viscosidade da mistura vai determinar o sucesso do processo de injeção e ela depende de fatores como a razão pó/ligante, que se for muito alta pode elevar muito a viscosidade devido à quantidade insuficiente de ligante para preencher os vazios entre as partículas de pó. Assim, torna-se difícil injetar tal mistura. Contudo, uma quantidade elevada de ligante levará à perda da forma do componente durante a etapa de extração. A quantidade típica de ligante consiste em 40% em volume da mistura.

O método de mistura deve levar à mistura homogênea – livre de aglomerados e que contenha a razão adequada entre pó e ligante enquanto mantém a viscosidade ideal para a moldagem (Mutsuddy e Ford, 1995). Modelos de misturadores incluem planetário duplo, sigma, parafuso único e dois parafusos. Torque muito alto e tempo de mistura prolongado levam ao desgaste dos elementos metálicos do misturador, introduzindo contaminação, o que é indesejável (Reed, 1995).

A mistura deve ser caracterizada reologicamente para avaliação de sua injetabilidade. A lei de potência, Equação (2.1), tem sido amplamente utilizada para correlacionar a tensão de cisalhamento, τ_C , com a taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, para fluidos pseudoplásticos e dilatantes:

$$\tau_C = K\dot{\gamma}^{n_f} \quad (2.1)$$

onde K é definido como índice de consistência e n_f é uma constante que depende do comportamento do fluxo.

O expoente n_f indica a sensibilidade ao cisalhamento. Quanto mais baixo o valor de n_f maior a sensibilidade e mais pseudoplástica é a mistura (Yang et al., 2002).

A viscosidade é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento conforme a Equação (2.2), que indica a relação entre a viscosidade e a lei de potência:

$$\mu = \frac{\tau_C}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n_f-1} \quad (2.2)$$

Na moldagem de cerâmica por injeção a taxa de cisalhamento pode variar de 100 a 1000 s^{-1} e a viscosidade não pode ultrapassar 1000 Pa.s (German e Bose, 1997).

Após a mistura do pó com a mistura de ligantes é realizada a granulação para a posterior etapa de moldagem por injeção.

2.3 Moldagem

A mistura é aquecida na injetora e sob pressão é injetada no molde que confere a forma à peça. A mistura apresenta uma viscosidade baixa o suficiente para fluir para o molde sob pressão devido à presença do ligante. O resfriamento do molde solidifica o polímero da mistura mantendo a forma moldada. A pressão é mantida durante o resfriamento até que o ponto de injeção congele para reduzir a formação de rechupe e vazios de retração. Depois de resfriado no molde, o componente é ejetado e o ciclo repetido.

Os equipamentos para a moldagem por injeção são similares aos usados na tradicional moldagem por injeção de polímeros. Os grânulos da mistura são fundidos em uma zona de aquecimento, então forçados para o interior do molde. Como a retração ocorrerá na etapa posterior de sinterização, os moldes devem ser maiores do que a peça final desejada.

Um esquema de uma injetora é mostrado na Figura 2.2.

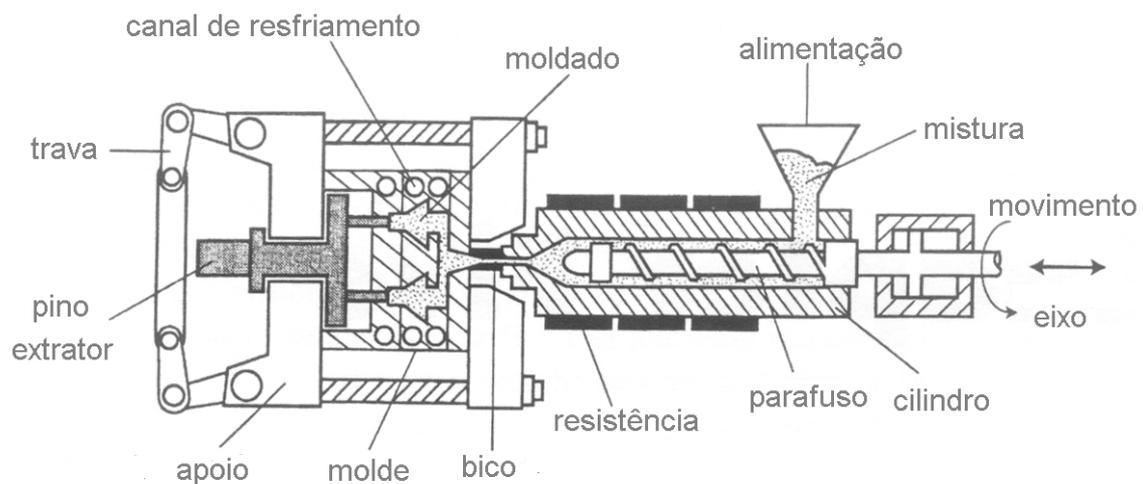


Figura 2.2 – Esquema de máquina injetora (Reed, 1995).

Um pistão ou parafuso é utilizado para comprimir o material e introduzi-lo na câmara de injeção onde é aquecido. A seção transversal da câmara torna-se menor para haver um aquecimento mais uniforme. Uma pressão de 30-100 MPa é necessária para escoamento do material para dentro da cavidade do molde e consolidá-lo na peça. O material é aquecido na faixa de 125-180°C e sai do bico para o canal que pode se separar em vários quando alimenta cavidades múltiplas. Moldes para formas complexas podem conter pinos removíveis e insertos (Reed, 1995).

2.4 Extração de ligantes

Após a moldagem, o compactado consiste em partículas sólidas mantidas unidas por meio da fase ligante, sem poros. As partículas sólidas têm contatos pontuais e o ligante

forma uma fase contínua através no compactado. A remoção do veículo orgânico da peça injetada deve ser realizada com muito cuidado por causa da alta quantidade de material orgânico que preenche os interstícios entre as partículas. Para seções grandes, a eliminação total do veículo por vaporização térmica pode levar semanas (Reed, 1995). Uma extração perfeita acontece quando não há distorção nem contaminação da peça. Técnicas de extração por solvente e extração térmica são empregadas para retirar o ligante da peça antes da sinterização como mostrado no esquema da Figura 2.3, onde estão relacionados os fenômenos físico-químicos que podem estar envolvidos.

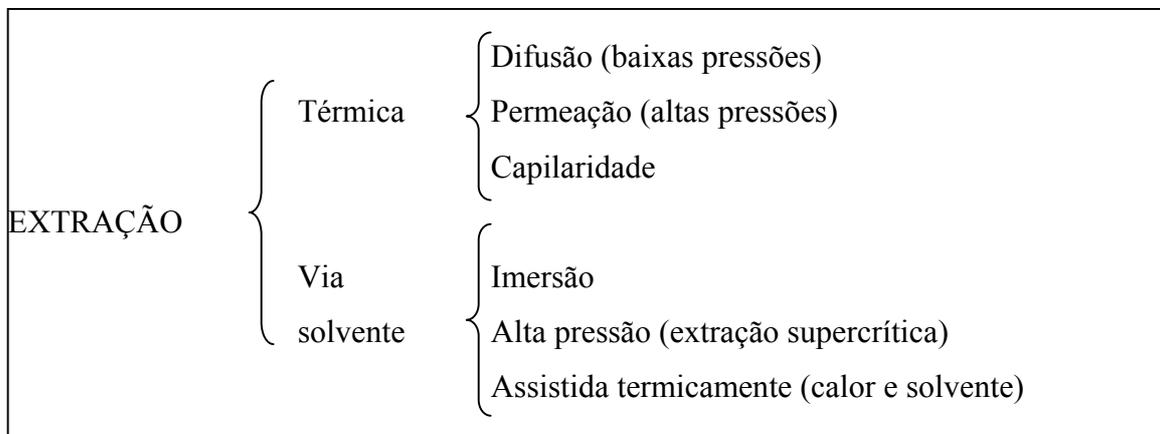


Figura 2.3 – Esquema dos métodos de extração disponíveis (German, 1987).

A extração por solvente envolve a imersão da peça em um fluido que dissolve um dos componentes do sistema de ligantes. A extração térmica envolve a remoção do ligante do injetado a temperaturas moderadamente elevadas. Uma alternativa da remoção térmica ocorre a temperaturas onde o ligante funde e flui para fora do injetado por ação capilar. Outra maneira é pela decomposição térmica em espécies de peso molecular menor e a subsequente remoção por difusão ou permeação. A diferença entre difusão e permeação depende do livre caminho médio percorrido pelas espécies gasosas. Ela dependerá da pressão, peso molecular do gás e dimensões do poro. Geralmente, a difusão é dominante em baixas pressões e pequenos tamanhos de poros. A permeação é esperada como processo limitante em peças com poros grandes e pressões de vapor altas, onde o fluxo laminar controla a taxa de saída de gás da peça (German, 1987).

A etapa de remoção do veículo orgânico envolve tipicamente a extração de 30 a 40% em volume de material. Várias técnicas podem ser identificadas:

- (a) tratamento térmico;
- (b) imersão em solvente;
- (c) catalítica;
- (d) supercrítica;
- (e) capilaridade em leito poroso e
- (f) por plasma.

As técnicas de extração citadas são discutidas mais detalhadamente abaixo. As técnicas da remoção por solvente e do tratamento térmico, utilizado na degradação do polímero presente no sistema de ligantes, são as técnicas aplicadas neste trabalho.

2.4.1 Extração térmica

A extração térmica consiste em uma técnica que envolve uma taxa de aquecimento muito lenta que leva a longos ciclos que podem durar semanas para formas complexas. Se a temperatura não é controlada adequadamente a decomposição do polímero ocorre em uma faixa estreita de temperatura resultando em alta pressão de vapor do produto de degradação produzindo inchamento e trincas (Edirisinghe e Evans, 1986b).

O tratamento térmico age de diferentes formas nos componentes que formam o sistema de ligantes. Constituintes de baixo peso molecular são removidos por evaporação sem a quebra de sua estrutura química. Constituintes de alto peso molecular como os polímeros, sofrem degradação térmica e há quebra de cadeia. A presença de oxigênio auxilia no processo causando oxidação. Os constituintes de baixo peso molecular e produtos de degradação difundem para a superfície das peças para evaporar. O sucesso desta etapa consiste no balanceamento correto das taxas de difusão e degradação/evaporação (Shaw e Edirisinghe, 1993).

2.4.2 Extração por solvente

A extração por solvente envolve a imersão do compactado em um fluido que dissolve a fase ligante. Normalmente o solvente aplicado dissolve apenas um dos ligantes (menor cadeia) e o polímero remanescente é que dá resistência ao corpo a verde. A técnica apresenta desvantagens como a formação de resíduos e toxicidade (German, 1987). A vantagem deste método é a remoção mais rápida dos ligantes (Edirisinghe e Evans, 1986b). A preocupação com os riscos oferecidos pelos solventes orgânicos freqüentemente utilizados nesta etapa tem levado à utilização de componentes hidrossolúveis como álcool polivinílico (Youseffi e Menzies, 1997; Wiech, 1987; Yang e Petoavich, 1999) e polietilenoglicol (Yang et al., 2002).

2.4.3 Extração catalítica

A extração catalítica é um processo híbrido entre extração por solvente e extração térmica. A reação depende de permeação do vapor do catalisador para dentro dos poros e a permeação dos produtos de decomposição para fora dos poros. O processo ocorre em nitrogênio sob pressão atmosférica e temperatura próxima dos 120° C (German e Bose, 1997). O processo é utilizado comercialmente pela BASF, onde é utilizado ácido nítrico como catalisador para a retirada do poliacetal utilizado como ligante (German e Cornwall, 1997). Taxas de remoção de 0,8 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ para metal (Krug et al., 2001) e 0,35 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ para mistura cerâmica (Krug et al., 2002) foram atingidas pela técnica. A remoção catalítica é cerca de dez vezes mais rápida do que técnicas convencionais (BASF, 2003). Contudo um problema inerente à técnica é a aplicação do ácido nítrico utilizado que oferece riscos de operação.

2.4.4 Extração supercrítica

A extração supercrítica do ligante tem sido demonstrada, mas não tem grande aplicação comercial. Problemas provenientes de riscos de solventes pressurizados e aquecidos têm

intimidado a sua aplicação. O tempo de processamento tende a ser longo e envolve equipamentos de alto custo. O método consiste em aquecer e pressurizar o componente e o solvente a uma temperatura e pressão na qual o vapor do solvente torna-se supercrítico. Acima da temperatura e pressão crítica, o vapor e líquido tem propriedades iguais e não são distintos. Durante a extração, o ligante não muda de volume e não existe energia de superfície entre o líquido e o vapor. A extração supercrítica pode evitar altas temperaturas que causam tensões que levam a trincas (German e Bose, 1997). Shimizu et al. (2001) e Rei et al. (2002) apresentaram resultados da extração supercrítica de parafina com utilização de CO₂, e Bordet et al. (2002) utilizaram co-solventes em adição ao CO₂ para a remoção de parafina, com bons resultados.

2.4.5 Extração por capilaridade em leito poroso

Uma variante da extração térmica ocorre na temperatura em que o ligante funde e flui para fora do compactado por capilaridade. Um material de substrato poroso em contato com o compactado faz com que haja fluxo capilar assim que a viscosidade do ligante diminui com o aumento da temperatura (German, 1987). O suporte pode ser de pó de alumina, grafite, sílica, argila, zircônia, ou outros pós finos envolvendo o compactado. O pó que forma o leito cria um aquecimento mais uniforme e ajuda a prevenir distorções do componente (German e Bose, 1997). Após a remoção do ligante por fluxo capilar o compactado torna-se poroso e permeável (Toy et al., 1995). Toy et al. (1995), Kim et al. (1996 e 1999) apresentam resultados de extração de parafina por leito poroso.

2.4.6 Extração por plasma

A descarga elétrica luminescente pode ser obtida através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso, a baixa pressão (Chapman, 1980). Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões com as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas) promovendo a ionização deste. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma. Os plasmas usados no processamento de

materiais são caracteristicamente pouco ionizados, apresentando um grau de ionização da ordem de 10^{-5} . O plasma pouco ionizado é constituído de um mesmo número de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons), dispostas aleatoriamente no meio de uma grande quantidade de espécies neutras.

De forma pioneira, o LABMAT na Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolveu esta técnica como uma alternativa para a extração de ligantes, abrangendo uma gama de materiais compactados e injetados. Neste tipo de extração é utilizada uma descarga luminescente anormal, na qual ocorre o aquecimento sob uma atmosfera reativa, onde partículas neutras, íons, elétrons e radicais reagem química e fisicamente com o ligante a ser extraído. Resultados de estudos e avanços recentes sobre a extração por plasma em peças compactadas e injetadas de metal duro foram publicados por Gutierrez (2002), como também em publicações do grupo (Martins, 1999; Wendhausen et al., 2000; Escobar et al., 2000; Santos, 2002). Esta rota alternativa foi patenteada pelo grupo (Klein et al., 2003a, b). Resultados preliminares da extração de polipropileno através do plasma mostraram a viabilidade da técnica para o *debinding* de peças de alumina (Krauss, 2002).

2.5 Sinterização

A sinterização é amplamente discutida na literatura (Kingery, 1976; Barsoum, 1997; German, 1996).

Esta etapa, que pode ser incorporada diretamente à etapa de extração, leva a densificação do componente, mantendo as partículas unidas. Frequentemente a sinterização conduz à densificação e à homogeneização. Normalmente a retração é uniforme e isotrópica; desta forma, o componente injetado é superdimensionado para atingir as dimensões finais desejadas. A sinterização é realizada em atmosferas inertes ou a vácuo a temperaturas que causam a rápida eliminação dos poros que anteriormente eram ocupados pelo ligante. As cerâmicas óxidas, como a alumina, podem ser sinterizadas ao ar.

A sinterização pode ser entendida como o transporte de matéria termicamente ativado de um pó compacto, com o decréscimo da superfície específica por meio do crescimento

do contato entre as partículas, retração do volume e mudança da geometria dos poros. Considerando-se aspectos práticos a sinterização consiste em um tratamento térmico em vista da obtenção de um corpo livre de poros. O processo envolve vários mecanismos de transporte de massa. O processo pode ser dividido fenomenologicamente em três estágios (German e Bose, 1997):

- 1º) Os contatos entre as partículas são transformadas em ligações sinterizadas, denominados pescoços (*necks*);
- 2º) No estágio intermediário as partículas começam a perder sua identidade e os poros são interconectados;
- 3º) No último estágio (90 a 95% da densidade teórica), a proporção relativa de poros fechados aumenta rapidamente. Os poros isolados tornam-se esferoidais. Há o crescimento de grão.

A resistência e porosidade do componente são obtidas pela sinterização, que deve ser controlada de forma a atingir as propriedades adequadas necessárias para cada aplicação específica.

A seguir discutem-se mais detalhadamente alguns aspectos da etapa de extração de ligantes e a modelagem teórica dos processos que ocorrem durante a extração.

3 Modelagem da Etapa de Extração

O desenvolvimento e utilização de modelos teóricos têm o objetivo de auxiliar a otimização da etapa de extração do polímero de componentes injetados. A modelagem do sistema e a definição dos parâmetros que controlam o processo podem levar ao desenvolvimento de um programa de extração de ligantes otimizado para redução do tempo de extração e prevenção da formação de defeitos.

A escolha por um sistema de ligantes com um componente de baixo peso molecular e outro de alto peso molecular é realizada pela possibilidade da retirada de ligante em duas etapas: a primeira por solvente para remoção do componente de baixo peso molecular e a segunda etapa de tratamento térmico para degradação do polímero remanescente (Baojun et al., 2002). A seguir, examinam-se os processos de remoção por solvente e por extração térmica.

3.1 Modelagem da extração por solvente

Os sistemas de ligantes mais frequentemente utilizados apresentam a parafina como componente de baixo peso molecular que deve ser removida por solventes orgânicos como, por exemplo, hexano e heptano (Lin e Hwang, 1998; Baojun et al., 2002; Baojun et al. 2003). Uma alternativa atraente é a substituição da parafina por compostos hidrossolúveis. O polietilenoglicol é um componente que vem sendo testado com bons resultados (Omar et al., 2003; Yang et al., 2003). A sua retirada em água elimina os riscos da remoção oferecidos pelos solventes orgânicos.

Várias são as publicações sobre os fenômenos que ocorrem durante a etapa de extração por solvente e vários modelos têm sido propostos.

Kim et al. (1999) mostraram que a taxa de remoção tem o papel principal na formação de defeitos durante a extração por capilaridade, devido à mudança na estrutura dos capilares dentro da peça como resultado da redistribuição do ligante.

O rendimento da extração por solvente é também fortemente relacionado à geometria da peça (razão área superficial/volume), temperatura do solvente e evolução da porosidade. Peças com alta razão área superficial/volume têm o ligante removido mais rapidamente do que com baixa, como mostrado por Liu e Tseng (1999) e Shivashankar e German (1999). O efeito da temperatura é relacionado à maior interação entre o ligante e o solvente, conforme Yang e Hon (2000) e Li et al. (2003).

Tsai e Chen (1995) propuseram a formação de um núcleo retrátil durante a remoção do solvente. A modelagem é realizada para a parte porosa formada com a aplicação da Lei de Fick. Kim et al. (1996) mostraram também a formação do núcleo e a dependência da taxa de remoção com a raiz quadrada do tempo, conforme proposto por German (1987). Yang et al. (2003) propuseram um mecanismo para a remoção do PEG. O componente incha com a água pré-aquecida, esta difunde no PEG formando um gel inchado e começa a se dissolver. Poros formam-se da superfície para o interior por onde o PEG difunde para a superfície da amostra. Baojun et al. (2003) aplicaram a Lei de Fick para a retirada de parafina, mas sem a consideração de núcleo retrátil.

Nenhum dos modelos analisados considera a solução das equações fenomenológicas acoplando difusão e evolução de porosidade definida pelo núcleo retrátil, o que será apresentado no capítulo dos resultados.

3.2 Modelagem da extração térmica

Na literatura é citado freqüentemente que a etapa de remoção de ligantes é a etapa crítica do processo de MPI (German, 1987; Barone e Ulicny, 1990; Shaw e Edirisinghe, 1993; Lewis, 1997). Isto justifica o interesse no desenvolvimento de modelos para a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante esta etapa.

O esclarecimento dos fenômenos que ocorrem na extração e a otimização da etapa de degradação poderia levar ao processamento de peças cerâmicas maiores e prevenir defeitos surgidos durante a decomposição do ligante (Calvert e Cima, 1990).

No processo de decomposição térmica do ligante polimérico altas taxas de produção de espécies voláteis devem ser evitadas, e estas espécies, uma vez formadas, devem ter condições de difundir para a superfície do componente sem formar defeitos. Fenômenos

físicos e químicos influenciam na remoção de ligantes, determinando o sucesso da etapa. O aspecto químico da remoção de ligante define a taxa em que produtos voláteis são produzidos e o as condições operacionais que minimizam o teor de resíduos de carbono no corpo a verde. O aspecto físico envolve a relação entre a remoção de ligantes e as limitações de transferência de massa e calor, como as mudanças no empacotamento das partículas. Pouco se sabe sobre as mudanças na distribuição do ligante durante a degradação e como estas mudanças influenciam as tensões dentro do corpo a verde, assim como a magnitude das resistências à transferência de massa e calor presentes. Estes parâmetros são críticos para o projeto de um programa de tratamento térmico eficiente prevenindo a formação de defeitos nas peças cerâmicas. O transporte de massa e calor, cinética química, e distribuição de ligante estão intimamente ligados durante a extração. A taxa em que os produtos voláteis são gerados é determinada em primeiro lugar pela taxa de aquecimento aplicada no corpo a verde. A distribuição do ligante determina o caminho pelo qual os produtos voláteis devem difundir ou migrar, e a estrutura porosa determina a resistência à transferência de massa contra estas espécies. Do ponto de vista matemático, a distribuição do ligante e a forma da peça descrevem as condições de contorno sob as quais as equações diferenciais serão resolvidas. A capacidade de prever ambas, a taxa em que o ligante é retirado para certo conjunto de condições e as conseqüências que o processo de remoção deixa na estrutura do componente, permite a otimização do desenvolvimento de peças cerâmicas e ligantes, minimizando ou eliminando defeitos (Cima et al., 1989).

As primeiras relações de modelos de extração de ligantes foram apresentadas por German (1987). A relação entre a espessura da peça e o tempo de remoção mostra que o tempo é proporcional à raiz quadrada da espessura máxima para um mecanismo de transporte controlado por difusão, conforme a Equação (3.1)

$$t = \frac{L^2 (M k_B T)^{1/2}}{2d(P - P_o)\epsilon^2 U} \quad (3.1)$$

onde t é o tempo, L a maior espessura, M a massa molecular do vapor, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, d o diâmetro da partícula, $(P - P_o)$ a diferença de pressão, ϵ a porosidade e U o volume molecular do vapor condensado.

As vias de transporte com que os produtos de degradação saem da peça têm uma significativa influência na geração de tensões na peça. Para peças com alta quantidade de ligante e baixa porosidade a difusão na fase líquida é importante. Vários autores (Cima et al., 1989; Evans et al., 1991; Matar et al., 1993; Shaw e Edirisinghe, 1995; Matar et al., 1996; Song et al., 1996) desenvolveram modelos com diferentes graus de complexidade, para descrever este mecanismo, com a taxa de reação acoplada à difusão transiente. Para peças com maior porosidade considera-se a difusão na fase gasosa (German, 1987; Stangle e Aksay, 1990; Tsai, 1991; Matar et al., 1995).

Além de propor o mecanismo através do qual a etapa de remoção ocorre, é importante utilizá-lo como estratégia de controle, para que a taxa de reação seja sempre mantida dentro de uma faixa segura que não provoque defeitos na peça pela pressão interna excessiva dos produtos de degradação. Shaw e Edirisinghe (1995) utilizam como critério de defeito a pressão de vapor do produto de degradação ser maior ou igual à pressão atmosférica, critério utilizado também por Oliveira et al. (1998).

A Tabela 3.1, mostra um sumário cronológico dos vários modelos desenvolvidos para a etapa de extração térmica dos ligantes.

Tabela 3.1 – Modelos propostos para o processo de extração térmica.

Referência	Comentários
German (1987)	Estimativa do tempo de extração (difusão do vapor em meio poroso, permeação do vapor em meio poroso)
Calvert e Cima (1990)	Cálculo do tempo de extração (difusão do vapor no polímero líquido e difusão do vapor na camada exterior porosa) no estado estacionário
Barone e Ulicny (1990)	Análise do transporte na fase líquida (fluxo líquido capilar em meio poroso)
Stangle e Aksay (1990)	Análise de tensões (fluxo líquido capilar e fluxo gasoso em meio poroso por convecção e difusão)
Tsai (1991)	Análise de tensões (permeação do vapor em meio poroso)
Evans et al. (1991)	Prediz a taxa de aquecimento crítica (difusão do vapor no polímero líquido)
Matar et al. (1993)	Prediz a taxa de aquecimento crítica (difusão do vapor no polímero líquido e poros parcialmente abertos)
Matar et al. (1995)	Prediz a taxa de aquecimento crítica (difusão do vapor no polímero líquido e permeação do vapor na camada externa porosa)
Shaw e Edirisinghe (1995)	Prediz a taxa de aquecimento crítica (difusão do vapor no polímero líquido)
West e Lombardo (1998)	Análise de mecanismos de transporte (condução de calor e transferência de massa por convecção dos produtos gasosos)
Oliveira et al. (1999)	Prediz a taxa de aquecimento crítica (difusão do vapor no polímero líquido) e determina o tempo otimizado
Lam et al. (2000)	Análise dos mecanismos de transporte (fluxo líquido, fluxo gasoso, difusão do vapor e convecção nas fases líquida e gasosa)
Shengjie et al. (2001)	Análise das influências do fluxo líquido, fluxo gasoso, difusão e convecção do vapor em duas dimensões em componente deformável
Shi et al. (2002)	Prediz o tempo de extração (difusão na fase líquida no núcleo não degradado e difusão do gás na camada externa porosa)

German (1987) modelou a extração isotérmica através de dois processos controladores separadamente: difusão do vapor e permeação do vapor unidimensional na camada externa porosa do compactado sob considerações de regime estacionário. A interface líquido-vapor foi modelada como uma frente plana que se move para o centro do compactado. German cita que o transporte térmico não é uma limitação para a extração porque o material particulado aumenta a condutividade térmica do compósito.

Tsai (1991) analisou a evolução da pressão do gás e as tensões em uma dimensão durante a queima do ligante baseado no transporte gasoso em meio poroso. Para a

reação de degradação do polímero considera-se que a cinética é controlada apenas pela temperatura com dependência prevista pela Lei de Arrhenius.

Evans et al. (1991) modelaram a saída do produto de degradação através de difusão em solução no polímero. Este modelo é válido somente para o início da degradação e assim a taxa máxima de aquecimento é subestimada. Para superar esta limitação, Matar et al. (1993) propuseram duas hipóteses para a evolução da porosidade, denominada núcleo retrátil não degradado e a formação de porosidade distribuída. No primeiro caso, como citado acima há uma frente plana com a condição de equilíbrio líquido-vapor. A difusão do vapor ocorre no polímero líquido. No segundo caso existe a redistribuição do ligante gerando poros no interior de todo o compactado, assim a difusão do ligante no polímero líquido e nos poros parcialmente abertos é considerada. No trabalho seguinte Matar et al. (1995) adicionaram ao modelo do núcleo retrátil o transporte gasoso na camada externa porosa do compactado. A cinética de degradação consiste na decomposição do polímero em um único produto, o seu monômero.

Shaw e Edirisinghe (1995) levaram em consideração a camada superficial porosa e a região do núcleo retrátil com uma porosidade distribuída, indicando que a resistência ao fluxo gasoso na camada externa porosa é desprezível, considerando o polimetilostireno- α como ligante da peça injetada.

O modelo desenvolvido por West e Lombardo (1998) leva em conta a transferência de calor por condução dentro do corpo cerâmico, transferência de massa por fluxo convectivo dos produtos gasosos, e a taxa de decomposição sendo dependente da lei de Arrhenius. O modelo resolvido numericamente determina a evolução espacial e no tempo da temperatura, taxa de reação, concentração, porosidade e pressão.

A influência de outro mecanismo de transporte, o fluxo capilar na etapa de retirada de ligante foi considerada nos trabalhos de Lewis et al. (1996), Barone e Ulicny (1990) e Stangle e Aksay (1990).

Lam et. al. (2000) simularam o processo de extração térmica baseado em um modelo matemático integrado para transferência de massa e calor no meio poroso. As constantes cinéticas são baseadas em um mecanismo de reação no qual o polímero decompõe-se apenas no seu monômero. O transporte de massa definido pelo fluxo líquido, fluxo gasoso, difusão de vapor, e convecção são aplicados para uma placa plana unidimensional. Resultados mostram que não há presença da frente plana. Shengjie et

al. (2001) aplicam o mesmo modelo em um meio poroso deformável bidimensional considerando o polimetileno- α como ligante de MPI. No trabalho seguinte, Shengjie et al. (2004) consideram a interação de transferência de massa e calor e o efeito nas tensões geradas na peça, concluindo que o fluxo na fase líquida é o mecanismo mais importante na remoção do ligante.

Com base nos modelos de transferência de massa e cinética de reação, pesquisadores têm determinado o tempo mínimo de extração do ligante do componente compactado. O critério de formação de bolha nestes trabalhos leva em conta que a pressão de vapor dos produtos de degradação vai provocar o defeito se atingir um valor superior ao da pressão externa do componente.

A solução da equação de difusão do monômero no polímero líquido com um coeficiente difusivo dependente da concentração permite a determinação de taxa crítica de aquecimento acima da qual ocorreria defeito. Os resultados de Matar et al. (1996) mostram bons resultados para etapa inicial de degradação.

Oliveira et al. (1999) através da aplicação de modelos cinéticos de degradação acoplada à difusão do produto de degradação no polímero líquido traçaram um programa ótimo de tratamento térmico para a retirada de ligante sem a formação de bolhas para um compactado com etil-vinil-acetato.

Song et al. (2000) utilizando um modelo de difusão no polímero líquido (polimetileno- α) traçaram perfis de tempo-temperatura na tentativa de minimizar o tempo do processo, considerando a taxa crítica aquela que leva à formação de bolha quando a pressão do produto atinge a pressão atmosférica.

Certos modelos consideram como condição de contorno a frente plana onde há equilíbrio entre o líquido e o vapor que se move para dentro da peça com a degradação do ligante, chamado modelo de núcleo não degradado ou núcleo retrátil (Calvert e Cima, 1990; Song et al., 1996; Shi et al. 2002).

Recentemente Shi et al. (2000) propõem como mecanismo controlador da etapa de remoção a difusão do produto na fase líquida no núcleo central da peça assumindo que o transporte gasoso na casca porosa não é significativo. Há ainda a consideração do fator limitante na cinética de degradação onde o produto formado interfere na taxa de degradação do polímero restante. O polímero utilizado é o polimetileno- α com a técnica SPM (*Slurry Powder Moulding*). No trabalho seguinte, Shi et al. (2002)

adicionaram ao modelo a difusão gasosa na camada externa porosa. Os parâmetros cinéticos são obtidos para uma reação de primeira ordem dependente da lei de Arrhenius. Na continuação do trabalho, Shi e Guo (2003) incluíram a presença de fibras no compactado, analisando a influência de sua orientação e da retração das peças na taxa de remoção do ligante. No último trabalho publicado, Shi e Guo (2004) analisam a influência da geometria da peça, considerando o mesmo modelo.

Contudo o modelo de Lam et al. (2002) comprovou a ausência desta frente plana, mostrando que há uma distribuição do polímero em função da posição em relação à superfície e tempo de extração. Isto está de acordo com os resultados de Cima et al. (1989), que empregaram um método experimental no qual um corante penetra no componente poroso possibilitando determinar a distribuição do ligante. Após 40% de remoção já existe uma porosidade quase uniforme.

Liau et al. (2000) propuseram a avaliação da pressão no interior da peça considerando o fluxo na fase gasosa. Na seqüência, Shende e Lombardo (2002) discutiram técnicas de determinação de parâmetros cinéticos de degradação do polímero para o mesmo sistema e apresentam uma metodologia para minimização do tempo de remoção de PVB de MLC (*Multi Layer Capacitor*). Lombardo e Feng (2002) estenderam o modelo para três dimensões e uma solução analítica do modelo é aplicada em estado estacionário que é comparado em trabalho seguinte com a solução numérica (Feng e Lombardo, 2003). O tempo mínimo de remoção considerando o fluxo gasoso em três dimensões é calculado em outro trabalho publicado (Lombardo e Feng, 2003).

Li et al. (2003) calcularam a espessura crítica da peça que é baseada num balanço no momento em que a difusão no líquido deixa de ser o mecanismo de controle e o transporte na fase gasosa torna-se importante para o caso de peças moldadas por injeção utilizando como ligantes parafina e polietileno de alta densidade.

Das et al. (2003) propuseram o cálculo da quantidade remanescente de polímero na peça após um tempo em determinada temperatura baseado em modelo de difusão. As peças eram obtidas por tecnologia LOM (*Laminated Object Manufacturing*), com polimetilmetacrilato e polietilenoglicol como ligantes.

Considerando que os componentes de baixo peso molecular do ligante, como, por exemplo, polietilenoglicol e ácido esteárico, já tenham sido retirados por extração

química, na extração térmica apenas será degradado o componente de alto peso molecular, o polímero. Um modelo razoável para a extração deste componente leva em consideração duas etapas. Na primeira etapa, inicial, não há a presença de poros abertos, e o fluxo líquido e gasoso (modelado pela lei de Darcy) não pode ocorrer. O mecanismo de transporte de massa principal é a difusão dos produtos de degradação de baixo peso molecular através do polímero líquido do interior para a superfície exterior.

Com a porosidade aberta, os mecanismos de transferência de massa na segunda etapa tornam-se diferentes. Existem três rotas principais de saída do polímero do componente nesta etapa final. Primeiro, o polímero líquido flui para a superfície onde evapora. A evaporação ocorre até que a saturação do polímero líquido diminua ao valor da saturação líquida mínima irreduzível. Segundo, o polímero líquido degrada a vapor no interior do compactado e o vapor flui para a superfície exterior através de convecção e difusão na fase gasosa. É então removido pela corrente de ar na superfície. Por terceiro, o produto do polímero que é dissolvido no polímero líquido flui do interior para a superfície externa devido a difusão no líquido e a convecção com o fluxo de polímero líquido e então removido pelo ar na superfície. A terceira forma é desprezível em relação às outras duas (Shengjie, 2001).

Na revisão acima se nota que os modelos propostos aplicados no caso da MPI utilizam como sistema de ligantes apenas um componente, o que não acontece na prática. O modelo a seguir proposto considera a degradação do PVB após a retirada dos outros dois componentes.

3.3 Modelo proposto e formulação matemática

Neste trabalho propõe-se a modelagem da extração do polivinilbutiral (PVB). O PVB consiste em uma das alternativas para obtenção de misturas para injeção (Jaw et al., 2001; German e Bose, 1997).

Resultados publicados na literatura indicam que há uma reação com liberação de água e a subsequente geração de butanal (Masia et al., 1989; Seo et al., 1997; Salam et al., 2000; Jaw et al., 2001). O objetivo é modelar a etapa da saída do produto de degradação do polímero do corpo de prova submetido ao tratamento térmico.

Para isto o modelo matemático proposto neste trabalho deve envolver equações de conservação da massa de espécies químicas, equações para a taxa de reação e o cálculo da pressão de vapor dos produtos. O modelo é aplicado para o corpo de prova após ter sido submetido à extração por solvente para eliminação do componente de baixo peso molecular e do aditivo, restando apenas o PVB para ser degradado por tratamento térmico.

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta uma visão geral da modelagem da etapa de extração e da verificação das condições que podem levar à formação de defeito. Este mesmo modelo será utilizado para determinar a taxa de aquecimento máxima para extração do polímero sem formação de defeito por geração de bolha.

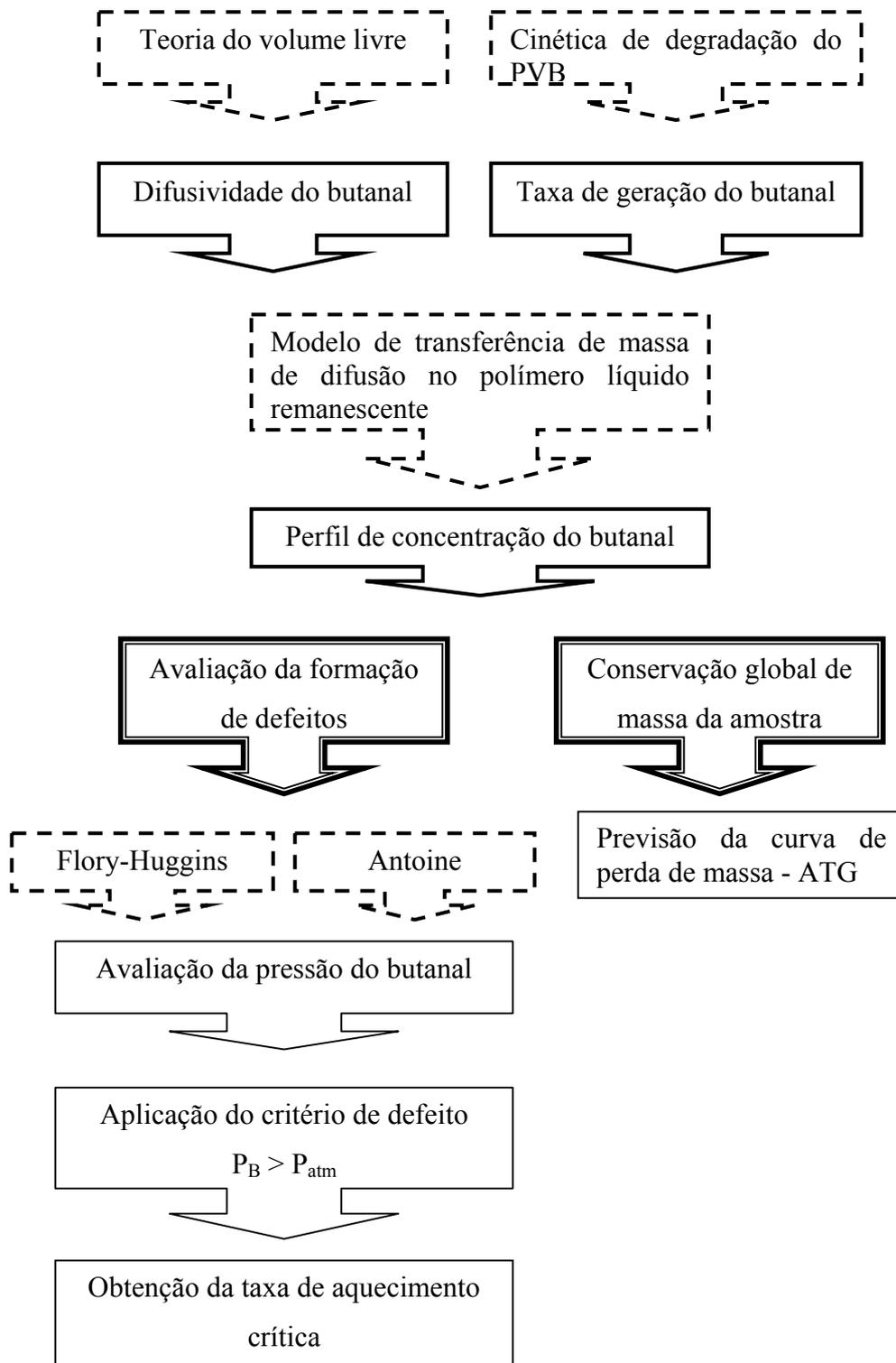


Figura 3.1 – Diagrama dos modelos utilizados (_ _) e do fluxo de informações (___) para simulação da etapa de extração e previsão da formação de defeitos.

A seguir apresentam-se os modelos utilizados para previsão de defeito durante o tratamento térmico. Primeiramente mostra-se o tratamento das curvas termogravimétricas, através do qual se podem obter os parâmetros cinéticos de degradação do polímero, seguido do modelo de transferência de massa e o cálculo de difusividade e, por fim, o modelo para a avaliação da pressão de vapor.

3.3.1 Cinética de degradação

Trabalhos na literatura mostram que a degradação térmica de polímeros em geral não segue um mecanismo simples com dependência direta da constante cinética pela lei de Arrhenius. O fator pré-exponencial e a energia de ativação apresentam dependência com a taxa de aquecimento aplicada.

Segundo Ozawa (1975), a degradação do polímero ocorre segundo uma reação de primeira ordem, mas em pontos randômicos da cadeia principal. Chanda et al. (1979) comprovaram a reação de primeira ordem na degradação de polivinilformais.

A Figura 3.2 apresenta um esquema do polímero polivinilbutiral (PVB), que comercialmente apresenta frações reduzidas de polivinilálcool (PVA) e polivinilacetato (PVAc).

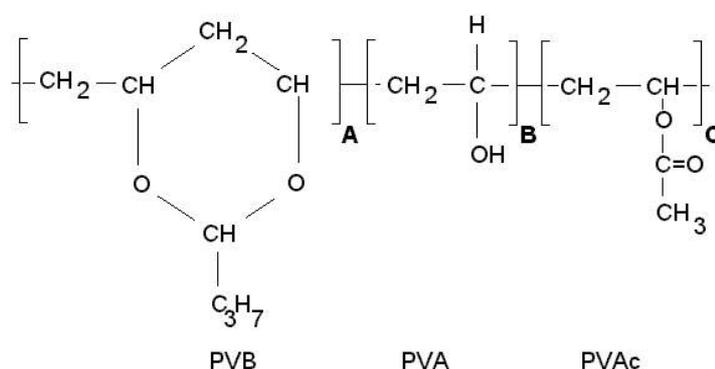
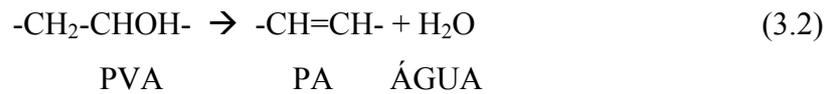


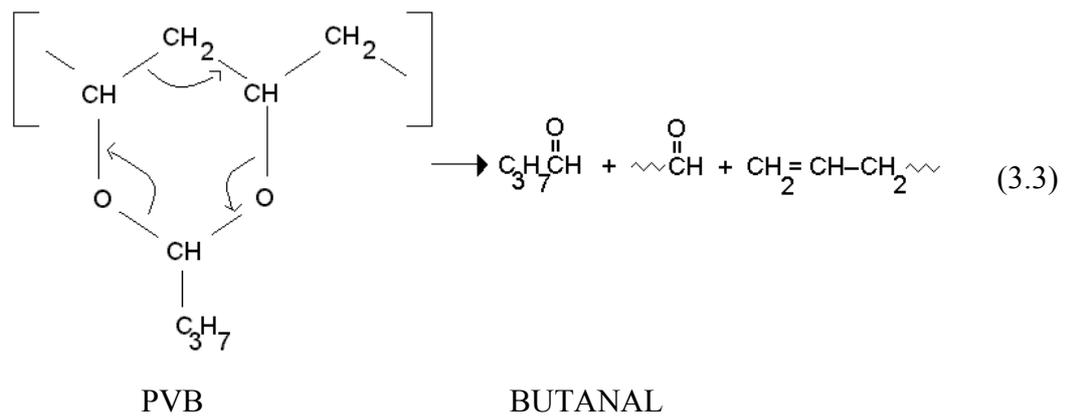
Figura 3.2 – Estrutura química do polímero polivinilbutiral (PVB) comercial

Trabalhos citam a identificação de água e butanal como produtos resultantes da degradação do PVB, sendo o butanal o produto mais gerado (Liau et al., 1996; Seo et al., 1997).

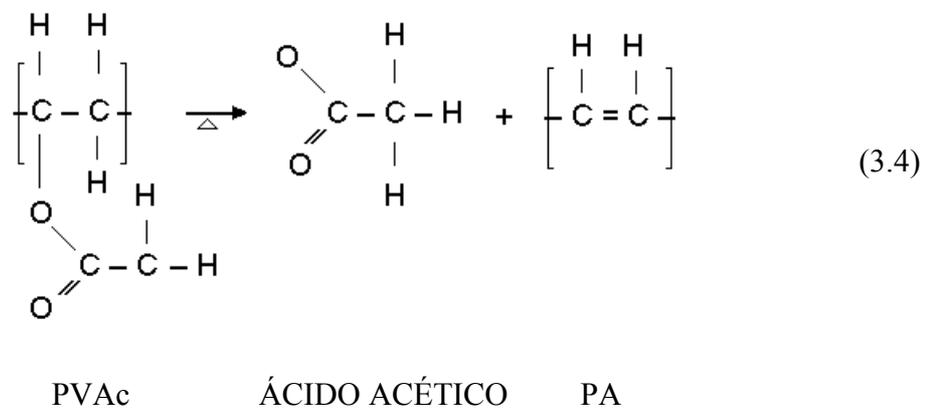
A água e unidades de PA (poliacetileno) são provenientes da desidratação das unidades de PVA (Masia et al., 1989), conforme a Equação (3.2)



O butanal é proveniente das unidades de PVB através de um mecanismo de eliminação cíclico como mostra a reação da Equação (3.3) (Masia et al., 1989):



A presença da cadeia PVAc em baixo percentual pode levar a eliminação em baixa concentração de ácido acético, conforme a Equação (3.4)



Para efeito da modelagem da etapa de retirada do ligante através de tratamento térmico será considerado apenas o butanal, que consiste em 52% dos produtos gerados. Os demais são em menor quantidade e por isso negligenciados no cálculo das propriedades físicas do produto.

A determinação dos parâmetros cinéticos de degradação do PVB pode ser realizada por diversos métodos propostos na literatura.

A taxa de degradação do polímero é definida a uma dada temperatura durante a taxa de aquecimento linear, pela constante da taxa k , ordem de reação n e taxa de aquecimento Z . Os dados podem ser deduzidos de análise termogravimétrica (Doyle, 1966).

Na ausência de limitações de transporte, sendo $\langle C_P \rangle$ a concentração média volumétrica remanescente de polímero, tem-se

$$-\frac{d\langle C_P \rangle}{dt} = k\langle C_P \rangle^n \quad (3.5)$$

A lei de Arrhenius é freqüentemente utilizada na definição da constante cinética k da Equação (3.5), conforme a Equação (3.6)

$$k = k_o e^{-\frac{E_a}{R_g T}} \quad (3.6)$$

sendo, E_a a energia de ativação, em J.mol^{-1} , R_g a constante dos gases, em $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T a temperatura, em K, e k_o o fator de freqüência, em s^{-1} para reação de primeira ordem.

No método de Ozawa correlaciona-se a temperatura e a taxa de aquecimento para cada valor de conversão, conforme a relação da Equação (3.7), sendo necessárias duas curvas de degradação com taxas de aquecimento (Z) diferentes

$$\log Z + 0,4567 \frac{E_a}{R_g T} = cte \quad (3.7)$$

A partir de um gráfico de $\log Z$ com o inverso da temperatura absoluta para uma dada conversão pode-se estimar a energia de ativação.

No método de Coats e Redfern para uma reação de primeira ordem, tem-se a Equação (3.8), através da qual se determina E_a e k_o

$$\log\left\{-\frac{\ln(1-C)}{T^2}\right\} = \log\frac{k_o R_g}{Z E_a} - \frac{E_a}{2,303 R_g T} \quad (3.8)$$

onde C é a conversão dada pela curva de termogravimetria, definida como a razão entre a massa de polímero removido e a massa inicial da amostra. Através de um ajuste linear do termo do lado esquerdo da Equação (3.8) com o inverso da temperatura absoluta, encontra-se a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

Os parâmetros cinéticos também podem ser obtidos da linearização da equação da taxa de reação considerando a lei de Arrhenius para a constante cinética, Equação (3.9)

$$-\frac{d\langle C_P \rangle}{dt} = k_o e^{-E_a/R_g T} \langle C_P \rangle^n \quad (3.9)$$

Considerando em termos de fração removida, η , tem-se a Equação (3.10)

$$\frac{d\eta}{dt} = k_o e^{-E_a/R_g T} (1-\eta)^n \quad (3.10)$$

Linearizando a Equação (3.10) e considerando $t = T/Z$

$$\ln\left(\frac{d\eta}{dT}\right) = \ln\left(\frac{k_o}{Z}\right) + n \ln(1-\eta) - \frac{E_a}{R_g T} \quad (3.11)$$

Os parâmetros k_o e E_a são obtidos pelo ajuste da Equação (3.11) com os pontos experimentais obtidos pela curva termogravimétrica.

Liau et al. (2000) utilizaram o método de Lee e Beck (1984) no qual a integral da Equação (3.9) para uma reação de decomposição de primeira ordem é dada por

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\eta)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{k_o R_g}{Z(E_a + 2R_g T)}\right] - \frac{E_a}{R_g T} \quad (3.12)$$

O método também necessita de curvas termogravimétricas de diferentes taxas de aquecimento para o ajuste dos parâmetros.

De acordo com Reich e Stivala (1971), a fração remanescente de polímero, h , é dada pela Equação

$$h = \exp\left\{-\frac{k_o R_g T^2 \exp(-E_a / R_g T)}{Z E_a} \left[1 - \frac{2R_g T}{E_a} + \frac{6(R_g T)^2}{E_a^2}\right]\right\} \quad (3.13)$$

Nesta equação também foi assumido que a constante de cinética química segue uma dependência de Arrhenius com a temperatura.

Neste trabalho, as constantes cinéticas serão determinadas através do método de Ozawa (Equação (3.7)), de Coats e Redfern (Equação (3.8)), pela Equação (3.11) e método de Lee e Beck (Equação (3.12)). Os métodos são os mais citados na literatura mostrando bons resultados (Ozawa, 1975; Liau et al., 2000; Shende et al., 2002).

3.3.2 Equação de Conservação de Massa do Butanal

Para que a remoção não cause defeitos na peça deve haver um balanço adequado entre a geração de produto e o seu fluxo para o exterior da peça. A Figura 3.3 ilustra em um esquema a difusão do butanal através do polímero remanescente.

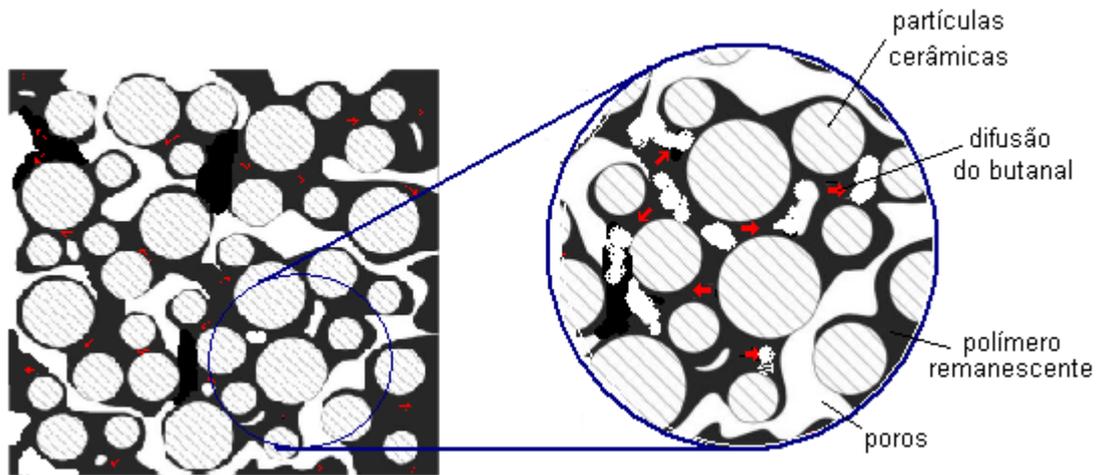


Figura 3.3 – Esquema do mecanismo de remoção do ligante.

O butanal é gerado pela degradação do polímero e entra em equilíbrio com a solução líquida de polímero. O gradiente entre o interior da peça e a superfície faz com que o butanal difunda, deixando a peça.

A migração do PVB é mínima e, como consequência de sua alta viscosidade ($>10^3$ cP a $T < 150^\circ\text{C}$), esta não é considerada no modelo.

A seguir são descritos os modelos nos quais se baseia o balanço de massa do butanal.

3.3.2.1 Geração de butanal

A taxa de geração de produto, \dot{Q} , é dada pela Equação (3.14), que é derivada da Equação (3.5), considerando-se a reação de ordem um

$$\dot{Q} = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) C_P \quad (3.14)$$

onde k_o e E_a são obtidos a partir de curvas de TGA.

A degradação do polímero leva ao aumento da porosidade. Esta porosidade tanto pode se formar de maneira distribuída no interior do meio, como se formar inteiramente na superfície.

Quando a porosidade é formada de maneira distribuída, pode-se escrever,

$$V_V = 1 - V_C - V_P \quad (3.15)$$

onde V_V é a porosidade (fração volumétrica de gás), V_C é a fração volumétrica de cerâmica e V_P é a fração volumétrica de polímero. A fração volumétrica de polímero é dada por

$$V_P = \frac{C_P}{\rho_P} \quad (3.16)$$

onde C_P é a concentração de polímero e ρ_P é a massa específica do polímero. No instante antes da degradação, a fração inicial de polímero é

$$V_P^o = \frac{C_P^o}{\rho_P} = 1 - V_C - V_V^o \quad (3.17)$$

onde V_V^o é a fração inicial de porosidade resultante da remoção de PEG e AE.

Assim, substituindo (3.17) e (3.16) em (3.15) obtém-se,

$$V_V = (1 - V_C - V_V^o) \left(1 - \frac{C_P}{C_P^o} \right) + V_V^o \quad (3.18)$$

Na ausência de PEG e AE, ou seja, $V_V^o = 0$, obtém-se,

$$V_V = (1 - V_C) \left(1 - \frac{C_P}{C_P^o} \right) \quad (3.19)$$

Quando existe a formação de porosidade superficial o polímero permanece na amostra como um núcleo retrátil. Neste caso, para a região do polímero,

$$V_V = 0 \quad (3.20)$$

e para a região superficial (fora do núcleo retrátil),

$$V_V = 1 - V_C \quad (3.21)$$

Observa-se então que, para a região do polímero pode-se escrever de forma generalizada,

$$V_V = X \left[(1 - V_C - V_V^o) \left(1 - \frac{C_P}{C_P^o} \right) + V_V^o \right] \quad (3.22)$$

Quando $X = 1$, tem-se a porosidade distribuída. Quando $X = 0$, tem-se a formação de um núcleo retrátil.

Na presença de oxigênio a superfície inicia a degradação antes do núcleo interior, o que leva à formação de poros na camada superficial que contribui para a retirada do ligante. O transporte de material em meio poroso pode ocorrer por outros mecanismos – além de difusão – que podem aumentar as taxas de remoção de ligante sem a formação de defeitos (Cima et al., 1989). Wright et al. (1990) demonstraram a ausência do núcleo durante a pirólise em nitrogênio. Neste trabalho, a degradação é apenas térmica em presença de nitrogênio, sem oxidação, razão pela qual será considerada a porosidade totalmente distribuída.

Não é considerado nenhum tipo de incremento em V_c devido à retração durante a pirólise, visto que esta tem pequena influência sobre a variação de V_c . Dados de Shaw (1994) mostram uma retração de no máximo 2,14 % em volume para um sistema que contém alumina e polipropileno.

3.3.2.2 Modelo de transferência de massa

A amostra é considerada uma placa infinita de espessura $2z_o$. A difusão do produto para fora da placa ocorre em regime transiente e causa a variação da concentração do produto C_B com o tempo t e a distância z , medida da linha central de simetria da amostra da placa. Assume-se que a difusão mássica de butanal pode ser modelada pela Lei de Fick escrita em termos da concentração mássica do butanal. Ainda, assume-se que a amostra permanece isotérmica ao longo de todo o ciclo de extração, embora a temperatura varie em uma taxa conhecida. O Apêndice A apresenta uma análise mostrando não haver necessidade de solucionar a equação da energia para este problema. Assim, a equação de conservação de massa de butanal torna-se

$$\frac{\partial C_B(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{B,ef} \frac{\partial C_B(z,t)}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (3.23)$$

onde $C_B(z,t)$ é a concentração de butanal na amostra em função do tempo e posição em kg.m^{-3} e $D_{B,ef}$ é a difusividade efetiva do butanal, em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

A condição inicial é dada por

$$C_B(z,0) = 0, \quad 0 \leq z \leq z_o \quad (3.24)$$

As condições de contorno no centro e na superfície das amostras são dadas pelas Equações (3.25) e (3.26), respectivamente,

$$\frac{\partial C_B}{\partial z}(0,t) = 0 \quad (3.25)$$

$$C_B(z_o,t) = 0 \quad (3.26)$$

As condições descritas são válidas porque o tratamento térmico é realizado em uma atmosfera onde o fluxo rápido de gás arrasta continuamente o produto que evapora na superfície garantindo a concentração igual a zero nesta posição da amostra.

A condição da Equação (3.26) tem suporte na análise do número de Sherwood, Sh . Sh que está relacionado com o coeficiente de transferência de massa através da equação

$$Sh = \frac{k_c L}{D_{AB}} \quad (3.27)$$

pode ser utilizado para a verificação da validade da condição de contorno que assume a concentração de butanal igual a zero na superfície da peça cerâmica. k_c é coeficiente de transferência de massa no filme, L a dimensão característica e D_{AB} a difusividade do butanal no nitrogênio.

A relação,

$$Sh = 0,664 Re^{1/2} Sc^{1/3}, \quad Sc \geq 0,6 \quad (3.28)$$

onde Re é o número de Reynolds e Sc o número de Schmidt, dados pelas equações

$$Re = \frac{L u_c \rho}{\mu} \quad (3.29)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (3.30)$$

é aplicada para avaliar Sh . ν é a viscosidade cinemática em, $m^2 \cdot s^{-1}$, dada por $\nu = \frac{\mu}{\rho}$, L o comprimento da superfície exposta, em m, ρ a massa específica, em $kg \cdot m^{-3}$, e u_c a velocidade da corrente, em $m \cdot s^{-1}$. A velocidade da corrente é assumida como sendo a velocidade média do escoamento no interior do forno.

Valores elevados de Sh indicam a redução da resistência, ou seja, um alto k_c , o coeficiente de transferência de massa no filme.

3.3.2.2.1 Cálculo da difusividade

A difusividade do butanal na peça que contém a cerâmica, o polímero e a porosidade distribuída é calculada usando a expressão desenvolvida por Brailsford e Major (1964) com a condição de que o coeficiente difusivo na cerâmica seja igual a zero. Esta relação assume um arranjo randômico entre a resistência à difusão de parcelas contendo polímero e gás. A difusividade efetiva é um valor que se situa entre a difusividade no gás e no polímero, mas é fortemente penalizada pela baixa difusividade no polímero. Neste modelo, o polímero não forma uma fase contínua. Assim, a Equação (3.31) é utilizada,

$$D_{B,ef} = \frac{D_P V_P + \frac{3D_V V_V D_P}{2D_P + D_V}}{V_P + \frac{3}{2}V_V + \frac{3V_V D_P}{2D_P + D_V}} \quad (3.31)$$

onde D_P é a difusividade do butanal no polímero, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e D_V é a difusividade do butanal nos poros, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 3.4 mostra como $D_{B,ef}/D_P$ varia com V_V .

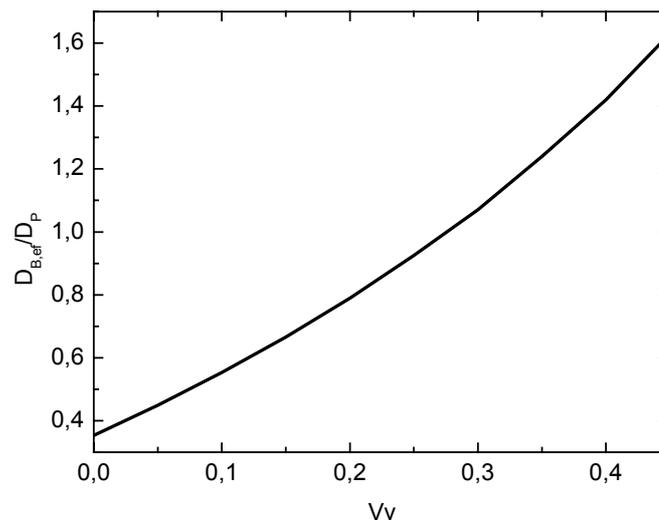


Figura 3.4 – A variação de $D_{B,ef}/D_P$ com o incremento da fração de porosidade, V_V .

A fração volumétrica de polímero, V_P , é calculada pela Equação (3.32),

$$V_P = 1 - V_V - V_C \quad (3.32)$$

Dividindo $D_{B,ef}$ por D_P , tem-se

$$\frac{D_{B,ef}}{D_P} = \frac{V_P + \frac{3V_V D_V / D_P}{2 + D_V / D_P}}{V_P + \frac{3}{2}V_C + \frac{3V_V}{2 + D_V / D_P}} \quad (3.33)$$

Assim, para o limite em que $D_V \gg D_P$,

$$\frac{D_{B,ef}}{D_P} = \frac{V_P + 3V_V}{V_P + \frac{3}{2}V_C} = \frac{1 - V_C + 2V_V}{1 + \frac{V_C}{2} - V_V} \quad (3.34)$$

Na Equação (3.34) para $D_V/D_P > 1000$, $D_{B,ef}/D_P$ atinge um valor que não depende de D_V para uma faixa completa de V_V . A resistência ao transporte do produto na fase gasosa pode ser considerada insignificante quando comparada à resistência à difusão do produto no polímero para uma vasta faixa de tamanho de partículas cerâmicas (Matar et al., 1995) e assim não é considerada neste trabalho. Desta forma, $D_{B,ef}$ pode ser calculado pela Equação (3.34).

D_P também depende da temperatura e concentração de butanal e estas influências são consideradas aplicando a teoria do volume livre proposta por Duda et al. (1982).

A teoria de difusão por volume livre assume o transporte molecular em um líquido que consiste em esferas rígidas. Neste tipo de sistema as moléculas se movem com a velocidade cinética dos gases, mas na maioria do tempo estão confinadas em um espaço circundado pelas moléculas vizinhas. Ocasionalmente, uma flutuação na densidade abre um espaço grande o suficiente para permitir um movimento considerável, dando origem a uma onda de difusão se a molécula atinge o espaço antes que a primeira retorne à sua posição original (Cohen e Turnbull, 1959). Baseado na teoria do volume livre, Cohen

and Turnbull (1961) propuseram uma expressão para o coeficiente de difusão do marcador em solvente, na qual é assumido que o transporte molecular pode ocorrer apenas quando um vazão com um volume maior do que o valor crítico dado é formado pela redistribuição do volume livre e nenhuma energia é necessária para a redistribuição do volume livre.

A formulação típica do volume livre foi inicialmente proposta por Fujita e então mais tarde desenvolvida por Vrentas and Duda (Fujita, 1991). Este último é capaz de prever a dependência com a composição para a mobilidade das unidades que se deslocam baseado em parâmetros, que pode ser, em princípio, estimado de um conjunto de dados dos componentes puros.

Na teoria de volume livre (Vrentas e Duda, 1977a; Vrentas e Duda, 1977b), o volume de um líquido é composto de duas partes: o volume ocupado pelas próprias moléculas e o espaço vazio entre as moléculas. O espaço vazio é comumente denominado como volume livre, e apenas a fração que é continuamente redistribuída por flutuações térmicas é disponível para o transporte molecular. O transporte molecular, conforme definido pela teoria do volume livre é, conseqüentemente, governado pela provável ocorrência de dois eventos: o aparecimento de um vazão de tamanho suficiente adjacente a uma molécula e a molécula vencer forças de atração com suficiente energia para ocupar o espaço.

A difusão binária D_p para uma temperatura específica e uma concentração de produto no polímero é dada pela Equação (3.35) (Vrentas et al. 1985),

$$D_p = D_{01} (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(-\frac{[W_1V_1(0) + W_2\xi V_2(0)]}{V_f/\omega}\right) \quad (3.35)$$

sendo ϕ_1 a fração volumétrica do produto no polímero, χ o parâmetro de interação polímero-produto, W a fração mássica do polímero e produto, e $V(0)$ o volume específico a 0 K, em $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$, ξ é a razão entre o volume molar crítico da unidade se movimentando e o volume crítico do polímero, V_f/ω o parâmetro de volume livre e D_{01} o fator pré-exponencial difusivo, em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Os subscritos 1 e 2 referem-se ao produto ao polímero, respectivamente, que serão agora denominados por B (butanal) e P (polímero).

A Equação (3.36) relaciona a fração mássica e volumétrica

$$\phi_B = \frac{W_B V_B}{W_B V_B + W_P V_P} \quad (3.36)$$

onde V é o volume específico na temperatura T , em $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

A fração mássica de butanal, W_B , é obtida de

$$W_B = \frac{C_B}{C_P + C_B} \quad (3.37)$$

ou

$$W_B = \frac{C_B}{\rho_P V_P + C_B} = \frac{C_B}{\rho_P (1 - V_C - V_V) + C_B} \quad (3.38)$$

A fração mássica de polímero, W_P , é

$$W_P = 1 - W_B \quad (3.39)$$

O fator pré-exponencial é definido pela Lei de Arrhenius, conforme a Equação (3.40),

$$D_{01} = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{R_g T}\right) \quad (3.40)$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial de difusão, em m s^{-1} , e E_0 é a energia de ativação de difusão, em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

V_f/ω na Equação (3.35) está relacionada aos parâmetros de volume livre K_{11} e K_{12} que podem ser calculados usando as constantes William-Landel-Ferry (WLF), c_1 e c_2 (Ferry, 1970)

$$\frac{V_f}{\omega} = \frac{K_{1B}}{\omega} W_B [(c_2)_B + T - (T_g)_B] + \frac{K_{1P}}{\omega} W_P [(c_2)_P + T - (T_g)_P] \quad (3.41)$$

sendo T_g a temperatura de transição vítrea, em K.

Os parâmetros de volume livre relacionam-se com as constantes WLF, de acordo com as Equações (3.42) a (3.45)

$$\frac{\omega V_B(0)}{K_{1B}} = 2,303(c_1)_B (c_2)_B \quad (3.42)$$

$$\frac{\omega V_P(0)}{K_{1P}} = 2,303(c_1)_P (c_2)_P \quad (3.43)$$

$$K_{2B} = (c_2)_B \quad (3.44)$$

$$K_{2P} = (c_2)_P \quad (3.45)$$

A fim de utilizar a Equação (3.35) para a predição do coeficiente de difusão para uma ampla faixa de temperatura e concentração do produto, os parâmetros do butanal e PVB foram obtidos a partir de fontes diferentes como correlações, dados da literatura e dados experimentais, conforme mostrado a seguir.

O volume específico em função da temperatura dos compostos envolvidos pode ser calculado a partir da relação abaixo tendo como conhecidos um par de dados de volume e temperatura, por exemplo, volume na temperatura de transição vítrea,

$$\frac{V}{V_g} = 1 + \alpha_V (T - T_g) \quad (3.46)$$

onde α_V é o coeficiente de expansão volumétrica, em K^{-1} , e V_g o volume específico na temperatura de transição vítrea, em $m^3.kg^{-1}$.

O parâmetro de interação χ polímero-líquido pode ser expresso como a soma da contribuição entrópica χ_S , e da contribuição entálpica χ_H . A parte entrópica é assumida constante e igual a 0,34 e a parte entálpica é obtida pelo modelo de Scatchard-Hildebrand (Barton, 1985). A Equação (3.47) é aplicada para obtenção de χ (Oliveira et al., 1999).

$$\chi = 0,34 + \frac{V_P}{R_g T} (\delta_B - \delta_P)^2 \quad (3.47)$$

onde δ consiste no parâmetro de Hildebrand, em $MPa^{1/2}$.

O parâmetro que representa a razão entre o volume molar crítico da unidade se movimentando e o volume crítico do polímero, ξ , é definido pela Equação (3.48)

$$\xi = 0,49 \frac{V_B(0)}{V_P(0)} + 0,01 \quad (3.48)$$

A equação ajusta com boa correlação dados disponíveis na literatura publicados por Vrentas e Duda (1986) como citado por Evans et al. (1991).

3.3.3 Pressão de saturação do butanal

Na determinação da taxa máxima de aquecimento que pode ser aplicada aos corpos de prova, são importantes as relações termodinâmicas para obtenção da pressão de vapor dos produtos liberados pela degradação do polímero.

O cálculo da atividade na fase vapor considera a teoria de Flory-Huggins, Equação (3.49), possibilitando a subsequente obtenção da pressão de butanal em equilíbrio na solução líquida.

$$\ln(\gamma_B) = (1 - \phi_B) + \chi(1 - \phi_B)^2 \quad (3.49)$$

onde γ_B é o coeficiente de atividade do butanal na fase líquida.

A pressão de vapor do butanal, P_B , que estaria em equilíbrio com a solução líquida é calculada pela Equação (3.50)

$$P_B = P_{B,sat} \gamma_B \phi_B \quad (3.50)$$

onde $P_{B,sat}$ é pressão de saturação do butanal à temperatura T .

A pressão de saturação é calculada através da equação de Antoine (Reid et al., 1987), Equação (3.51), com os parâmetros ajustados para dados obtidos por Seprakova et al. (1959).

$$\log_{10}(P_{B,sat}) = A_A - \frac{B_A}{T + C_A} \quad (3.51)$$

onde A_A é igual a 3,59112, B_A igual a 952,851, em K^{-1} , C_A igual a -82,569, em K, e $P_{B,sat}$ é dado em bar.

Os modelos apresentam vários parâmetros desconhecidos. A obtenção de cada um deles é discutida no capítulo de resultados mostrando as estratégias adotadas para a definição de valores de cada um dos parâmetros. Desta forma, a solução das equações que compõem o modelo proposto torna-se possível.

A seguir, descrevem-se os materiais utilizados e métodos aplicados durante o trabalho para a obtenção e caracterização das amostras e experimentos necessários para a fundamentação dos modelos desenvolvidos.

4 Materiais e Métodos

Como discutido no Capítulo 3, durante a degradação vários fenômenos físicos e químicos ocorrem e podem levar à formação de defeitos na peça. Isto pode incluir colapso na superfície e trincas dentro do corpo. Estes defeitos ocorrem devido à mudança de fase do ligante e a limitações à transferência de massa durante a etapa de remoção (West e Lombardo, 1998).

A solução dos modelos propostos para a extração por solvente e extração térmica necessita de metodologias experimentais para determinação de parâmetros incluídos nas equações. Dentro deste contexto foi determinada experimentalmente uma mistura injetável por meio da caracterização reológica. A mistura foi injetada e corpos de prova submetidos a testes de extração por solvente e térmica. Análises térmicas foram realizadas para determinação de parâmetros cinéticos de degradação do polímero e da influência da resistência ao transporte de produtos durante a remoção térmica. Os produtos de degradação foram analisados por espectrometria de infravermelho para determinação da composição. Conhecendo-se os produtos nos quais o ligante da peça injetada está se decompondo, pode-se partir para a etapa de modelagem da saída dos produtos de degradação do corpo de prova.

Os procedimentos experimentais citados acima foram realizados em diferentes laboratórios. A etapa de obtenção de amostras relacionadas à injeção do material cerâmico foi realizada no LABMAT do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, análises de intrusão de mercúrio foram realizadas no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do mesmo departamento, análises térmicas foram executadas no Laboratório de Polímeros no Departamento de Química da UFSC, no Laboratório de Siderurgia do Departamento de Metalurgia da UFRGS e na Central de Análises Químicas da UFSC. A análise granulométrica foi realizada no CTCmat em Criciúma. Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados de caracterização térmica dos materiais e mistura de injeção, caracterização reológica das

misturas, obtenção das peças por moldagem por injeção, remoção por solvente e térmica dos ligantes e análises de evolução da porosidade durante a remoção.

A Figura 4.1 mostra as etapas seguidas durante o trabalho de doutorado. Cada formulação é identificada por F seguido de um número que representa a carga sólida de pó cerâmico em volume, conforme explicitado a seguir.

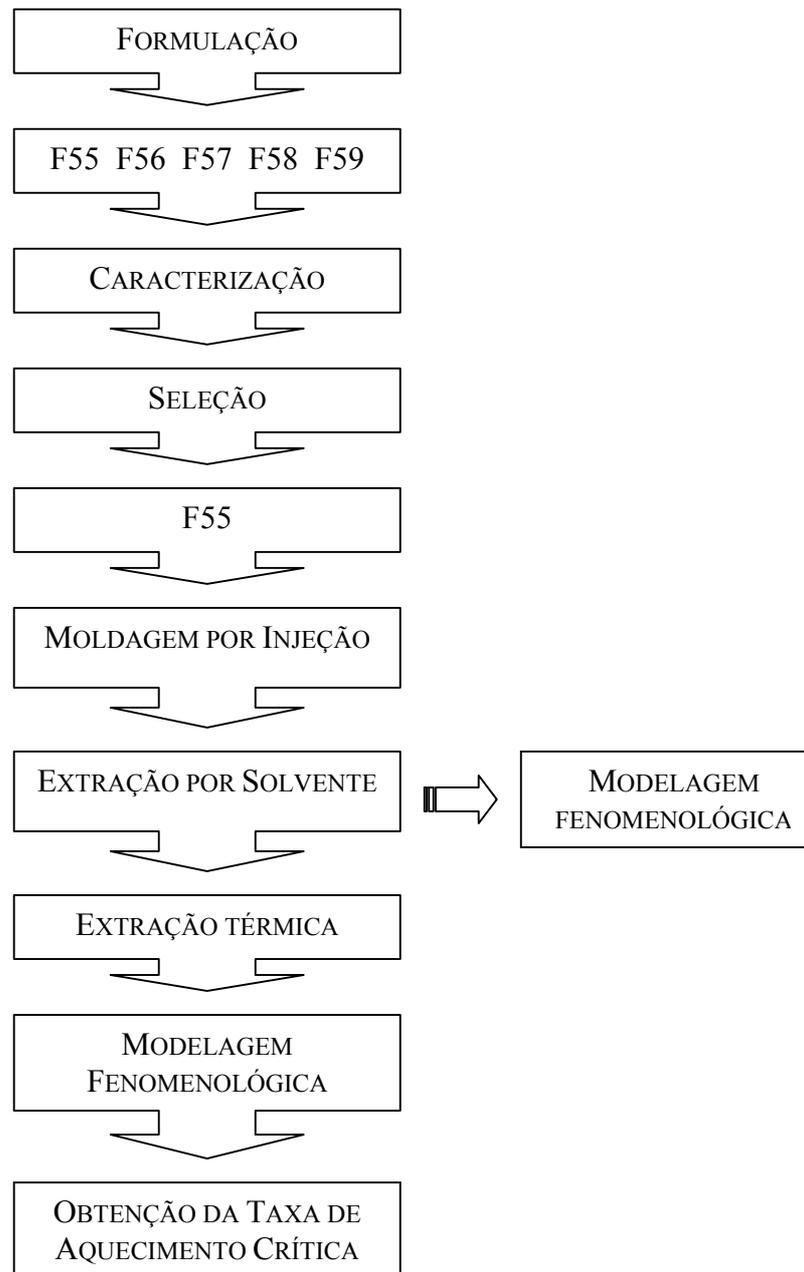


Figura 4.1 – Esquema das etapas seguidas para a obtenção de modelo para as etapas de remoção dos ligantes.

Inicialmente foram analisadas as propriedades reológicas de cinco misturas com diferentes cargas sólidas de alumina com o seguinte sistema de ligantes: polietilenoglicol (PEG), polivinilbutiral (PVB) e ácido esteárico (AE). Foram testadas misturas desde 55% em volume de alumina (F55) até 59% em volume de alumina (F59). A proporção entre PEG e PVB foi mantida constante em um valor de 2:1 e a razão entre a alumina e AE 25:1, ambos em volume. A proporção de 25:1 de alumina para AE é recomendada por Harima (2003). A mistura F55 foi selecionada para a moldagem por injeção. As peças foram injetadas na forma de seção de cone. As peças injetadas foram então cortadas em discos na espessura de 0,5, 1, 2, 4 e 8 mm de espessura para o estudo de remoção de ligantes.

As peças resultantes em forma de disco foram submetidas à remoção do PEG em água e à etapa de remoção térmica do PVB. Os experimentos foram conduzidos de forma a possibilitar a modelagem da etapa de extração dos ligantes. O sistema de ligantes utilizado permite que a remoção por solvente seja realizada em água devido a hidrossolubilidade do PEG e desta forma não é necessário o manuseio de solventes orgânicos geralmente utilizados nesta etapa oferecendo riscos de toxicidade. As duas técnicas de remoção utilizadas em etapas para retirada separada dos ligantes, solvente e térmica, permitem reduzir o tempo despendido nesta etapa.

4.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados durante o desenvolvimento do trabalho foram:

- alumina,
- polietilenoglicol,
- polivinilbutiral e
- ácido esteárico.

Foi utilizada alumina A1000SG fornecida pela Alcoa. As propriedades do pó, segundo o fabricante, estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características do pó de alumina A1000SG fornecida pela Alcoa.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	9,6
Massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	3980
Teor de SiO_2 (%)	<0,05
Teor de Fe_2O_3 (%)	<0,03
Teor de Na_2O (%)	<0,1
Teor de CaO (%)	<0,05
Teor de MgO (%)	<0,06
Teor de B_2O_3 (%)	<0,01

O polímero utilizado foi o polivinilbutiral fornecido pela Solutia Inc. (1999) denominado Butvar B79, cujas características estão listadas na Tabela 4.2, de acordo com dados do fabricante.

Tabela 4.2 – Propriedades físicas do polivinilbutiral Butvar B-79.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor aproximado</i>
Percentual máximo de voláteis (%)	5,0
Peso molecular médio ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	50000 - 80000
Massa específica $23^\circ/23^\circ$ ($\pm 0,002$) ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1083
Percentual de hidroxila (expresso em % de polivinilálcool)	10,5 – 13,0
Percentual de acetato (expresso em % de polivinilacetato)	0 – 1,5
Percentual de butiral (expresso em % de polivinilbutiral)	88

O polietilenoglicol ATPEG6000F fornecido pela Oxiteno foi utilizado como ligante de baixo peso molecular. Suas características estão na Tabela 4.3, conforme o fabricante.

Tabela 4.3 – Propriedades do polietilenoglicol ATPEG6000F-Oxitenó.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor aproximado</i>
Peso molecular médio (kg.mol ⁻¹)	5400 - 6600
Teor de cinzas	0,1
pH	4,5 – 7,5
Água (%)	1

As fórmulas estruturais dos componentes do sistema de ligantes estão dispostas na Figura 4.2.

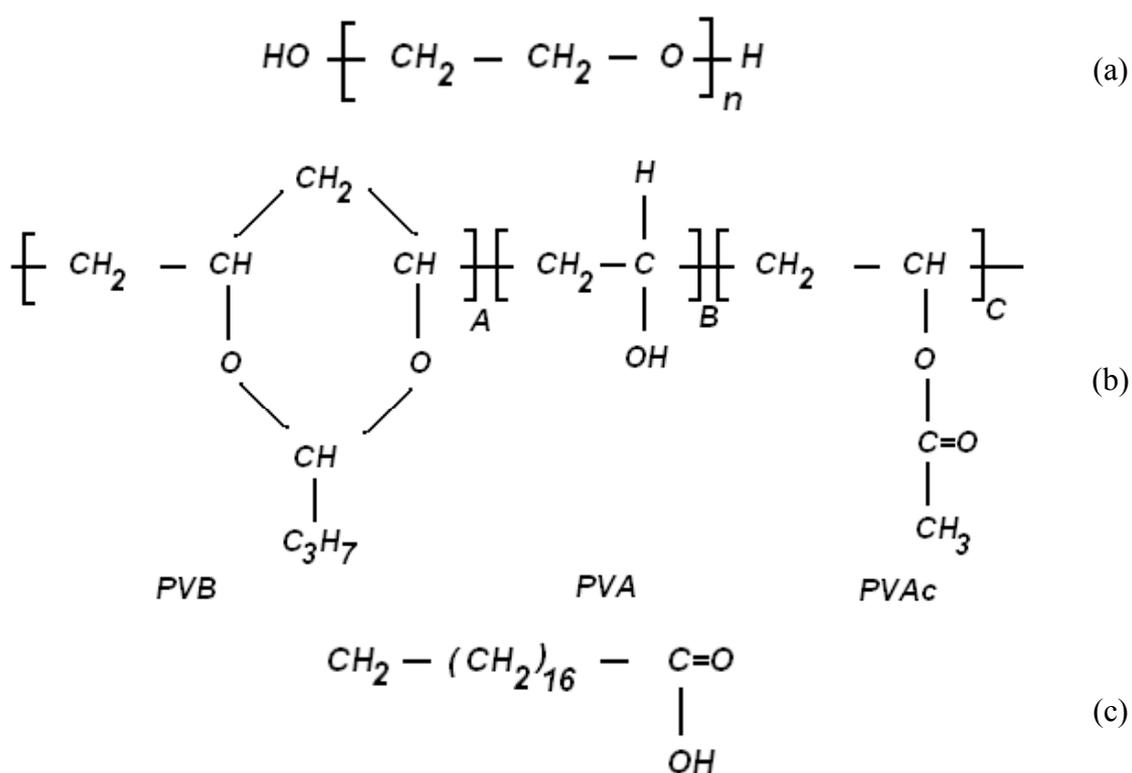


Figura 4.2 – Fórmula estrutural dos componentes utilizados no sistema de ligantes: (a) PEG, (b) PVB e (c) AE.

4.2 Metodologia Experimental

4.2.1 Análise granulométrica do pó cerâmico

A técnica de granulometria a laser foi aplicada para determinar o tamanho das partículas cerâmicas. A análise foi realizada em um equipamento CILAS 1040L, disponível no CTCmat.

A forma das partículas foi observada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips XL30. A dispersão em água foi pipetada em *stub*, seca e coberta com ouro para observação.

4.2.2 Determinação da densidade dos materiais

A densidade de todos os materiais foi determinada por picnometria pelo equipamento Multi-Pycnometer, marca QuantaChrome, modelo MVP-4DC, disponível no LABmat.

4.2.3 Análise térmica

A temperatura de transição vítrea do PVB foi determinada por análise de calorimetria diferencial de varredura, em um sistema Shimadzu DSC50.

Técnicas de obtenção de parâmetros cinéticos como de Ozawa, Coats e Redfern, e Lee e Beck (Ozawa, 1975; Lee e Beck, 1984) podem ser aplicadas quando resultados de termogravimetria estão disponíveis.

A cinética de degradação térmica do PVB foi determinada por análises de curvas termogravimétricas. Obtiveram-se os parâmetros cinéticos pelo ajuste do mecanismo proposto com a curva de perda de massa.

A degradação do polímero com o aumento da temperatura foi efetuada em três etapas distintas do processo para a geração das curvas de perda de massa em função do tempo. Primeiramente o polímero puro foi submetido a três taxas de aquecimento diferentes, 5,

10 e 20°C.min⁻¹, com um fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹ de 25 a 600°C. Após a retirada do PEG e AE da peça já injetada, esta foi moída. A amostra moída foi submetida às mesmas condições da análise acima citadas em uma balança termogravimétrica do modelo Shimadzu TGA50 no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química. Pode-se observar desta forma a influência da presença do pó de alumina sobre a velocidade de degradação do polímero.

Discos de 0,5, 1, 2, 4 e 8 mm de espessura com o diâmetro médio de 14 mm foram submetidas ao ensaio termogravimétrico em uma microbalança modelo Netzsch STA409C sob um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. A lateral das amostras foi selada com papel alumínio. Esta análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia do Departamento de Metalurgia da UFRGS. A Tabela 4.4 lista as condições utilizadas para cada uma das amostras.

Tabela 4.4 – Condições experimentais das análises termogravimétricas para as amostras em forma de disco.

<i>Espessura da amostra (mm)</i>	<i>Taxa de aquecimento (°C.min⁻¹)</i>
0,5	20
1	10
2	5
4	5
8	5

Com estas análises, a influência das resistências interna à transferência de massa do corpo de prova, ou seja, o efeito difusivo na velocidade da extração do ligante polimérico foi avaliado. Curvas distintas de perda de massa para as amostras de diferentes espessuras indicam a presença de resistência à difusão das espécies químicas no interior do corpo de prova.

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho

A análise química dos produtos de degradação do polímero foi obtida por meio de análise de espectroscopia de infravermelho (IR). Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho da Perkin-Elmer, modelo 16PC, disponível na Central de Análises do Departamento de Química. Um forno foi acoplado a um espectrômetro que permite caracterizar quimicamente os produtos gasosos de degradação com o aumento de temperatura. A saída do forno conduz os produtos de degradação até a célula analisadora do espectrômetro possibilitando o acompanhamento com o aumento da temperatura. A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 100 a 510°C com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio.

4.2.5 Preparação das misturas

Adotou-se neste estudo a mistura de ligante sugerida por German e Bose (1997) que consiste em %vol.: 65% polietilenoglicol (PEG), 30% polivinilbutiral (PVB) e 5% ácido esteárico (AE).

Para misturar a alumina com o sistema de ligantes foi utilizado um misturador de duplo rotor tipo sigma, do sistema Haake. A temperatura de mistura foi de 180°C , na primeira etapa da mistura. Primeiramente todos os componentes da mistura foram misturados manualmente e colocados na câmara do misturador já na temperatura desejada. As misturas foram retiradas do misturador após 30 minutos a uma rotação de 90 rpm, granuladas e misturadas novamente para garantir a sua homogeneidade.

4.2.6 Variação da carga sólida

Um estudo preliminar foi realizado para verificar a carga sólida máxima que poderia ser utilizada para o sistema de ligantes escolhido e a alumina. A carga sólida foi variada de 55% (F55) até 59% (F59) em percentual volumétrico. A relação entre PEG e PVB foi

mantida em 2:1 em volume, e entre alumina e AE, 25:1. Uma das misturas foi escolhida para ser utilizada nas etapas seguintes do estudo.

4.2.7 Medidas reológicas

As medidas reológicas foram executadas em um reômetro capilar do sistema Haake, modelo Rheomex252p. O capilar de 2 mm de diâmetro e razão comprimento/diâmetro de 30 foi utilizado para as medidas. A temperatura de trabalho foi variada para análise de sua influência na viscosidade do material. As zonas de temperatura aplicadas foram as seguintes do ponto de alimentação até o capilar: 160-165-170-175, 165-170-175-180 e 170-175-180-185°C. A taxa de cisalhamento foi variada de 100 a 1000 s⁻¹.

4.2.8 Moldagem por injeção

O sistema F55 foi selecionado para ser injetado por apresentar propriedades reológicas adequadas necessárias para a moldagem por injeção. As peças foram injetadas na forma de seção de cone em uma máquina Arburg 320S – 500kN com fuso especial para injeção de pós de 25 mm de diâmetro e recobrimento superficial. A Figura 4.3 mostra o esquema da geometria da peça injetada. A forma geométrica foi escolhida por ser propícia aos experimentos no estudo da remoção de ligantes.

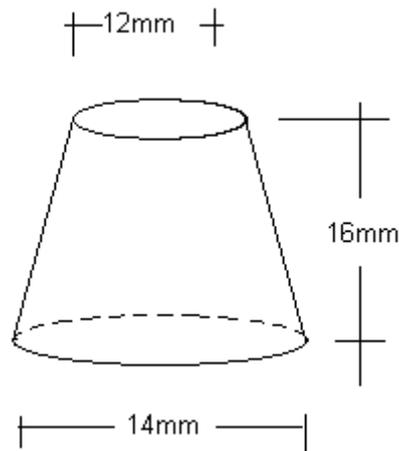


Figura 4.3 – Esquema da seção de cone moldada por injeção.

A injetora era limpa com purga de polipropileno e as primeiras peças de cerâmicas eram descartadas devido à contaminação do material.

Os parâmetros de injeção foram ajustados segundo o método do menor preenchimento (Barry, 1995). A técnica é utilizada de forma que a injeção é interrompida antes da cavidade do molde estar totalmente preenchida (Richerson, 1992). O método permite ajustar os parâmetros de dosificação, velocidade de injeção, pressão de injeção, pressão e tempo de recalque. O Apêndice B lista todas as etapas do método.

Após a injeção as peças em forma de seção de cone foram cortadas para a obtenção de discos de espessuras de 0,5, 1, 2, 4 e 8 mm. Estes discos foram então submetidos às seguintes etapas de remoção de ligante:

4.2.9 Remoção do PEG

Amostras de 3, 4 e 8 mm foram secas em estufa por duas horas a 60°C e pesadas. A lateral das amostras foi selada com folha de papel alumínio para que a retirada do PEG ocorresse apenas no eixo longitudinal da amostra e, assim, assumir a geometria de placa infinita nos modelos de remoção do ligante. A remoção do PEG foi realizada em um banho agitado de água à temperatura ambiente, conforme o esquema da Figura 4.4.

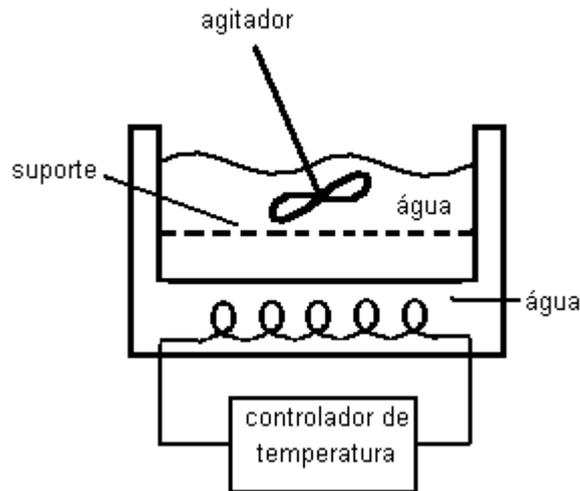


Figura 4.4 – Esquema da cuba de extração do ligante por solvente.

A perda de massa com o tempo foi monitorada para a obtenção de curvas de percentual mássico removido por tempo para as diferentes espessuras.

Numa etapa posterior, o AE foi retirado em hexano a 60°C durante 48 horas com uma taxa de aquecimento de 0,01°C.min⁻¹. A remoção do AE foi realizada para que não ocorresse sua degradação durante a extração térmica do polímero, influenciando a determinação das constantes cinéticas de degradação do PVB.

4.2.10 Porosimetria

A evolução da porosidade das peças com o tempo de imersão em água foi acompanhada por meio de análises de intrusão de mercúrio em um equipamento Micromeritics PORESIZER 9320. Desta forma, a evolução da estrutura porosa durante a remoção por solvente pode ser observada e definir o modelo utilizado para previsão das curvas de extração de PEG.

As amostras também foram fraturadas e as superfícies de fratura observadas por microscopia eletrônica. Um microscópio Philips modelo XL30 foi utilizado. Fotografias destas superfícies foram tiradas em um estereoscópio RADOS para a visualização da forma com que o PEG é retirado da amostra.

4.2.11 Remoção térmica

A remoção térmica foi realizada com a finalidade de validação do modelo matemático proposto. O tratamento térmico foi executado em um forno Jung tubular com controlador NOVUS N1100. Amostras de 4 mm de espessura foram submetidas à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob um fluxo de nitrogênio para determinação da temperatura de formação de defeito. A lateral das amostras foi selada com papel alumínio para garantir a condição de fluxo longitudinal do modelo de remoção do polímero.

4.2.12 Ferramentas computacionais

Com os resultados provenientes dos ensaios termogravimétricos podem-se obter os coeficientes dos modelos propostos com ajustes obtidos pela aplicação de pacotes de resolução numérica.

As ferramentas computacionais envolvem programas para a solução de equações diferenciais parciais transientes elaborados em FORTRAN 90 e programas de ajuste de parâmetros.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização

5.1.1 Pó Cerâmico

O pó de alumina empregado neste trabalho permanece aglomerado a despeito das tentativas de dispersá-lo em água. Isto se deve à área superficial alta das partículas de A1000SG conforme os dados da Alcoa apresentados no capítulo anterior.

A forma das partículas A1000SG é mostrada na Figura 5.1. O formato irregular deste pó pode causar desgaste acentuado do maquinário utilizado no processo (Shaw et al., 1990).

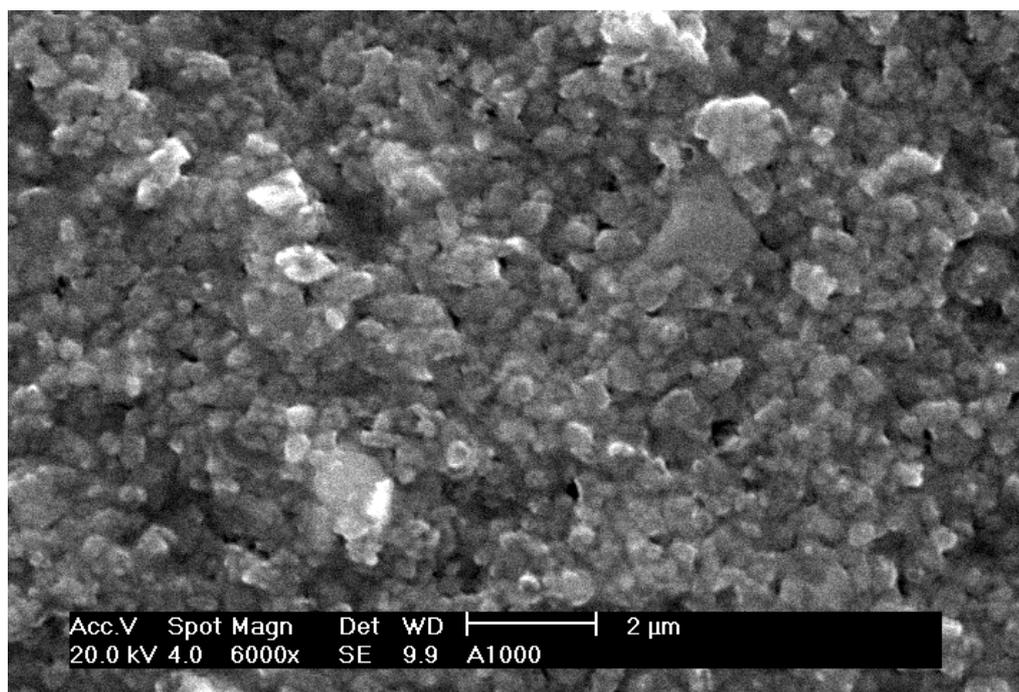


Figura 5.1 – Microfotografia por varredura eletrônica das partículas de A1000SG.

Uma carga sólida alta e um bom empacotamento são obtidos apenas com uma distribuição larga de tamanho de partícula, mas pode levar a um crescimento de grão

demasiado durante a sinterização (Shaw, 1994). A Figura 5.2 mostra a distribuição de tamanho de partícula da alumina utilizada.

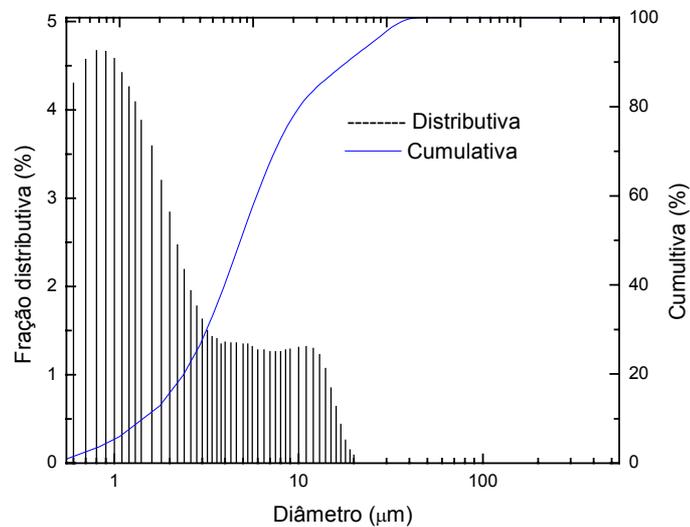


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica da alumina A1000SG.

O pó tem uma distribuição larga suficiente para se obter uma carga alta e estreita o suficiente para limitar o crescimento exagerado de grão.

5.1.2 Polivinilbutiral

As amostras de PVB foram submetidas a análises termogravimétricas a diferentes taxas de aquecimento para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação.

As Figuras 5.3 a 5.6 mostram as curvas da perda de massa e as respectivas derivadas.

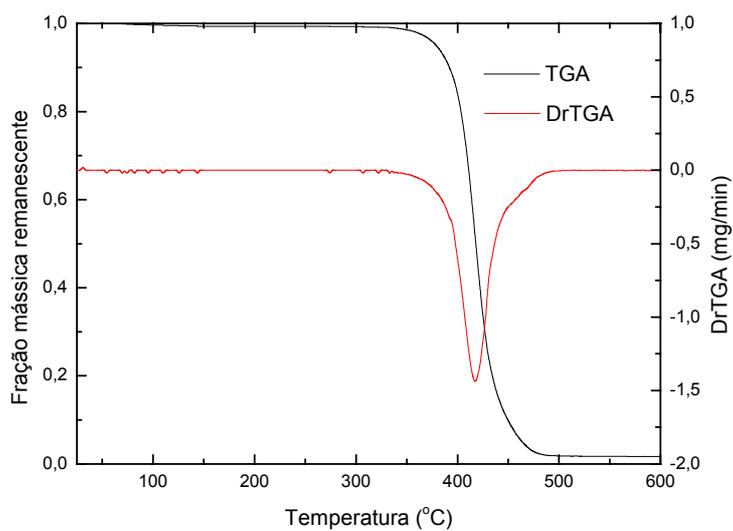


Figura 5.3 – Comportamento das curvas de TGA e DrTGA da amostra de PVB para a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

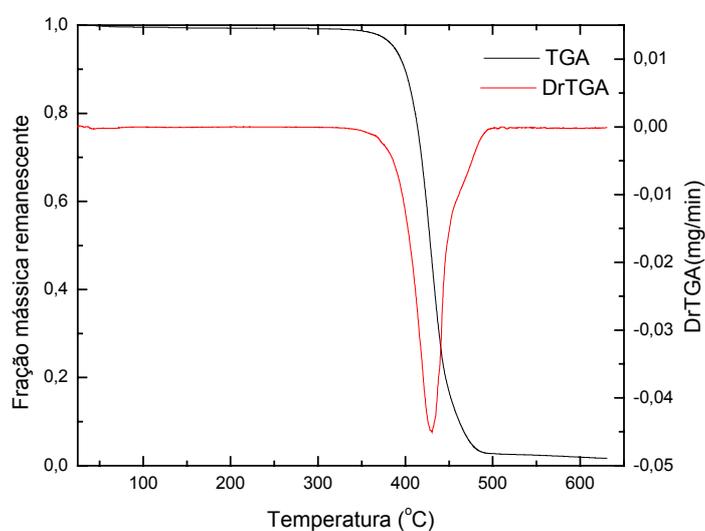


Figura 5.4 – Comportamento das curvas de TGA e DrTGA da amostra de PVB para a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

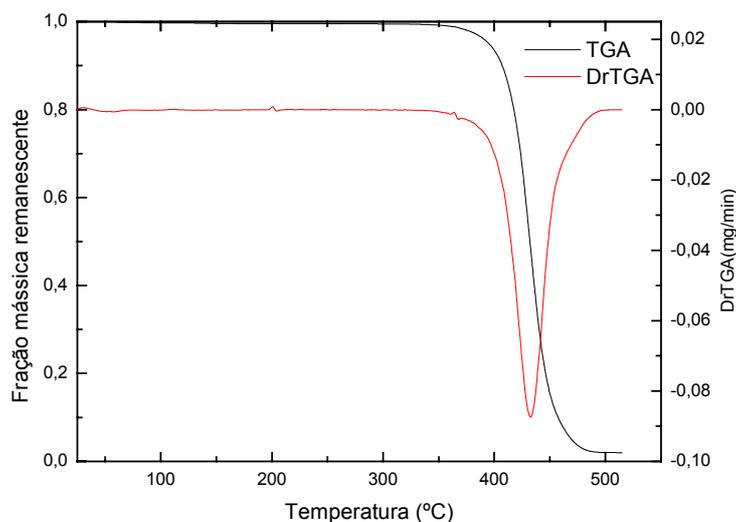


Figura 5.5 – Comportamento das curvas de TGA e DrTGA da amostra de PVB para a taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Observa-se nas Figuras 5.3 a 5.6 que a temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação torna-se mais elevada com o aumento da taxa de aquecimento, sendo aproximadamente de 417, 428 e 432°C para 5, 10 e $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Isto acontece devido ao tempo mais curto para a amostra atingir uma dada temperatura para taxas de aquecimento mais elevadas (Chan e Balke, 1997).

Para uma melhor visualização da influência da taxa de aquecimento no comportamento da curva de perda de massa dispõem-se, na Figura 5.6, as curvas obtidas nas três diferentes taxas de aquecimento às quais se submeteu a amostra.

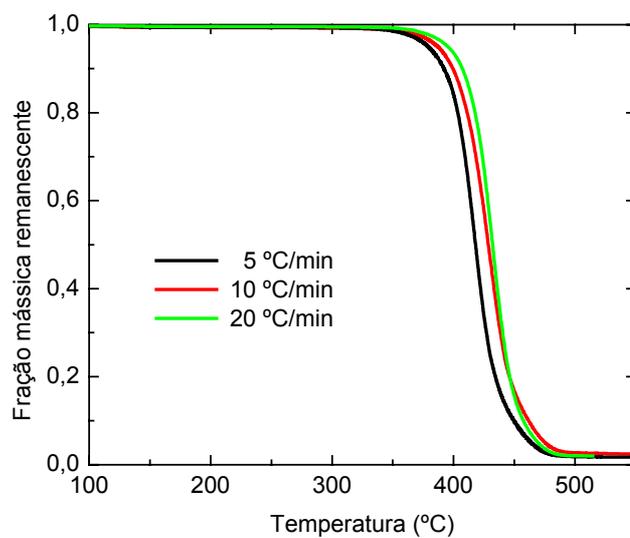


Figura 5.6 – Gráfico das curvas de perda de massa nas diferentes taxas de aquecimento para o PVB puro.

A Figura 5.7 mostra o espectro infravermelho resultante da análise dos produtos de degradação do PVB.

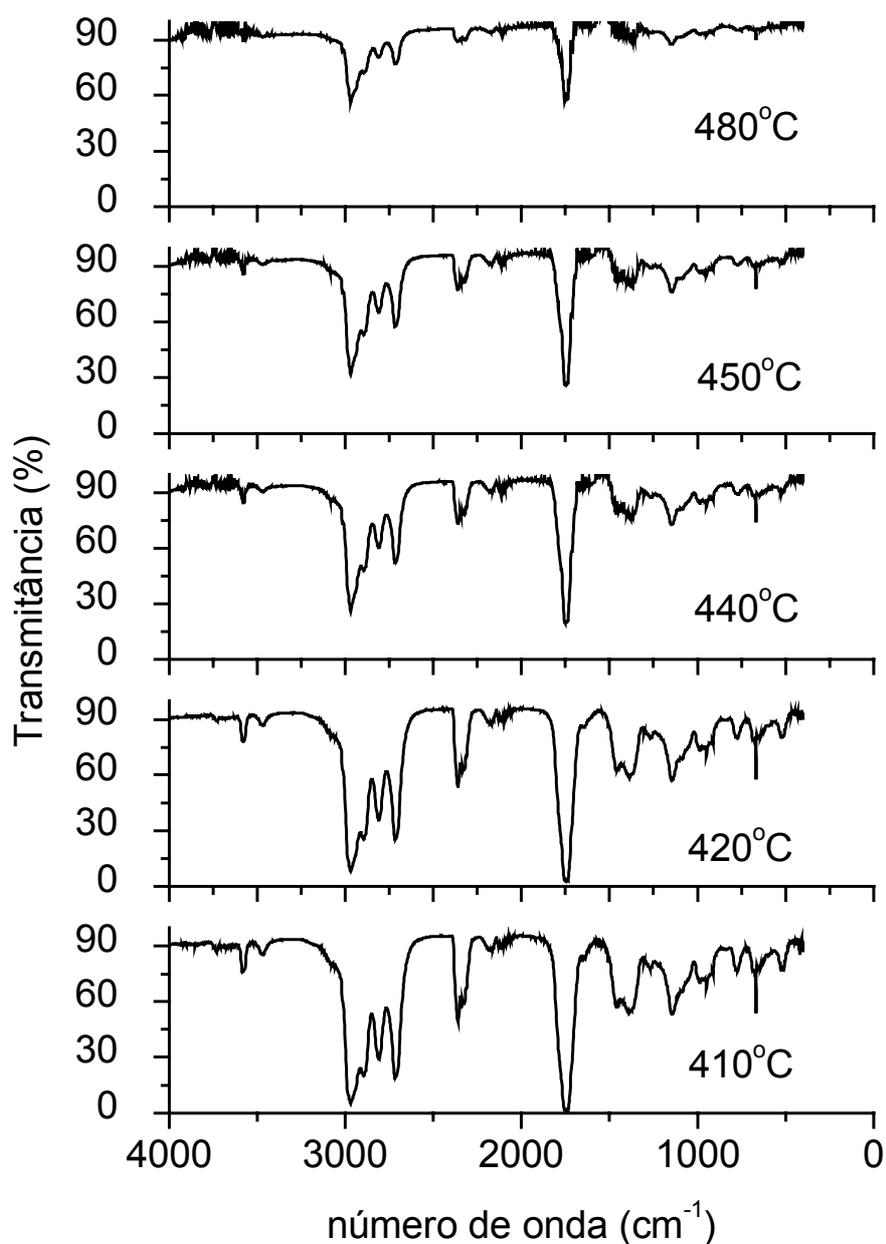


Figura 5.7 – Espectroscopia de infravermelho dos produtos de degradação do PVB com o aumento de temperatura à taxa de 5°C.min⁻¹.

Deve-se ressaltar que há um atraso na identificação dos produtos em relação à curva termogravimétrica resultante, porque no esquema montado, existe um tempo para que os produtos percorram o canal da saída do forno até a célula detectora no infravermelho.

Comparando-se com a Figura 5.3, nota-se uma diferença de 40° C no início da degradação entre a ATG e o IR.

Analisando-se o espectro da Figura 5.7 identifica-se um aldeído (butanal), de acordo com pico médio forte em 2890 cm^{-1} para as ligações C-H e o pico em 1750 cm^{-1} relativo a carbonila (Silverstein et al., 1979). Não se identificou a presença de água como cita a literatura (Masia et al., 1989; Jaw et al. 2001). A presença de picos em 3250 e 1650 cm^{-1} indicaria a liberação de água. A identificação experimental do vapor de água é dificultada devido a sua concentração inicial presente na célula analisadora do IR, assim a definição da linha base fica prejudicada e mascara os resultados quanto à presença da água. Observa-se ainda a presença de monóxido e dióxido de carbono em menores intensidades. Os picos em 3084 e 1649 cm^{-1} indicam a geração de produtos insaturados. Na Tabela 5.1 indicam-se as bandas identificadas no espectro e as ligações e produtos aos quais estão relacionadas.

Tabela 5.1 – Produtos relacionados às bandas identificadas.

<i>Banda (cm^{-1})</i>	<i>Ligação – Produto</i>
1620-1845	C=O de aldeído (butanal)
2620-3160	C-H de aldeído (butanal)
2275-2385	CO ₂
2045-2240	CO
3000-3250	=CR-H
1600-1675	RC=CH ₂

Os resultados da Tabela 5.1 mostram a produção de butanal em maior quantidade, conforme citado na literatura por Liau et al. (1996) e Nair e White (1996).

5.1.3 Misturas

Um estudo preliminar foi realizado em misturas com cinco cargas sólidas, do sistema de ligantes PEG-PVB-AE.

Neste estudo analisou-se o torque e a viscosidade em função da temperatura. A proporção 2:1 PEG/PVB foi mantida em todas as misturas. Cargas sólidas de 55 a 59% em volume de alumina foram empregadas.

As massas específicas dos componentes determinadas através de medidas picnométricas foram de 1,22 para o PEG, 1,12 para o PVB e 0,94 para o AE, em g.cm^{-3} .

A Tabela 5.2 lista as composições de todos os componentes das misturas avaliadas.

Tabela 5.2 – Percentual volumétrico (V) e mássico (M) dos componentes das misturas testadas.

<i>Pó cerâmico</i>		<i>Sistema de Ligantes</i>											
		PEG				PVB				AE			
Alumina		no ligante		na mistura		no ligante		na mistura		no ligante		na mistura	
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M
55	80,55	63,40	65,86	28,53	12,81	31,71	30,23	14,27	5,88	4,89	3,91	2,20	0,76
56	81,18	63,27	65,75	27,84	12,37	31,64	30,18	13,92	5,68	5,09	4,08	2,24	0,77
57	81,80	63,14	65,63	27,15	11,94	31,56	30,12	13,57	5,48	5,30	4,25	2,28	0,77
58	82,41	62,98	65,51	26,45	11,52	31,52	30,07	13,24	5,29	5,50	4,43	2,32	0,78
59	83,01	62,83	65,38	25,76	11,11	31,41	30,01	12,88	5,10	5,76	4,61	2,36	0,78

Uma mistura foi selecionada para se fazer um estudo das etapas de remoção de ligante por solvente e tratamento térmico. A seleção foi baseada em critérios de melhores propriedades reológicas, determinadas durante a caracterização de ensaios de reometria.

5.1.3.1 Determinação do torque máximo

A Figura 5.8 ilustra o comportamento do torque com o tempo da primeira mistura para as composições testadas.

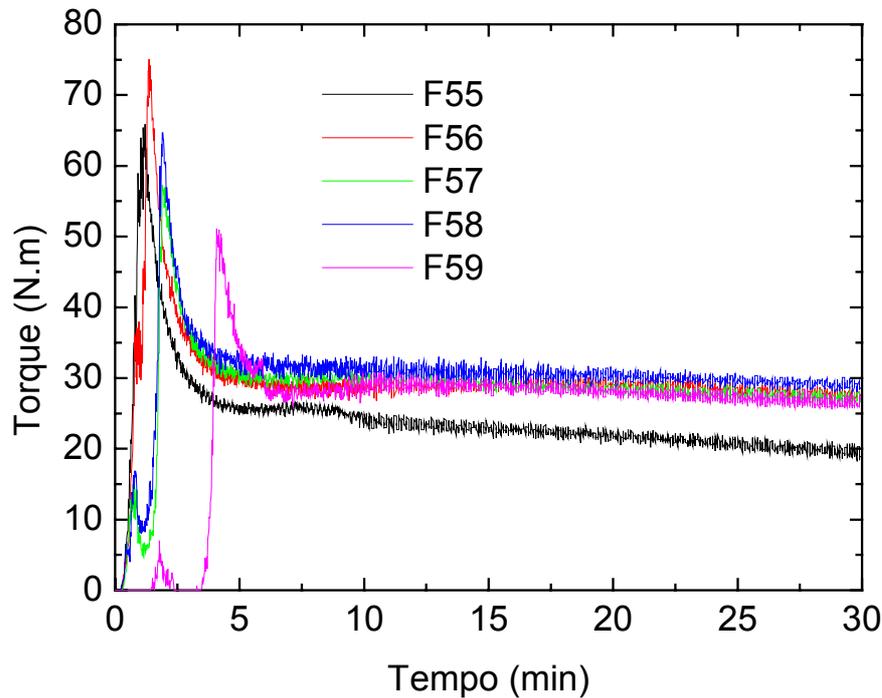


Figura 5.8 – Curvas do torque em função do tempo das diferentes composições de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PEG} + \text{PVB} + \text{AE}$ durante a primeira mistura.

Foi observado que cargas sólidas mais elevadas resultam em torques finais mais elevados. A mistura de 55% apresenta o menor torque final, como esperado. As outras misturas apresentam o mesmo nível de torque.

O torque é uma medida de resistência nas pás do rotor. Observando o valor do torque, a homogeneidade da mistura pode ser prevista: quanto menor o valor, melhor a mistura (White e German, 1993). Maior atrito é gerado quando a carga sólida é mais alta, assim, a resistência nas pás do rotor é maior (Supati et al., 2000).

Devido à adição mais lenta do material durante o experimento das misturas F57, F58 e F59, as curvas apresentam dois picos de valor do torque, sendo o instante do torque máximo atrasado em relação às outras misturas, e o torque máximo não corresponde ao aumento de carga sólida.

A queda do torque a partir de 10 min indica a degradação do material orgânico (Reed, 1995).

5.1.3.2 Estudo reológico

Os experimentos de reometria capilar foram realizados para as cinco composições das misturas em três temperaturas diferentes.

As Figuras 5.9 a 5.13 mostram a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento e a temperatura de processamento para as misturas F55, F56, F57, F58 e F59.

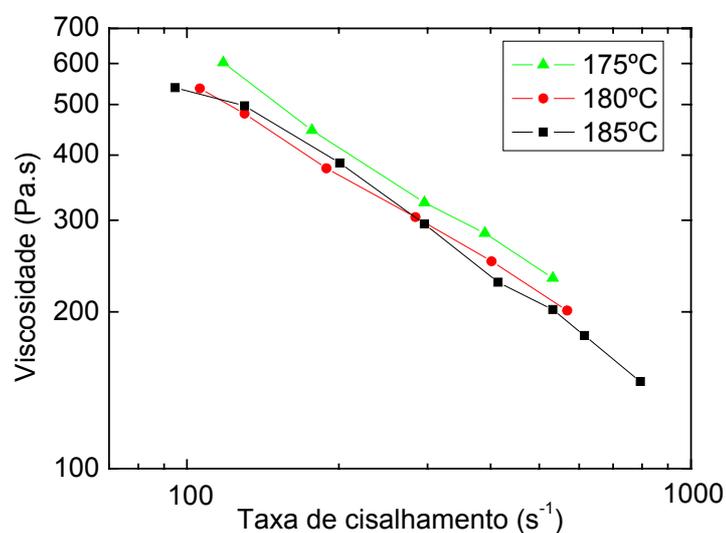


Figura 5.9 – Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a mistura F55 e a dependência com a temperatura.

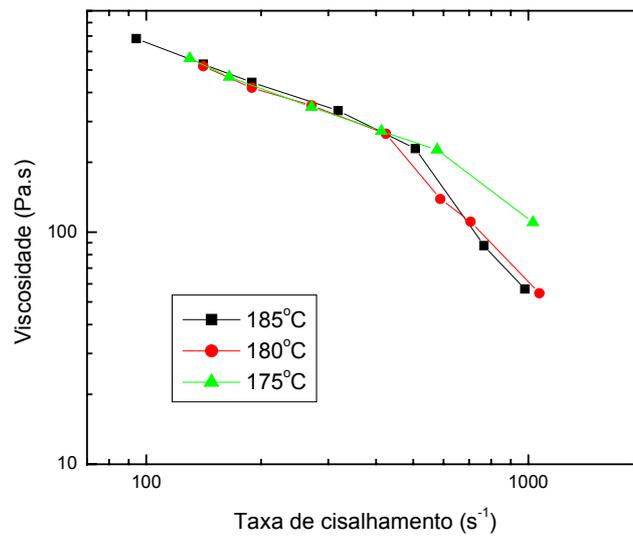


Figura 5.10 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 56% de carga sólida e a dependência com a temperatura.

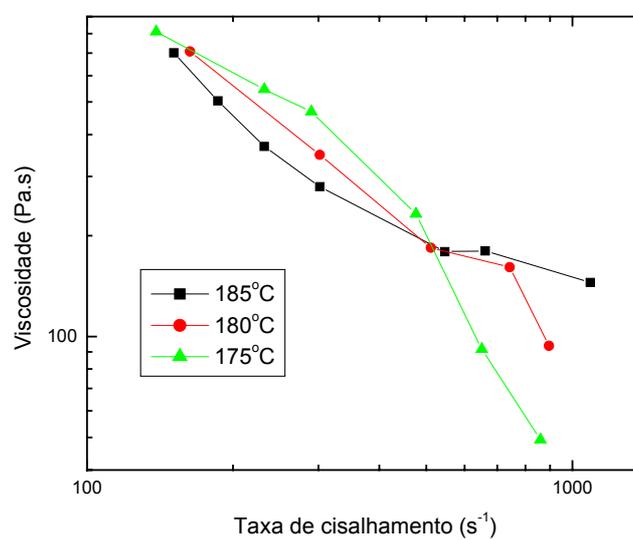


Figura 5.11 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 57% de carga sólida e a dependência com a temperatura.

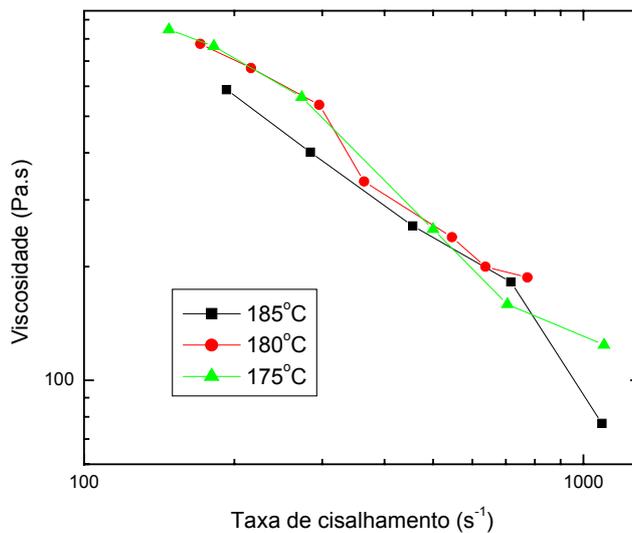


Figura 5.12 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 58% de carga sólida e a dependência com a temperatura.

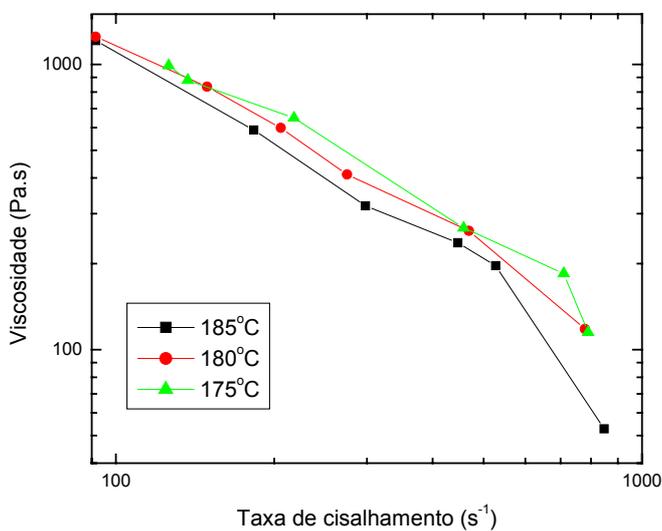


Figura 5.13 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para a mistura de 59% de carga sólida e a dependência com a temperatura.

As misturas exibem um comportamento de escoamento pseudoplástico (diminuição da viscosidade com a taxa de cisalhamento) e a viscosidade diminuiu com a taxa de cisalhamento para todas as temperaturas de trabalho. As misturas com 56% ou mais em volume de carga sólida mostraram um valor crítico de taxa de cisalhamento, a partir do qual uma queda drástica da viscosidade pode ser vista, que será discutido mais tarde.

A diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento indica a orientação da partícula (ou molécula do ligante) com o fluxo. Além disso, para injeção de pó cerâmico, as taxas podem variar de 100 a 1000 s^{-1} e o escoamento durante a moldagem por injeção requer viscosidade menor do que 1000 Pa.s (German e Bose, 1997). Por esta razão, F59 não é recomendada para o uso no processo de moldagem por injeção.

Com o aumento da temperatura, há uma pequena queda na viscosidade na faixa de temperatura testada. O fenômeno é devido à: (a) queda da fração de volume de pó causado pela expansão do ligante, e (b) diminuição dos ângulos da cadeia molecular quando energia térmica é distribuída para que a estrutura molecular randômica flutue (German e Bose, 1997).

As Figuras 5.14 a 5.16 mostram o aumento da viscosidade com a carga sólida para as diferentes temperaturas testadas.

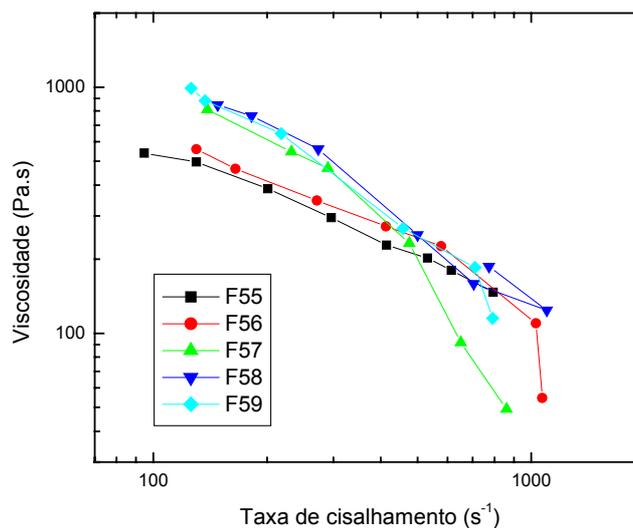


Figura 5.14 – Curva viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as misturas na temperatura de 175°C.

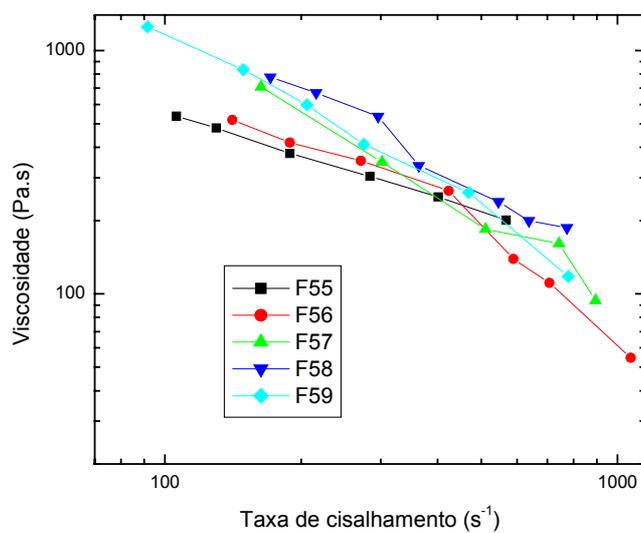


Figura 5.15 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para as misturas na temperatura de 180°C.

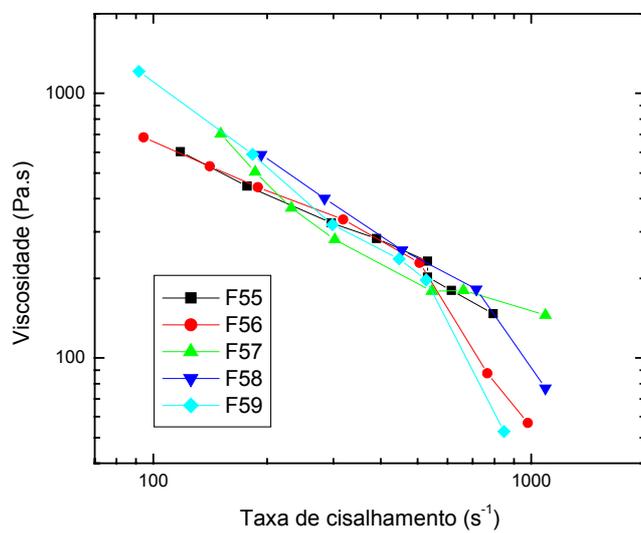


Figura 5.16 – Curva viscosidade versus taxa de cisalhamento para as misturas na temperatura de 185°C.

As Figuras 5.14 a 5.16 mostram que na faixa de baixa taxa de cisalhamento existe uma diferença entre a curva de viscosidade para as cinco formulações testadas; no entanto, os valores das viscosidades de F57, F58 e F59 começam a ser mais instáveis a partir de 500 s^{-1} por causa de um fluxo oscilante que foi verificado durante o experimento.

A Tabela 5.3 lista o índice de comportamento de fluxo n_f calculado a partir da curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento na temperatura do bico. Os dados obtidos a partir de taxas mais altas do que 900 s^{-1} não foram considerados para o cálculo de n_f .

Tabela 5.3 – Índice n_f de comportamento de fluxo.

Formulação	175°C	180°C	185°C
F55	0,37	0,41	0,40
F56	0,27	0,12	0,13
F57	*	*	*
F58	*	*	*
F59	*	0,02	*

* $n_f < 0$

A tabela mostra que o aumento na carga de pó leva a uma queda dramática no valor de n_f . Se os dados acima de 900 s^{-1} fossem considerados, todos os valores de n_f seriam negativos.

Mesmo que a diferença de carga sólida entre as composições seja pequena, surge um comportamento anômalo entre a formulação de 55% e as outras. Isto poderia ser explicado pela aproximação do valor crítico de carga sólida.

A carga sólida crítica corresponde ao estado em que as partículas se atritam umas nas outras, a mistura está livre de vazios, e tem uma viscosidade muito alta. A carga crítica é a composição na qual as partículas são empacotadas tão juntas quanto possível sem pressão externa e todos os espaços entre as partículas preenchidos com o ligante. Os desvios do comportamento ideal mostram deficiência na quantidade de ligante e a formação de vazios. As forças capilares resistem à formação de vazios e empurram as partículas umas contra as outras, aumentando a fricção ao ponto que a viscosidade é

muito alta. Assim que a razão pó/ligante aumenta a viscosidade torna-se infinita no ponto da carga crítica de sólido. Pequenos erros na formulação da mistura causam dificuldades na moldagem por causa da mudança de viscosidade muito rápida com a carga sólida. Quando a viscosidade da mistura muda muito rapidamente com a composição perto da carga sólida crítica, pequenos erros podem ser amplificados para grandes desvios de viscosidade (German e Bose, 1997).

O expoente n_f do índice da lei de potências indica a sensibilidade ao cisalhamento. Quanto menores os valores de n_f , existe uma maior sensibilidade ao cisalhamento e um comportamento mais pseudoplástico das misturas. Alguns defeitos durante a moldagem como *jetting*, são associados a pequeno valor de n_f , isto é, alta sensibilidade ao cisalhamento. O *jetting* ocorre quando a mistura fundida não adere às paredes quando é injetada pelo ponto de injeção do molde. Do contrário, o material fundido move-se em forma de um fluxo estreito tendo aproximadamente a espessura do ponto de injeção do molde. O *jetting* é indesejável já que é fonte de defeitos sérios incluindo linhas de solda e outras imperfeições na peça moldada. Quando $n_f = 0$, a condição de não deslizamento (*no-slip*) na parede não é válida e o material flui como um sólido. *Jetting* de fase sólida acontece quando deslizamento (*wall-slip*) ocorre. Assim, o valor de n_f pode ser utilizado para prever a transição líquida-sólida (Piccirillo e Lee, 1982). Isto considerado, F55 possui o melhor comportamento reológico, e entre todas as formulações testadas foi a escolhida para ser processada. As outras formulações não possuem as características necessárias para a moldagem por injeção, tendo os valores de n_f muito baixos.

Resultados similares de viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento foram apresentados no trabalho de Huzzard e Blackburn (1998). Foi verificado nos resultados que existem três regiões de comportamento na curva de viscosidade. O comportamento foi típico de *slip-flow*. A primeira parte da curva de viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento representava o fluxo devido ao cisalhamento a tensões de cisalhamento baixas. A viscosidade aparente cai com o aumento da tensão de cisalhamento representando o comportamento onde uma fina camada de líquido se forma e a mistura flui como pistão. Tem-se uma região de transição muito clara na curva definida por uma tensão de cisalhamento de parede crítica que pode ser excedida durante a extrusão ou moldagem por injeção de misturas cerâmicas, levando a uma condição de *slip-flow*.

É essencial que as misturas apresentem uma frente de fluxo estacionário. No caso de fluxo estacionário a pressão para uma taxa de cisalhamento específica rapidamente atinge um valor constante. A curva pressão-tempo de uma formulação instável mostra o fenômeno de fluxo oscilante a taxas de cisalhamento altas. Neste caso a pressão oscila muito durante o fluxo *slip-stick* através do capilar em vez de mostrar uma linha de pressão constante. Observações similares foram realizadas em polímeros puros e atribuídas ao *slippage* (velocidade diferente de zero do fluido na interface sólido-líquido (Brydson,1984)) do material fundido na parede do capilar. Alguns dos resultados obtidos indicaram a presença de *slippage* a taxas de cisalhamento elevadas. Este fenômeno que depende de ambos, temperatura e taxa de cisalhamento, é responsável pela frente instável de fluxo observada durante a moldagem por injeção. Como consequência, o *slippage* pode ser relacionado com a presença de falhas de injeção (Dubus e Burlet, 1997). O fato de que o extrudado emerge do capilar a taxas variadas sugere que um efeito similar pode estar ocorrendo durante a injeção. Esta forma de fluxo pode levar a linhas de solda na peça, que criam planos de fragilidade.

A pressão em função tempo de todas as formulações testadas foi instável e apresentaram um fluxo oscilante para taxas de cisalhamento maiores do que 300 s^{-1} , exceto F55. Este comportamento é mais uma razão para que esta seja a mistura escolhida para injeção.

Estes problemas podem ser resolvidos através de alguns procedimentos. Primeiramente, existe a chance de escolha de uma das misturas. Neste caso, F55 pode ser utilizada. Segundo, algumas mudanças nas formulações podem ser realizadas para melhorar as características das misturas de moldagem de injeção como utilizar pós de distribuição bimodal ou outros aditivos orgânicos.

A partir dos resultados apresentados acima, bateladas da mistura F55 com base em 500 g de alumina foram preparadas, seguindo os percentuais descritos na Tabela 5.4:

Tabela 5.4 – Massas específicas, volumes e frações dos componentes usados na mistura.

<i>Componente</i>	<i>Massa específica, g.cm⁻³</i>	<i>Volume, cm³</i>	<i>Percentual volumétrica, %</i>		<i>Massa, g</i>	<i>Percentual mássico na amostra, %</i>
			<i>na amostra</i>	<i>no ligante</i>		
Al₂O₃	3,98	125	53,9	--	497,5	79,8
AE	0,94	5	2,2	4,7	4,7	0,8
PEG	1,22	68	29,2	63,6	82,96	13,3
PVB	1,12	34	14,7	31,8	38,08	6,1
Total	2,69	232	100	100	623,24	100

5.2 Injeção

Um grande número de peças com formato de seção de cone foi injetado. O método do menor preenchimento foi seguido para a obtenção das condições de injeção das peças.

A Tabela 5.5 lista as condições utilizadas para a obtenção das peças depois da aplicação do método do menor preenchimento.

Tabela 5.5 – Condições de injeção.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Velocidade de injeção	130 mm.s ⁻¹
Pressão	600 bar
Pressão de recalque	250 bar
Dosagem	22 mm
Tempo de recalque	1 s
Temperatura de injeção	184°C

Variações do nível de pressão e temperatura foram realizadas na tentativa de melhorar o acabamento da superfície da peça. A temperatura do molde foi um parâmetro não

controlado, que variou com o decorrer da injeção das peças. Isto pode ter levado à formação de linhas de solda no topo das peças. A mistura entra na cavidade e sofre resfriamento rapidamente provocando o defeito.

A perda ao fogo das seções da peça injetada está entre os valores de 18,1 e 18,6% em massa. O teor de 80,55% de sólidos presente nas peças injetadas variou até 1,67% acima do valor esperado. Os resultados sugerem que a degradação do ligante durante o processamento da mistura pode ser responsável pelo desvio do valor teórico. Estes valores indicam uma boa homogeneidade da peça.

5.3 Extração do PEG por solvente

As curvas de extração de PEG por solvente para três espessuras de discos estão mostradas na Figura 5.17.

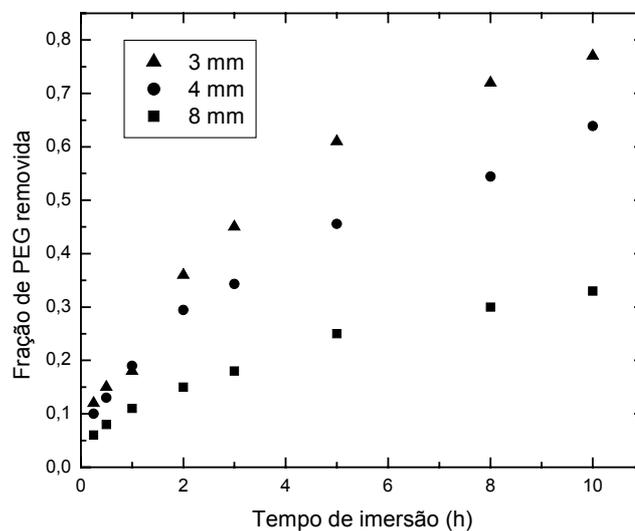


Figura 5.17 – Curvas de extração do PEG em água a 25°C.

A Figura 5.17 indica que no período inicial a taxa de remoção é alta e diminui com o passar do tempo. O processo de remoção de constituintes solúveis em um corpo a verde

pode ser visto como a combinação de duas etapas consecutivas. Primeiro, o solvente penetra a fase do ligante e dissolve os constituintes solúveis, e então o soluto difunde através do caminho tortuoso do pó e do ligante insolúvel (Tsai e Chen, 1995).

Uma temperatura mais elevada levaria a uma taxa mais elevada de remoção, e a etapa pareceria mais eficiente. Contudo, temperaturas muito elevadas freqüentemente levam ao surgimento de trincas.

Para avaliar se o processo é controlado por difusão, faz-se um gráfico da fração de PEG removido em função da raiz quadrada do tempo de imersão e verifica-se se o comportamento é linear, conforme mostrado na Figura 5.18.

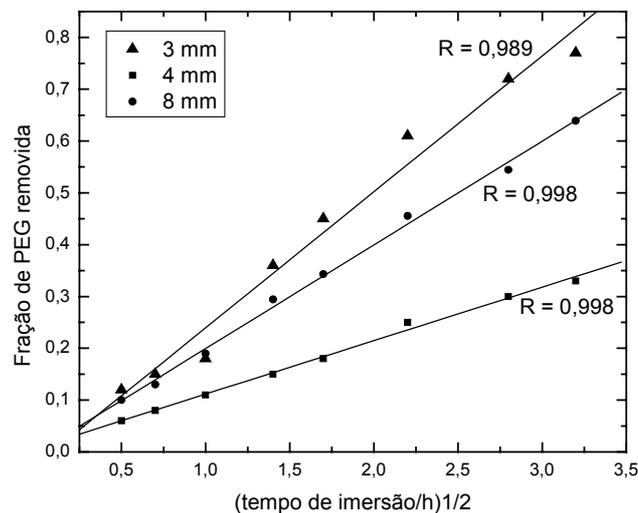


Figura 5.18 – Fração de PEG removida em função da raiz quadrada do tempo de imersão e o índice de correlação do ajuste linear para as três espessuras testadas.

O gráfico indica, na média, um comportamento linear dos pontos, confirmando a difusão como processo controlador.

O controle por difusão é mais provável para espessuras maiores e alta taxa de dissolução do PEG, já que o caminho de difusão é maior e a molécula de ligante longa.

Durante a remoção a água difunde para dentro do ligante para dissolver o PEG. As moléculas de PEG tornar-se-ão hidratadas e dissolvidas na água. As moléculas dissolvidas terão que difundir para o exterior das amostras através da rede de poros

formada pelo polímero e alumina. Como o peso molecular da água é significativamente menor do que do PEG, a água difunde para o interior das amostras mais rapidamente do que o PEG difunde para fora. Conseqüentemente, o processo limitante é a difusão das moléculas de PEG dissolvidas e não sua dissolução ou a difusão da água para dentro da peça. Uma vez que a distância de interdifusão para a água e o PEG é curta no estágio inicial, a taxa de remoção é bem elevada. Com o prosseguimento da remoção, os canais porosos se estendem até a região mais interna da peça, e o caminho mais longo de difusão diminui a taxa de remoção (Yang et al., 2003).

5.3.1 Modelo matemático para a remoção do PEG por solvente

No modelo empregado, a interdifusão ocorre apenas na direção vertical da superfície do disco e a geometria de placa plana é considerada. Aplicando a conservação de massa de PEG, Equação (5.1), a concentração do ligante solúvel pode ser calculada com as condições de contorno da Equação (5.2),

$$\frac{\partial C_{PEG}}{\partial t} = D_{PEG,ef} \frac{\partial^2 C_{PEG}}{\partial z^2} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} z = 0 &\rightarrow \frac{\partial C_{PEG}}{\partial z} = 0 \\ z = a &\rightarrow C_{PEG} = 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde C_{PEG} é a concentração de PEG, em kg.m^{-3} , $D_{PEG,ef}$ o coeficiente difusivo de PEG em água, em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, z a distância no plano de simetria e a a metade da espessura, em m. A utilização das condições de contorno da Equação (5.2) justifica-se pelas condições do experimento de remoção do PEG. O banho agitado assegura que a concentração de PEG na superfície da amostra é igual a zero.

A condição inicial da Equação (5.4) é aplicada

$$C_{PEG}(z,0) = C_{PEG}^o, \quad 0 \leq z \leq a \quad (5.3)$$

onde C_{PEG}^o é a concentração inicial de PEG, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

A Equação (5.1) é resolvida considerando a concentração média na amostra, e a fração de PEG removido, r , pode ser calculada pela Equação (5.4),

$$r = 1 - \exp\left(-\frac{D_{PEG,ef}\pi^2 t}{4a^2}\right) \quad (5.4)$$

O gráfico da fração removida de PEG em função do tempo assumindo a Equação (5.4) é mostrado na Figura 5.19.

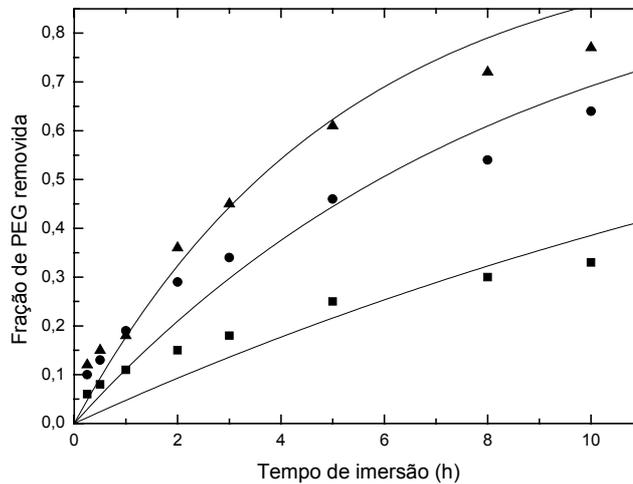


Figura 5.19 – Curvas de remoção de PEG ajustadas pela Equação (5.4).

As linhas indicam que o modelo não é inteiramente satisfatório e um modelo mais adequado será desenvolvido a seguir.

Com base na Equação (5.4) o coeficiente difusivo do PEG em água pode ser calculado, aproximadamente. O parâmetro $D_{PEG,ef}$ obtido foi de $10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Este valor está na mesma ordem de magnitude e é similar ao encontrado na literatura (Songlin et al., 1999).

Como a difusividade efetiva das moléculas hidratadas depende da estrutura porosa, a intrusão por mercúrio pode ser utilizada para mostrar a evolução da estrutura porosa durante a remoção por solvente.

5.3.1.1 Análise da evolução da porosidade durante a remoção do PEG

Dubinín (1975) sugere a seguinte nomenclatura para os tamanhos de poros: poros com diâmetro médio menores que 1,5 nm são denominados microporos, de 1,5 a 100 nm são denominados de transição e poros maiores que 100 nm são denominados macroporos. A IUPAC adota como classificação: microporos para poros menores do que 2 nm, mesoporos entre 2 e 50 nm e maiores do que 50 nm, são denominados macroporos (Shaw, 1994).

A porosimetria por mercúrio é baseada no fenômeno capilar no qual um excesso de pressão é necessário para que um líquido com baixa molhabilidade – como o mercúrio – penetre em poros pequenos. O limite usual é de 420 MPa equivalente a poros de raio de 0,002 μm . A Equação (5.5) é utilizada na porosimetria (Bear, 1972),

$$\Delta P = \frac{-2\gamma \cos \theta_c}{r_{ef}} \quad (5.5)$$

onde ΔP é a pressão exercida no mercúrio, γ é a energia de superfície líquido-vapor, r_{ef} é o raio efetivo do poro cilíndrico e θ_c é o ângulo de contato. O equipamento de porosimetria mede o volume de mercúrio que penetra na amostra submetida ao vácuo em função da pressão exercida. O raio dos poros preenchidos é calculado a cada incremento da pressão a partir da Equação (5.5).

A Figura 5.20 apresenta, para a amostra de 4 mm, as curvas de pressão em função do volume preenchido obtidos por porosimetria de mercúrio para tempos diferentes de imersão em água.

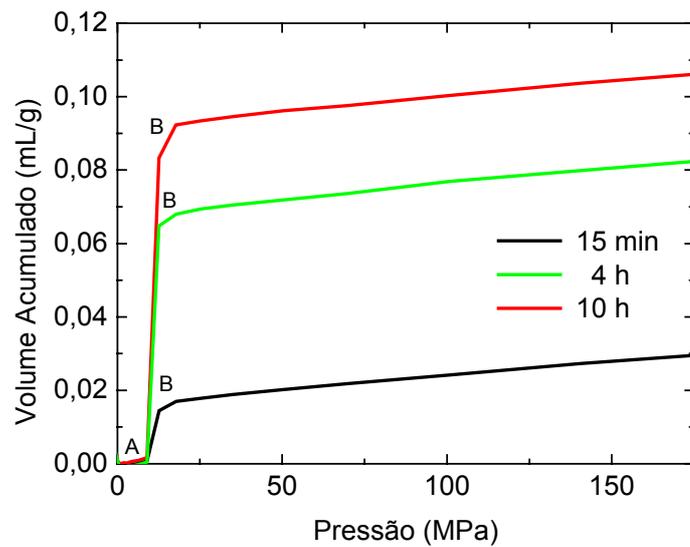
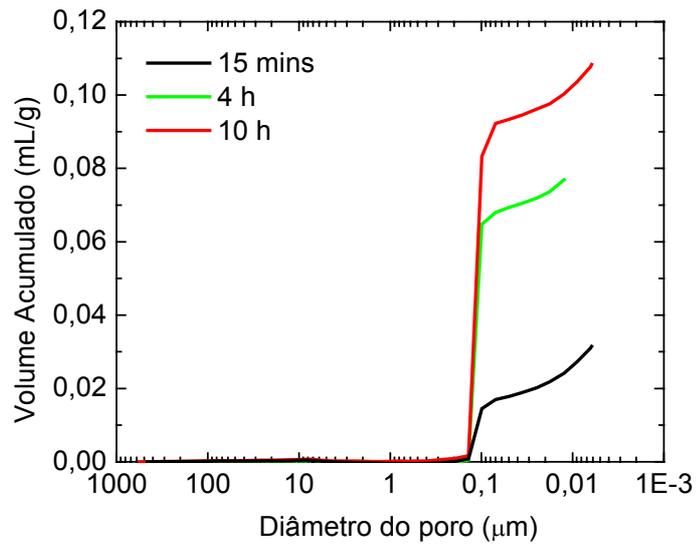


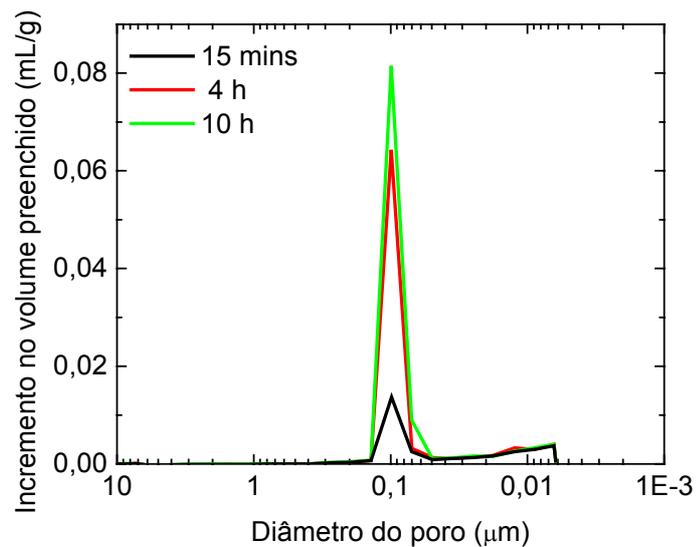
Figura 5.20 – Curva de pressão em função do volume preenchido para as amostras submetidas a 15 minutos, 4 horas e 10 horas de imersão em água para retirada do PEG.

O tamanho médio de poros penetrados (somente intrusão) para os três tempos de imersão está mostrado na figura, indicando a tendência do volume ocupado. Na Figura 5.20 até o ponto A, poros tendo até 130 nm são preenchidos. Com o aumento da pressão, um aumento acentuado no volume acontece (região AB) quando poros até 80 nm são preenchidos com mercúrio. Os poros ainda menores são preenchidos quando a pressão é elevada até 175 MPa.

A Figura 5.21 mostra os resultados de intrusão de mercúrio em função do diâmetro característico dos poros.



(a)



(b)

Figura 5.21 – Variação do volume acumulado nos poros (a) e incremento de volume como função do diâmetro característico do poro para amostras retiradas em diferentes intervalos de tempo da imersão em água (b).

Para a amostra submetida a 15 minutos de remoção, assim que a pressão de mercúrio foi aumentada, um aumento súbito no volume poroso foi notado para o tamanho de 0,13 μm . Quando os tempos de extração aumentam, a forma das curvas de intrusão de

mercúrio foi similar a de 15 min de remoção, apenas havendo o incremento no volume preenchido. Pode-se concluir que a forma e a topologia da estrutura porosa dos poros pouco muda com o tempo de extração, e apenas o volume poroso aumenta, indicando o mecanismo de núcleo-retrátil. Isto está de acordo com os resultados da Figura 5.18 que indica que a difusividade efetiva é quase constante. A curva da Figura 5.21b indica que a maioria dos poros tem tamanho entre 0,2 e 0,08 μm . Estes valores estão compatíveis com o tamanho das partículas de alumina, ilustradas pela Figura 5.2, na faixa de 0,1 a 4 μm . Assim, os poros observados estão de acordo com as dimensões esperadas para poros formados entre as partículas.

Contudo, a partir destas medidas, não fica claro se o PEG e PVB estão cobrindo as partículas de alumina. Isto leva a duas descrições possíveis da estrutura porosa. Na primeira, a remoção de PEG deixa canais permeando através do meio deixando uma fase aberta em contato com o polímero e as partículas de alumina. A outra possibilidade, é que o polímero cubra as partículas sólidas de cerâmica e a remoção do PEG deixe canais permeando a matriz de polímero, sem contato com as partículas de alumina. A segunda estrutura possível seria mais vantajosa para a etapa subsequente de extração térmica porque permitiria um melhor contato entre as partículas sólidas, aumentando a condutividade térmica da amostra, e permitiria uma área de contato maior entre o polímero e a fase gás, permitindo taxas de remoção mais elevadas. Entretanto, não é claro se os poros na matriz de polímero se fechariam devido à expansão térmica ou coalesceriam quando o polímero fosse aquecido acima da temperatura de fusão. Os métodos utilizados aqui não permitem esclarecer qual destas possibilidades seria a prevalecente.

Na remoção por solvente, a extração acontece da superfície para o centro da amostra, com uma fronteira separando regiões de remoção de ligante e sem remoção. O ligante na região onde ocorreu a remoção pode estar completamente removido ou existir em estado pendular perto da superfície, enquanto que a região central sem remoção de ligante, está ainda intacta, isto é, em estado fluido (Kim et al., 1999). A presença da fronteira pode ser diretamente observada nas amostras com PEG parcialmente removido. A formação do núcleo nas amostras durante a remoção por solvente pode ser visualizada na Figura 5.22.

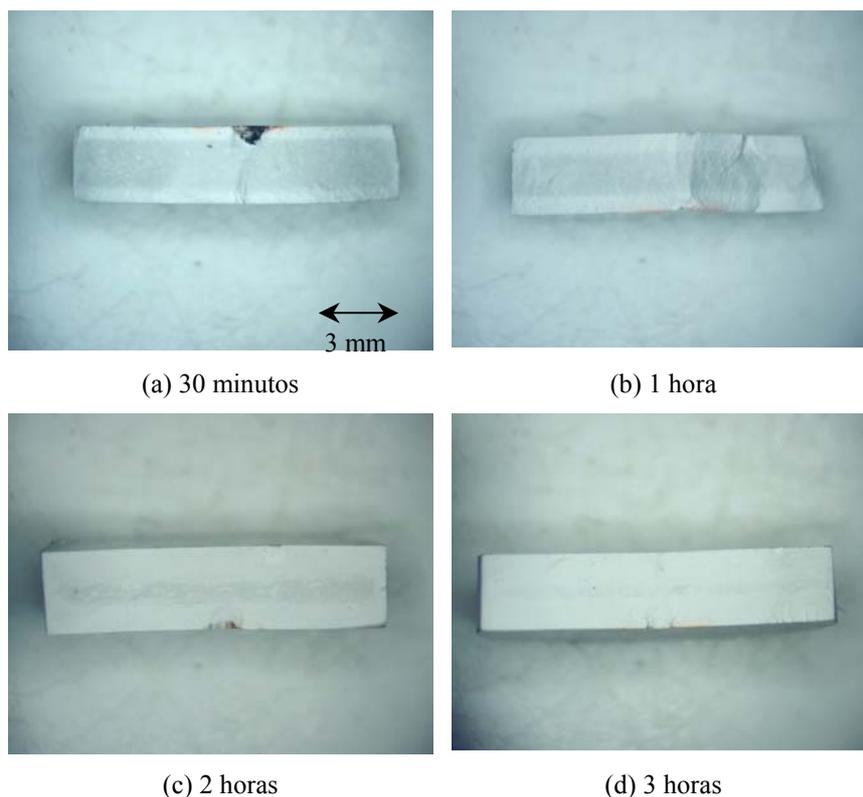


Figura 5.22 – Formação do núcleo nas amostras submetidas à remoção por solvente.

Os resultados de intrusão de mercúrio e a observação da superfície fraturada revelam que a remoção de PEG ocorre com a formação de um núcleo retrátil.

A observação por microscópio eletrônico de varredura não foi possível já que o feixe de elétrons aquece o veículo orgânico remanescente causando a sua redistribuição.

O modelo baseado no mecanismo de núcleo-retrátil pode ser desenvolvido para obter a difusividade efetiva na fase líquida a partir dos resultados experimentais. Este valor experimental em adição à difusividade molecular na fase líquida (sem a influência da estrutura porosa) e as curvas de intrusão por mercúrio podem ser usados para desenvolver um modelo de estrutura porosa após a remoção por solvente e antes do início da extração térmica.

5.3.1.2 Modelo matemático para a remoção do PEG com a consideração do núcleo retrátil

De acordo com os resultados anteriores, há a formação de um núcleo retrátil durante a remoção de PEG. Na Figura 5.23, a consiste na metade da altura da placa e z_i a metade da espessura do núcleo. A hidratação do PEG ocorre mais rápido do que a sua difusão e na fronteira $z = z_i$, interface do núcleo, o PEG está em equilíbrio com a água, sendo a difusão do PEG hidratado o mecanismo controlador de remoção. A concentração do PEG é muito menor do que a concentração da alumina, do polímero e da água, e o efeito de convecção no meio estacionário é desconsiderado e o problema resume-se à contra-difusão binária do PEG em água em meio estacionário. A difusão do PEG hidratado pode ser descrita pela lei de Fick em termos de difusividade efetiva e concentração molar de PEG hidratado. A velocidade com que a interface núcleo/camada porosa se move é menor do que a difusão do PEG hidratado, e a aproximação de estado pseudo-estacionário pode ser considerada (Crank, 1953).

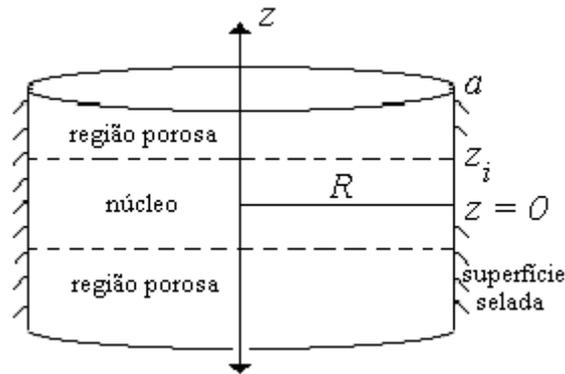


Figura 5.23 – Esquema da geometria considerada.

A hidratação do PEG ocorre na interface z_i , e o PEGh (PEG hidratado) difunde então pela camada porosa que se forma gradativamente. O balanço mássico em z_i é dado pela Equação (5.6),

$$\frac{dm_{PEG}}{dt} = -M_{PEG} J_{PEGh} \Big|_{z=z_i} A_s \quad (5.6)$$

onde, M_{PEG} é a massa molecular do PEG, A_s a área da seção transversal, em m^2 , j_{PEGh} o fluxo de PEGh, em $Kmol.m^{-2}.s^{-1}$, e m_{PEG} a massa remanescente de PEG no núcleo, em kg.

A massa remanescente de PEG no núcleo é definida pela Equação (5.7),

$$m_{PEG} = \rho_{PEG}^o A_s z_i \quad (5.7)$$

sendo ρ_{PEG}^o a densidade mássica de PEG no núcleo, ou seja, a concentração inicial de PEG.

Com a hipótese de regime pseudo-estacionário, a difusão do PEGh na região porosa pode ser calculada pela Equação (5.8),

$$\frac{d}{dz} \left(D_{PEGh,ef} \frac{dC_{PEGh}}{dz} \right) = 0 \quad (5.8)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$z = z_i \rightarrow C_{PEGh} = C^o_{PEGh}$$

$$z = a \rightarrow C_{PEGh} = C^\infty_{PEGh}$$

onde C^o_{PEGh} é a concentração de equilíbrio água e PEGh, $Kmol.m^{-3}$ e C^∞_{PEGh} a concentração do PEG na superfície externa da amostra, $Kmol.m^{-3}$.

Resolvendo a Equação (5.8), o perfil da concentração de PEGh na região porosa é dado por

$$C_{PEGh} = C^o_{PEGh} - \frac{C^o_{PEGh} - C^\infty_{PEGh}}{a - z_i} (z - z_i) \quad (5.9)$$

sendo, $z_i \leq z \leq a$.

A Equação (5.10) define o fluxo difusivo de PEGh

$$j_{PEGh} = -D_{PEGh,ef} \frac{dC_{PEGh}}{dz} = D_{PEGh,ef} \frac{C_{PEGh}^o - C_{PEGh}^\infty}{a - z_i} \quad (5.10)$$

Substituindo a Equação (5.10) no balanço da Equação (5.6) e definindo $\delta_p = a - z_i$, tem-se a Equação (5.11),

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \delta_p^2 = \frac{M_{PEG} D_{PEGh,ef} (C_{PEGh}^o - C_{PEGh}^\infty)}{\rho_{PEG}^o} \quad (5.11)$$

Resolvendo a Equação (5.11), tem-se a variação de δ_p com o tempo,

$$\delta_p = \left[\frac{2M_{PEG} D_{PEGh,ef} (C_{PEGh}^o - C_{PEGh}^\infty)}{\rho_{PEG}^o} t \right]^{1/2} \quad (5.12)$$

Desta forma, a Equação (5.10), do fluxo de PEGh torna-se

$$j_{PEGh} = \left[\frac{\rho_{PEG}^o}{2M_{PEG}} \frac{D_{PEGh,ef} (C_{PEGh}^o - C_{PEGh}^\infty)}{t} \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

Aplicando o balanço da Equação (5.6), tem-se para a massa remanescente de PEG

$$m_{PEG}(t) = m_{PEG}(t_o) - A_s \left[2M_{PEG} \rho_{PEG}^o D_{PEGh,ef} (C_{PEGh}^o - C_{PEGh}^\infty) t \right]^{1/2} \quad (5.14)$$

A fração removida de PEG, η , pode então ser calculada e é definida pela Equação (5.15)

$$\eta = \left[\frac{2M_{PEG}}{\rho_{PEG}^o} D_{PEGh,ef} (C_{PEGh}^o - C_{PEGh}^\infty) \right]^{1/2} \frac{t^{1/2}}{a} \quad (5.15)$$

Considerando $C_{PEGh}^\infty = 0$, visto que o banho de remoção de PEG era agitado e

$C_{PEGh}^o = \frac{\rho_{PEGh}^o}{M_{PEGh}}$, a Equação (5.15) torna-se

$$\eta = \left[2 \frac{M_{PEG} \rho_{PEGh}^o}{M_{PEGh} \rho_{PEG}^o} D_{PEGh,ef} \right]^{1/2} \frac{t^{1/2}}{a} \quad (5.16)$$

sendo ρ_{PEGh}^o a densidade do PEGh em equilíbrio com a água.

O gráfico da fração removida de PEG e \sqrt{t}/a assumindo a Equação (5.16) para as três espessuras testadas é mostrado na Figura 5.24:

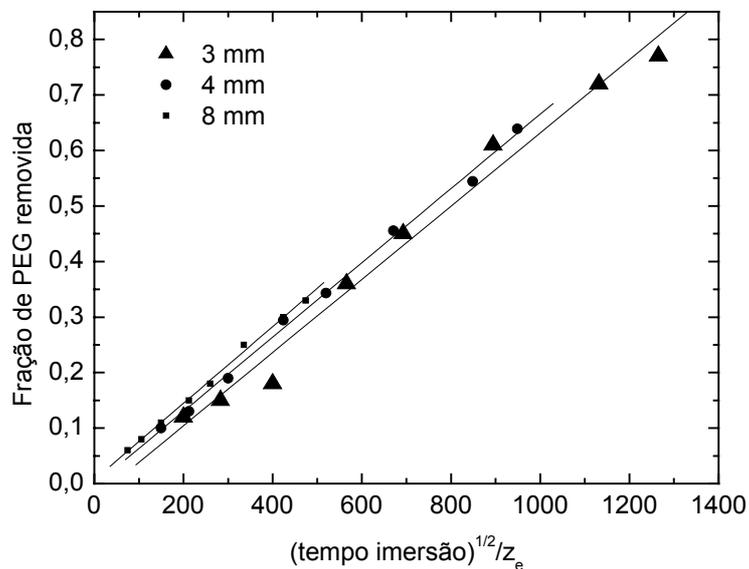


Figura 5.24 – Ajuste da Equação (5.16) com os pontos experimentais obtidos.

Os pontos estão em três linhas retas paralelas, o que significa uma boa corroboração do modelo com os dados experimentais. A partir do gráfico da Figura 5.24 o valor do parâmetro $D_{PEGh,ef}$ pode ser calculado a partir das concentrações de PEG e PEGh e suas massas moleculares.

A quantidade de PEG na amostra no início da remoção é de 12,81% em massa, o que equivale a uma concentração de $0,34 \text{ g.cm}^{-3}$. O PEG é infinitamente solúvel em água (Seidell, 1952) e cada monômero da molécula de PEG necessita de 2 a 3 moléculas de água para a hidratação completa (Maisano et al., 1993). Desta forma, a reação de hidratação do PEG leva a uma concentração de PEGh igual a $0,69 \text{ g.cm}^{-3}$. Com isso o valor de $D_{PEGh,ef}$ de acordo com a Equação (5.16) é de $2,44 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Este valor está na mesma ordem de grandeza e é similar ao citado na literatura (Songlin et al., 1999).

5.3.1.3 Relação entre a estrutura porosa e a difusividade efetiva

Conhecendo o valor da difusividade efetiva pode-se fazer uma inferência sobre a característica da estrutura porosa formada pelas partículas de alumina e de polímeros.

Esta tentativa visa contribuir na elucidação da questão se o polímero recobre as partículas ou se este se encontra aglomerado em ilhas nos poros entre as partículas de cerâmica.

A Figura 5.25 mostra um esquema do meio poroso formado durante a remoção do ligante da peça injetada.

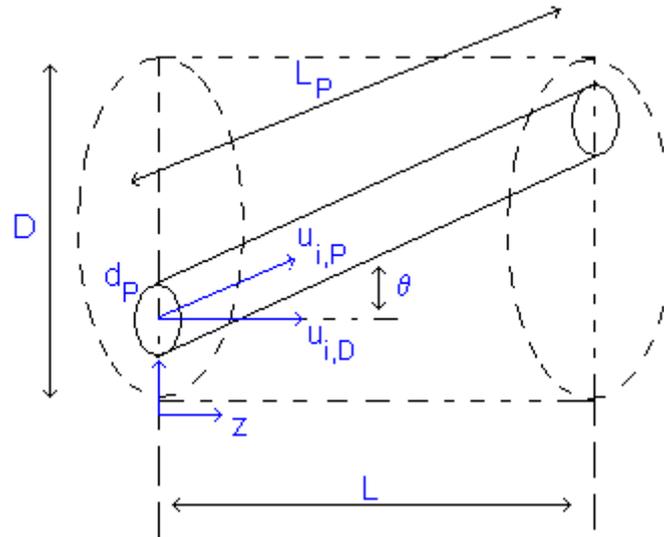


Figura 5.25 – Meio poroso com comprimento L e área total transversal A_s contendo um único poro com diâmetro d_p e comprimento efetivo L_p .

Na Figura 5.25, $u_{i,P}$ é a velocidade do componente i no poro, com área transversal A_P , na direção do poro que forma o ângulo θ com a linha central do meio poroso (direção macroscópica do fluxo). A direção macroscópica do fluxo é caracterizada pela velocidade média do volume $u_{i,D}$ na área A_s . A conservação da massa na direção axial sugere que

$$\rho_i u_{i,D} A_s = \rho_i u_{i,P} \cos \theta A_P \quad (5.17)$$

onde A_P é a área do poro, em m^2 , e ρ_i é a concentração da espécie i , em $kg \cdot m^{-3}$.

A porosidade do meio poroso pode ser escrita como

$$\varepsilon = \frac{A_P}{A_s} \quad (5.18)$$

Assumindo que as porosidades na área e no volume são as mesmas, a Equação (5.19) pode ser escrita:

$$u_{i,D} = \varepsilon u_{i,P} \cos \theta \quad (5.19)$$

Da orientação média dos poros, tem-se que

$$\cos \theta = \frac{L}{L_P} \quad (5.20)$$

onde L é o comprimento macroscópico médio e L_P o comprimento efetivo do poro.

Definindo a tortuosidade τ como a relação entre o comprimento do poro e o comprimento médio $\tau = \frac{L_P}{L}$, tem-se a Equação (5.21):

$$u_{i,D} = \frac{\varepsilon}{\tau} u_{i,P} \quad (5.21)$$

A difusão pode ser modelada segundo a Lei de Fick do ponto de vista microscópico (poro). Na ausência dos efeitos convectivos (solução diluída), o fluxo de espécies i por difusão é dada pela Equação (5.22),

$$j_{i,P} = C_i u_{i,P} = -C_T D_i \nabla_P X_i \quad (5.22)$$

onde C_i é a concentração da espécie i , C_T a concentração total, X_i a fração mássica e ∇_P é adotado na direção do poro.

Considerando $X_i = C_i / C_T$, resulta a Equação (5.23),

$$u_{i,P} = \frac{D_i}{X_i} \nabla_P X_i = -D_i \nabla_P \ln X_i \quad (5.23)$$

O gradiente no poro pode ser relacionado ao gradiente médio por meio da Equação (5.24):

$$\nabla_p \ln X_i L_p = \nabla \ln X_i L \quad (5.24)$$

A velocidade média no volume da espécie i pode ser escrita conforme a Equação (5.25),

$$u_{i,D} = -\frac{\varepsilon D_i}{\tau^2} \nabla \ln X_i \quad (5.25)$$

A Equação (5.25) torna-se,

$$u_{i,D} = -D_{ef} \nabla \ln X_i \quad (5.26)$$

e a difusividade efetiva fica definida pela Equação (5.27)

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau^2} \quad (5.27)$$

Esta definição do fator de tortuosidade $\tau = L_p/L$, corresponde à definição tradicional (Epstein, 1989).

A maneira como a tortuosidade é entendida atualmente vem das teorias de média no volume desenvolvidas por Whitaker e colaboradores (Carbonell e Whitaker, 1984; Ryan et al., 1980). O desenvolvimento leva, para um meio isotrópico, à expressão da Equação (5.28) para a difusividade efetiva

$$D_{ef} = \varepsilon D_i \left[1 + \frac{1}{V_f} \int_{A_{fs}} \vec{n} \cdot \vec{b} dA \right] \quad (5.28)$$

A integral na área da interface fluido-sólido A_{fs} considera os efeitos da estrutura porosa na difusão efetiva. O vetor \vec{n} é a normal à A_{fs} e o vetor \vec{b} é a função vetorial que

transforma o gradiente da fração molar média da fase no desvio local da fração molar em relação à média (Kaviany, 1995),

$$X'_i = \bar{b} \cdot \nabla \langle X_i \rangle^f \quad (5.29)$$

onde

$$X'_i = X_i - \langle X_i \rangle^f \quad (5.30)$$

Definida a Equação (5.27), o valor da tortuosidade do meio poroso pode ser calculado sendo que o valor de $D_{PEGh,ef}$ foi determinado pela Equação (5.16).

Caso o polímero recubra as partículas de cerâmica o meio cerâmica e polímero terá características de um meio de esferas com diâmetros maiores; caso contrário ele agirá como partículas adicionais, aumentando a tortuosidade do meio.

O valor do coeficiente de difusão binário D_{AB} calculado pelo método de Wilke-Chang (Reid et al., 1987) é de $8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Desta forma, no final da etapa de remoção de PEG, a porosidade atinge 0,2853, e segundo a Equação (5.27) a tortuosidade tem o valor de 0,967.

5.4 Degradação térmica e remoção do PVB

5.4.1 Comparação de métodos para determinação das constantes de cinética de degradação por meio de curvas termogravimétricas

Os diferentes métodos de determinação de energia de ativação e fator pré-exponencial apresentados no Capítulo 3 serão aplicados para a degradação do PVB puro e do PVB na mistura com alumina com as curvas termogravimétricas obtidas experimentalmente em taxas de aquecimento diferentes, mostradas nas Figuras 5.3 a 5.6. Observou-se que a taxa de aquecimento tem grande influência no comportamento da curva de degradação.

A Tabela 5.6 mostra os parâmetros cinéticos de degradação térmica do polímero puro obtidos pela aplicação dos métodos de Coats e Redfern, e de Ozawa (Ozawa, 1975).

Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica determinados a partir de resultados termogravimétricos com a técnica de Coats e Redfern, e de Ozawa para o PVB puro.

<i>Coats & Redfern</i>			<i>Ozawa</i>	
<i>Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)</i>	<i>$E_a(\text{J}.\text{kmol}^{-1})$</i>	<i>$k_o(\text{s}^{-1})$</i>	<i>Conversão</i>	<i>$E_a(\text{J}.\text{kmol}^{-1})$</i>
5	$1,59 \times 10^8$	$1,33 \times 10^9$	0,10	$3,0 \times 10^8$
10	$1,69 \times 10^8$	$1,34 \times 10^{10}$	0,20	$3,7 \times 10^8$
20	$1,98 \times 10^8$	$3,77 \times 10^{12}$	0,30	$3,5 \times 10^8$
			0,40	$3,5 \times 10^8$
			0,50	$3,5 \times 10^8$
			0,60	$3,5 \times 10^8$
			0,70	$3,6 \times 10^8$
			0,80	$3,6 \times 10^8$
			0,90	$3,2 \times 10^8$

O valor da energia de ativação se mantém na mesma ordem de grandeza para todas as taxas, mas existe uma grande variação dos valores obtidos para o fator pré-exponencial k_o através do método de Coats e Redfern. Isto indica uma influência da taxa de aquecimento no mecanismo de degradação que não é descrita adequadamente por uma equação de Arrhenius de primeira ordem.

A mudança da E_a mostra que uma mudança no mecanismo de reação com a conversão ou temperatura é provável. A mudança no mecanismo de reação é uma consequência da existência de etapas múltiplas que competem na degradação do polímero (Chan e Balke, 1997). Os valores mais baixos de E_a para as temperaturas mais baixas têm sido atribuídos à existência de pontos fracos na cadeia polimérica. A Tabela 5.6 mostra valores similares de E_a entre 20% e 60% de conversão sugerindo a existência de um processo cinético dominante nesta faixa (Chan e Balke, 1997). Os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza para os dois métodos aplicados.

Os parâmetros obtidos são utilizados na simulação da equação de Reich e Stivala, conforme mostra a Figura 5.26.

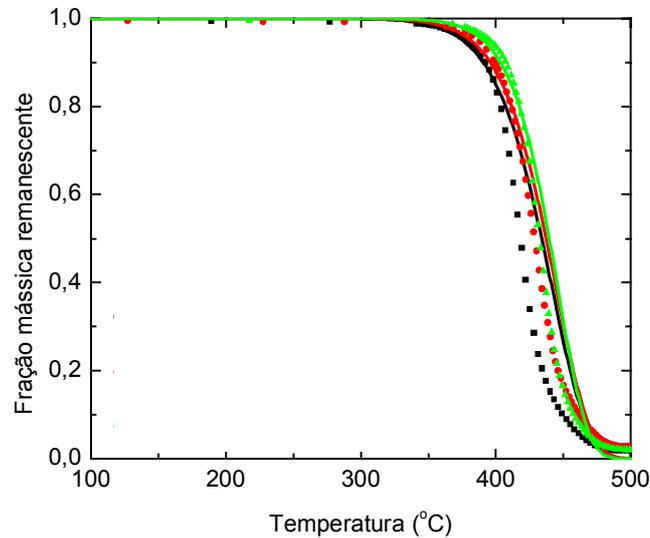


Figura 5.26 – Simulação da equação de Reich e Stivala para o polímero puro com os parâmetros cinéticos obtidos através do método de Coats e Redfern. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min⁻¹, ● 10°C.min⁻¹, ▲ 20°C.min⁻¹).

As curvas previstas aproximam-se das curvas experimentais para todas as taxas utilizadas, afastando-se mais após 20% de degradação do polímero.

A Equação (3.11), obtida pela linearização da equação da taxa de reação, considerando a relação de Arrhenius, foi ajustada aos dados experimentais pelo método de ajuste de parâmetros de Levenberg-Marquadt. Os parâmetros obtidos por meio deste método estão listados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica do PVB puro obtidos pelo ajuste da Equação (3.11) para resultados termogravimétricos.

Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	E_a ($\text{J}.\text{kmol}^{-1}$)	k_o (s^{-1})
5	$0,9 \times 10^8$	$1,60 \times 10^4$
10	$1,7 \times 10^8$	$1,49 \times 10^{10}$
20	$2,6 \times 10^8$	$1,01 \times 10^{17}$

O valor da E_a manteve-se na mesma ordem de grandeza, com aproximadamente os mesmos valores para todas as taxas. No método de Coats e Redfern, e através da Equação (3.11), k_o aumenta com a taxa de aquecimento com um pequeno aumento da energia de ativação.

A Figura 5.27 exibe as curvas previstas pela equação de Reich e Stivala com os parâmetros da Tabela 5.7.

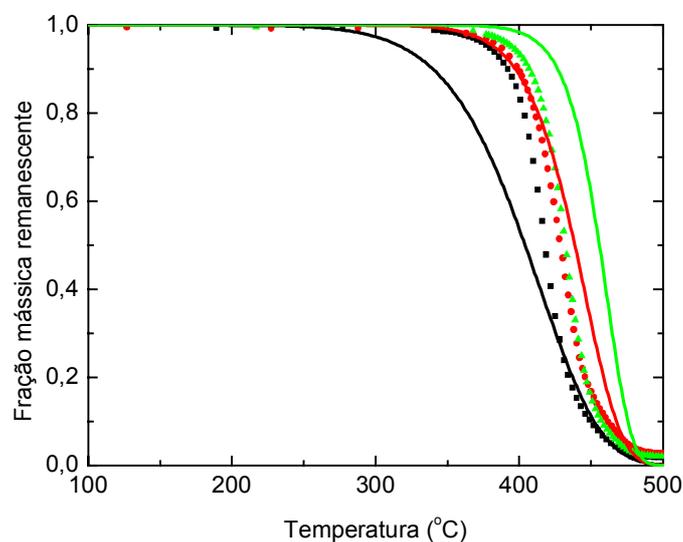


Figura 5.27 – Simulação da equação de Reich e Stivala para o polímero puro com os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste da Equação (3.11). As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, ● $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, ▲ $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

A Figura 5.27 mostra um desvio das previsões em relação às curvas experimentais, sendo que para $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o melhor ajuste é obtido.

Os resultados do método de Lee e Beck estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica do PVB puro obtidos pelo método de Lee e Beck.

<i>Taxa ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)</i>	<i>E_a ($\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}$)</i>	<i>k_o (s^{-1})</i>
5	$2,2 \times 10^8$	$1,1 \times 10^{14}$
10	$2,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^{13}$
20	$2,6 \times 10^8$	$2,4 \times 10^{17}$

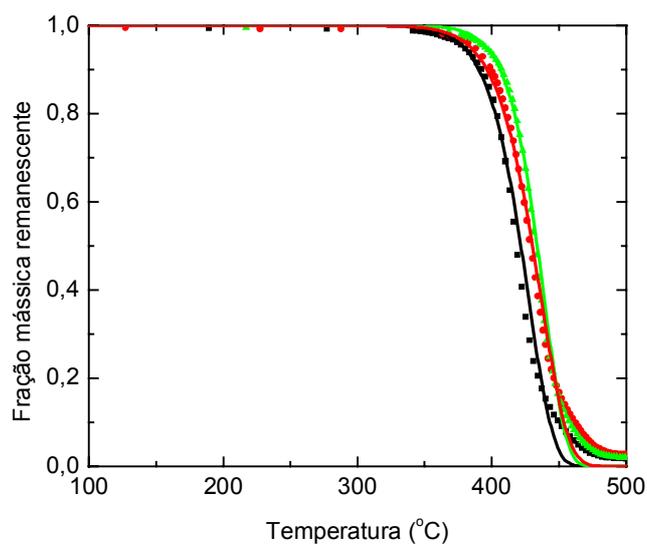


Figura 5.28 – Previsão com a equação de Reich e Stivala para o polímero puro com os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Lee e Beck. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ● $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ▲ $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

As curvas simuladas acompanharam a tendência das curvas experimentais com boa aproximação. Os valores atingidos da energia de ativação são da mesma ordem de grandeza dos resultados dos métodos anteriores apresentados.

A análise dos erros entre as curvas experimentais e previstas foi realizada para verificação do melhor método para obtenção dos parâmetros cinéticos no caso da degradação do PVB puro. A Tabela 5.9 lista o valor da soma dos quadrados dos erros para todos os métodos e taxas de aquecimento testadas.

Tabela 5.9 – Valores da soma dos quadrados do erro para as curvas simuladas de degradação do PVB puro.

<i>Método</i>	<i>Taxa (°C.min⁻¹)</i>	<i>Soma dos Quadrados do Erro</i>
Coats e Redfern	5	30,336
	10	4,8087
	20	2,1448
Equação (3.11)	5	48,5376
	10	6,5102
	20	7,66
Lee e Beck	5	3,9437
	10	17,7552
	20	0,3064

O método Lee e Beck atingiu os menores valores de desvio em relação à curva termogravimétrica experimental no caso da taxa de 5°C.min⁻¹, que consiste na taxa mais plausível para utilização na etapa de remoção de ligantes. A comparação entre as diferentes taxas deve levar em consideração o diferente número de pontos experimentais disponíveis para cada uma delas, e por isso a comparação é realizada apenas entre as taxas iguais.

A Figura 5.29 mostra a simulação das curvas com o parâmetro de Lee e Beck para 5°C.min⁻¹ para todas as taxas de aquecimento.

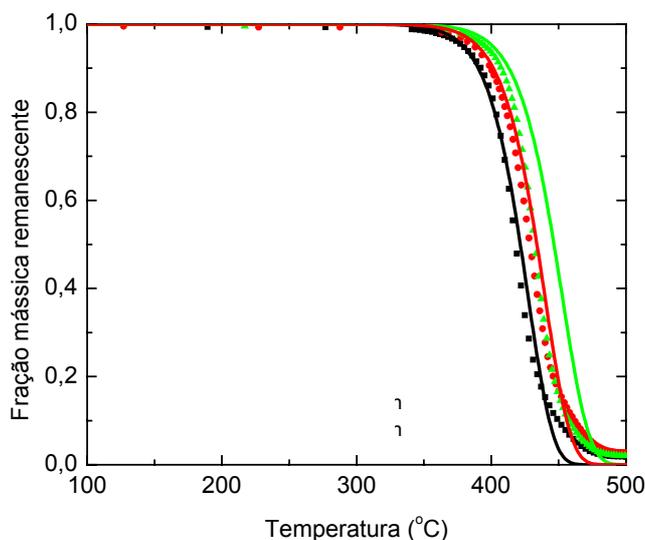


Figura 5.29 – Simulação das curvas experimentais de degradação do polímero puro utilizando os parâmetros de Lee e Beck obtidos para $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (\blacksquare $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, \bullet $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, \blacktriangle $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

A utilização dos mesmos parâmetros de energia de ativação e fator pré-exponencial para diferentes taxas de aquecimento leva ao desvio maior das curvas experimentais para as taxas de aquecimento de 10 e $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, mas os valores dos parâmetros podem ser considerados como uma aproximação razoável. A tendência da Figura 5.29 sugere que na falta de um mecanismo preciso de degradação, o uso dos parâmetros cinéticos extraídos da curva termogravimétrica a uma taxa para utilização na predição da curva em outra taxa de aquecimento deve ser realizada com cuidado. As curvas realizadas a taxas mais baixas são mais representativas da etapa de remoção de ligantes.

Após a análise dos resultados da degradação do PVB puro, passou-se para a análise da degradação do PVB em presença da alumina, posteriormente às etapas de moldagem por injeção e remoção do PEG e AE.

Os resultados de análises de degradação térmica do PVB com alumina são mostrados na Figura 5.30 para diferentes taxas de aquecimento.

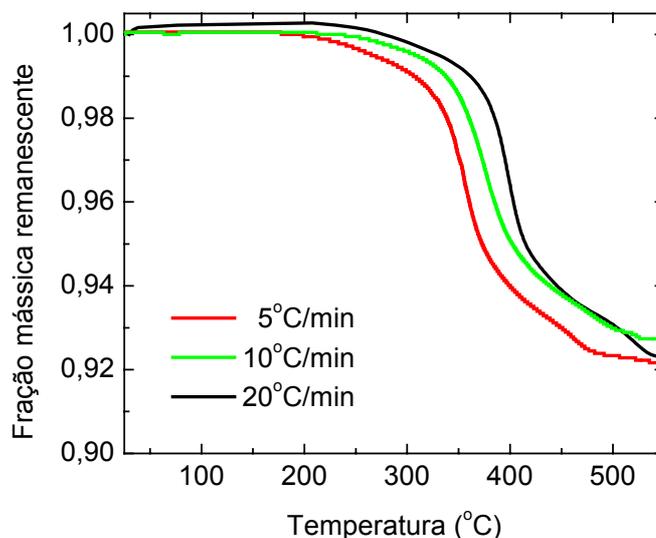


Figura 5.30 – Resultados da análise termogravimétrica da mistura alumina e PVB para 5, 10 e 20°C.min⁻¹.

As temperaturas onde a taxa de degradação é máxima são 354, 375 e 398°C para 5, 10 e 20°C.min⁻¹, respectivamente.

A degradação do polímero na mistura pode ser diferente do puro (Bryk, 1991). A presença de material inorgânico pode causar variações na mobilidade das macromoléculas nas camadas de contorno ou influenciar a orientação do material na superfície. Podem também surgir interações entre o material e o polímero ou modificações na estrutura do polímero, que afetam as propriedades físico-químicas e mecânicas do polímero. Na superfície da alumina existem grupos –OH e um grande número de moléculas de água adsorvidas. Existem várias formas de interação com a alumina (Bryk, 1991):

- 1 – adsorção física com a formação de pontes de hidrogênio;
- 2 – interação com sítios ácidos de Lewis;
- 3 – reações com os sítios ácidos e;
- 4 – reações com sítios ácidos de Brönsted.

Masia et al. (1989) investigaram o efeito de cerâmicas óxidas na decomposição, em ar, de PVB para butanal. Os óxidos exibem um efeito catalítico na reação. Sugere-se que

este fenômeno não seja apenas devido à estrutura superficial, de moléculas de água livres, quantidade de oxigênio adsorvido na superfície do óxido e de impurezas na superfície. Nair e White (1996) investigaram a influência de vários óxidos inorgânicos na degradação do PVB. Todos os óxidos catalisaram a reação com diferentes intensidades.

Os mesmos métodos de avaliação dos parâmetros cinéticos foram utilizados para o sistema alumina e PVB, visto que existe um deslocamento da curva termogravimétrica, conforme mostrado na Figura 5.30.

Os valores dos parâmetros cinéticos para as análises das amostras do pó de alumina com o PVB estão mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica determinados a partir de resultados termogravimétricos com a técnica de Coats e Redfern e de Ozawa para o PVB com alumina.

<i>Coats & Redfern</i>			<i>Ozawa</i>	
<i>Taxa (°C.min⁻¹)</i>	<i>E_a(J.kmol⁻¹)</i>	<i>k_o(s⁻¹)</i>	<i>Conversão</i>	<i>E_a(J.kmol⁻¹)</i>
5	6,06 x 10 ⁷	76,14	0,10	0,7 x 10 ⁸
10	8,63 x 10 ⁷	17305	0,20	0,9 x 10 ⁸
20	9,65 x 10 ⁷	147342	0,30	1,0 x 10 ⁸
			0,40	1,1 x 10 ⁸
			0,50	1,2 x 10 ⁸
			0,60	1,3 x 10 ⁸
			0,70	1,6 x 10 ⁸
			0,80	2,0 x 10 ⁸
			0,90	1,9 x 10 ⁸

Observa-se na Tabela 5.10 que existe a redução do valor dos parâmetros cinéticos de degradação do polímero. Masia et al. (1989) citam o efeito catalítico de cerâmicas óxidas na degradação do PVB que poderia ser responsável por este comportamento.

Nota-se, porém que este efeito catalítico poderia também ser originado na etapa de moldagem. O cisalhamento sofrido pelo polímero nas regiões entre as partículas poderia

causar o aparecimento de pontos frágeis na cadeia alterando a energia de ativação da degradação.

A Figura 5.31 mostra a simulação das curvas com os parâmetros obtido pelo método de Coats e Redfern para o caso do PVB presente na mistura com alumina.

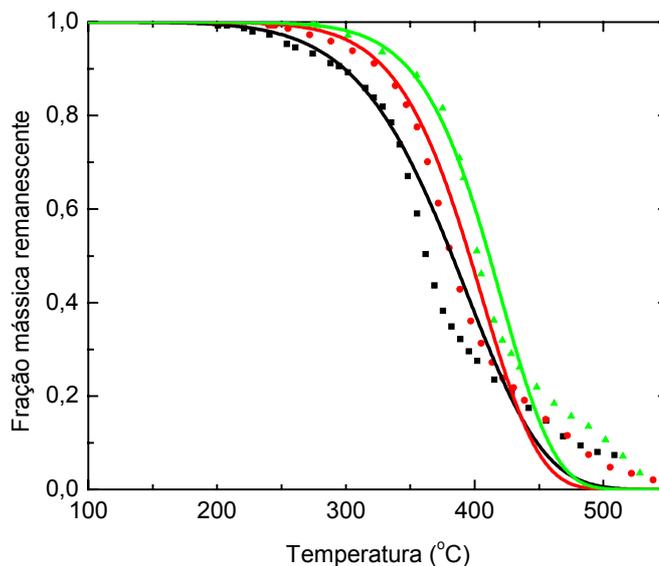


Figura 5.31 – Simulação da equação de Reich e Stivala com os parâmetros cinéticos obtidos através do método de Coats e Redfern da mistura alumina e PVB. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min⁻¹, ● 10°C.min⁻¹, ▲ 20°C.min⁻¹).

A simulação representa bem a curva experimental no começo da reação de degradação, surgindo um desvio a partir de 30% de polímero consumido. O efeito catalítico modifica o perfil da curva de degradação e o efeito não é considerado, o que resulta em um desvio maior do que nas curvas de degradação do PVB puro.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste da Equação (3.11) com o método de otimização de parâmetros de Levenberg-Marquadt estão na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos determinados pelo ajuste da Equação (3.11) para a degradação do PVB com alumina.

<i>Taxa</i> ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	E_a ($\text{J}.\text{kmol}^{-1}$)	k_o (s^{-1})
5	$6,84 \times 10^7$	$4,18 \times 10^2$
10	$6,00 \times 10^7$	$1,29 \times 10^2$
20	$9,42 \times 10^7$	$1,31 \times 10^5$

Os valores obtidos por este método também são reduzidos em relação aos valores para a degradação do PVB puro e são da mesma ordem de grandeza dos resultantes da equação de Coats e Redfern. Os valores não seguem a mesma tendência de aumento com a taxa, como os resultados apresentados anteriormente.

A simulação com os parâmetros ajustados da Tabela 5.11 está mostrada na Figura 5.32.

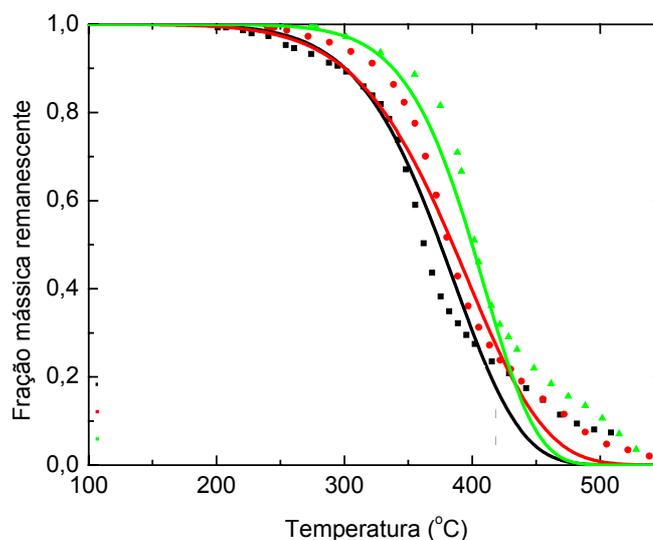


Figura 5.32 – Simulação da equação de Reich e Stivala para o PVB com alumina com os parâmetros cinéticos obtidos através do ajuste da Equação (3.11). As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, ● $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, ▲ $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

As curvas simuladas se cruzam, sem representar bem os pontos experimentais, devido aos valores não aumentarem com o aumento da taxa.

O método Lee e Beck resulta nos valores listados na Tabela 5.12 para a energia de ativação e fator pré-exponencial.

Tabela 5.12 – Parâmetros obtidos pelo método de Lee e Beck para a mistura de PVB com alumina.

<i>Taxa</i> ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	<i>E_a</i> ($\text{J}.\text{kmol}^{-1}$)	<i>k_o</i> (s^{-1})
5	$4,8 \times 10^7$	4,69
10	$10,4 \times 10^7$	2407,17
20	$9,0 \times 10^7$	38063,59

Os valores alcançados também mostram uma redução em relação aos valores determinados pelo mesmo método para o PVB puro.

A Figura 5.33 apresenta a simulação da equação de Reich e Stivala com os parâmetros obtidos pelo método de Lee e Beck para as curvas experimentais de degradação do PVB e alumina.

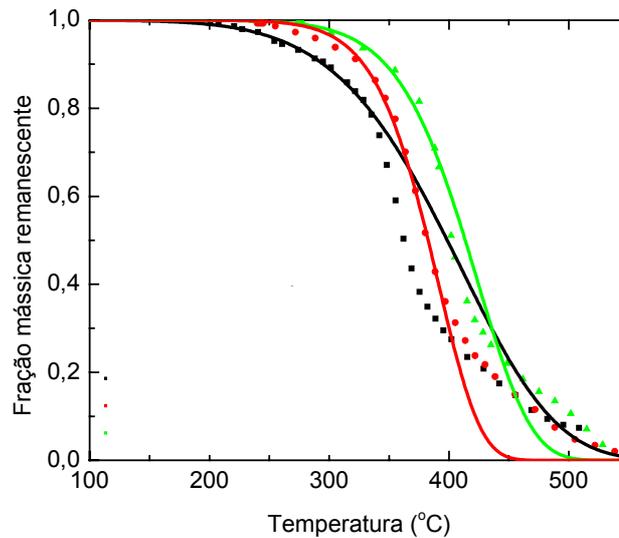


Figura 5.33 – Simulação das curvas experimentais de degradação da mistura PVB e alumina utilizando os parâmetros de Lee e Beck. As linhas são a previsão e os símbolos são as curvas experimentais (■ 5°C.min⁻¹, ● 10°C.min⁻¹, ▲ 20°C.min⁻¹).

A curva simulada de 5°C.min⁻¹ apresenta o maior desvio. Para as taxas de aquecimento de 10 e 20°C.min⁻¹ existe corroboração entre simulação e experimental até cerca de 60% de degradação de polímero.

A seguir é apresentada a Tabela 5.13 que indica os valores da soma dos quadrados dos erros entre as curvas experimentais e simuladas.

Tabela 5.13 – Valores da soma dos quadrados dos erros das curvas de degradação do PVB em presença de alumina.

<i>Método</i>	<i>Taxa (°C.min⁻¹)</i>	<i>Soma dos Quadrados do Erro</i>
Coats e Redfern	5	19,6752
	10	6,3504
	20	4,2384
Equação (3.11)	5	18,0356
	10	4,9392
	20	6,1810
Lee e Beck	5	42,6296
	10	475,2216
	20	4,4150

A curva utilizando os parâmetros obtidos pelo ajuste da Equação (3.11) mostra os melhores resultados para a taxa de 5°C.min⁻¹. Estes parâmetros cinéticos serão utilizados na solução do modelo para previsão da taxa crítica de aquecimento para remoção do PVB.

Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos variam de acordo com o método de determinação utilizado. Em geral, um efeito de compensação (Lombardo e Bell, 1991) é reconhecido, com o qual valores altos de fator pré-exponencial estão associados com valores altos de energia de ativação.

Apesar dos diferentes mecanismos cinéticos envolvidos na degradação dos polímeros, os métodos utilizados permitem a obtenção de parâmetros cinéticos que podem ser aplicados com razoável representação das curvas de degradação do polímero. A falta de um conjunto ótimo de constantes cinéticas é compreensível. Apesar das curvas termogravimétricas disponíveis, as vias cinéticas completas em termos de quebra de ligação e produtos intermediários não são totalmente desvendadas, e são desconsideradas nos modelos. Em vista desta complexidade, as vias de formação de cada produto não foram analisadas separadamente e o conjunto de valores obtidos para os parâmetros cinéticos deve ser visto como valores aparentes. Esta limitação não impede a boa representação da taxa de degradação macroscópica do polímero.

Liau e Viswanath (1998) determinaram a ordem da reação de degradação térmica do PVB de primeira ordem, por meio de um sistema de análises termogravimétricas e de infravermelho. De acordo com Nair e White (1996), os valores $1,27 \times 10^8 \text{ J.kmol}^{-1}$ e $6,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ foram determinados para a energia de ativação e fator pré-exponencial. O valor de E_a obtido neste trabalho é similar, mas k_o tem um valor muito distante ao do citado na literatura.

5.4.2 Análises termogravimétricas para verificação da influência da resistência à transferência de massa

Os resultados de extração do PVB por meio das análises termogravimétricas para amostras de diferentes espessuras estão mostrados na Figura 5.34 (a-e).

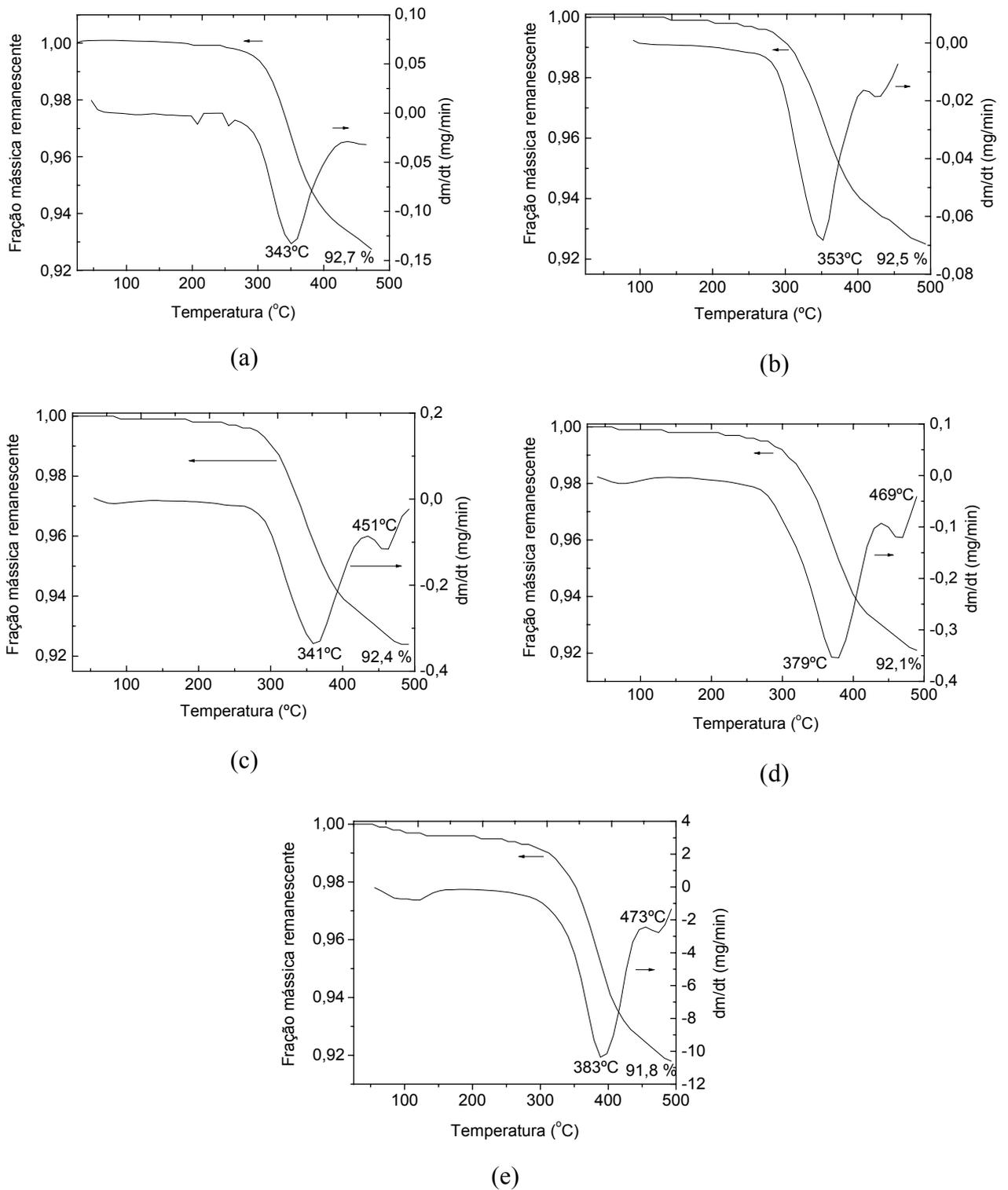
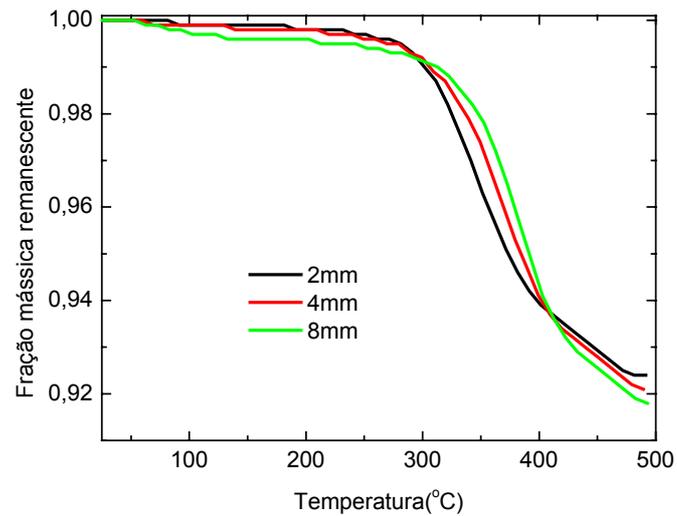
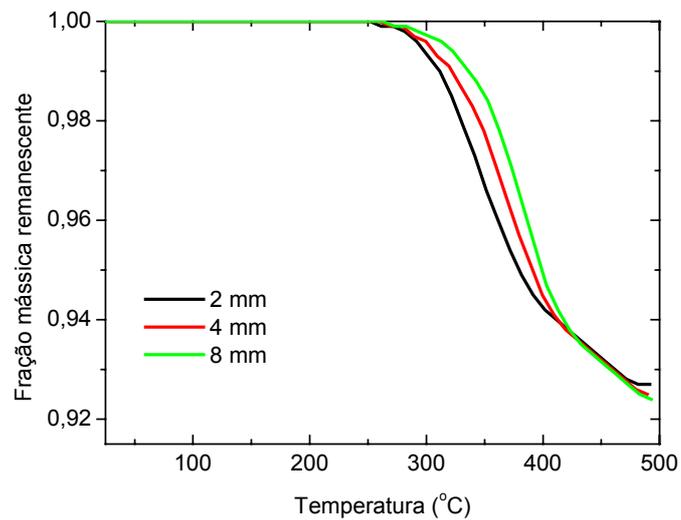


Figura 5.34 – Análises termogravimétricas de discos de diferentes espessuras: (a) 0,5; (b) 1; (c) 2; (d) 4; (e) 8 mm.

As temperaturas nas quais a taxa de degradação é máxima aumentam com a espessura dos discos. Uma melhor comparação é realizada quando se comparam as curvas para as amostras de 2, 4 e 8 mm, experimentos realizados a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme a Figura 5.35 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 5.35 – Comportamento das curvas de análise termogravimétrica para as amostras de 2, 4 e 8 mm, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (a) experimental e (b) experimental corrigida.

A perda de massa a baixa temperatura sugere a presença de AE e PEG residuais que são removidos antes da degradação do PVB. Nota-se na Figura 5.35(a) que o percentual perdido no início da curva aumenta com a espessura da peça. A partir de 300°C começa a degradação do PVB e nota-se com mais clareza a influência da espessura da peça.

A Figura 5.35(b) apresenta as curvas termogravimétricas quando a fração remanescente de PEG e AE das amostras é descontada do valor inicial indicado no experimento. Observa-se, desta forma, uma melhor coerência dos resultados.

A diferença entre as curvas indica a presença da resistência à remoção do produto de degradação.

Isto leva à necessidade da consideração da resistência ao transporte do produto de degradação na amostra no modelo de extração térmica do ligante.

5.4.3 Modelo de extração térmica do PVB

A falta de informações sobre os parâmetros necessários para a solução do modelo consiste na maior dificuldade na aplicação de um modelo para degradação. Apenas alguns dados estão publicados na literatura. Isto leva à aplicação de metodologias teóricas para o cálculo de alguns parâmetros, e o uso de correlações.

Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial utilizados na simulação do modelo proposto são os obtidos pelo ajuste da Equação (3.11), para o sistema PVB com alumina: $6,84 \times 10^7 \text{ J.kmol}^{-1}$ e $4,18 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$.

5.4.3.1 Desenvolvimento da porosidade

A Equação (5.31), a seguir, é utilizada para o cálculo da fração de vazios para uma amostra com carga cerâmica de 55% em volume. Esta equação é resultante da consideração de porosidade distribuída ($X=1$) e da fração inicial dos poros ser igual a 0,31, conforme visto na seção 5.3, devido à remoção do PEG e AE.

$$V_v = 0,15(1 - h) + 0,31 \quad (5.31)$$

5.4.3.2 Cálculo da difusividade do butanal no PVB

A teoria de Duda et al. (1982) necessita de vários parâmetros que serão calculados a seguir.

5.4.3.2.1 Determinação dos parâmetros do butanal

Os valores de difusão de butanal apresentados na Equação (3.23) utilizados são de $6,92 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $38,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente, de acordo com a média encontrada na literatura para outros sistemas de polímero e monômero (Duda et al., 1982).

Os valores de V_g , V and $V(0)$ são determinados através do método de contribuição de grupos (Van Krevelen, 1972).

O primeiro passo é determinar o volume de van der Waals, V_W . O butanal apresenta a seguinte fórmula: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, e com isso a Tabela 5.14 pode ser montada para o cálculo de V_W .

Tabela 5.14 – Cálculo do Volume de van der Waals para o butanal.

Grupo	Volume de van de Waals ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
CH₃	13,67
CH₂	10,23 (2x)
CHO	15,14
Total	49,27

Os valores dos volumes específicos na temperatura 0 K e na temperatura de transição vítrea são calculados através das Equações (5.32) e (5.33), segundo Bondi (1968) e van Krevelen (1972), respectivamente:

$$\frac{V(0)}{V_w} = 1,3 \quad (5.32)$$

$$\frac{V_g}{V_w} = 1,55 \quad (5.33)$$

Com isso, tem-se para o butanal:

$$\begin{aligned} V(0) &= 0,89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ V_g &= 1,06 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

O butanal é líquido na temperatura ambiente e considera-se que apresenta $T_g < 298\text{K}$. Segundo Askadskii (1996), para estes casos considera-se o coeficiente de expansão térmico linear $\alpha_L = 6,8 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Desta forma, a equação da variação do volume específico com a temperatura para o butanal fica conforme a Equação (5.34), considerando o dado de que a 290 K a densidade é igual a $0,816 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (NIST, 2004):

$$\frac{V_B}{1,225 \times 10^{-3}} = 1 + 20,4 \times 10^{-4} (T - 290) \quad (5.34)$$

A Equação (5.34) é utilizada para o cálculo do volume específico do butanal com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico.

A aplicação da Equação (5.34) com o valor de V_g determinado acima leva ao valor de 223 K para a temperatura de transição vítrea do butanal.

A curva de viscosidade do butanal revela os valores dos parâmetros c_1 e c_2 . O comportamento da viscosidade pelo tempo é obtido por meio de relações empíricas (Bird et al., 1960), segundo a Equação (5.35):

$$\mu = \frac{\tilde{N}h_p}{\tilde{V}} e^{3.8 \frac{T_b}{T}} \quad (5.35)$$

onde \tilde{N} é o número de Avogadro, h_p a constante de Planck, \tilde{V} o volume específico, em $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, e T_b a temperatura de ebulição, em K.

A Equação (5.35) resulta na curva de viscosidade com a temperatura da Figura 5.36.

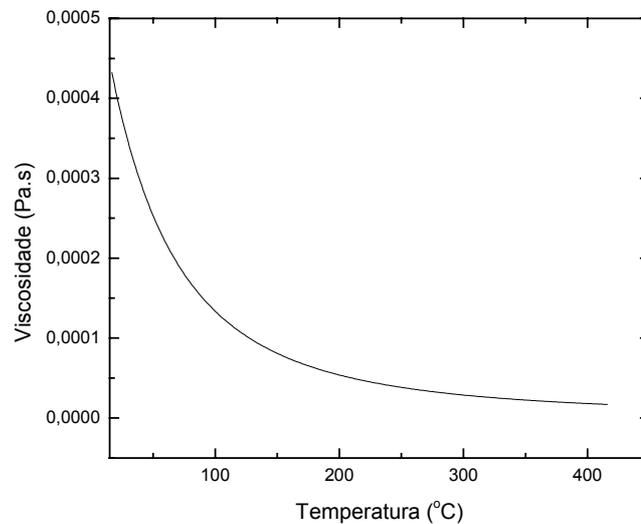


Figura 5.36 – Curva empírica da variação da viscosidade com a temperatura para o butanal.

Pela curva da Figura 5.36, a relação da Equação (5.36) (Barlow et al., 1966) pode ser utilizada para encontrar os parâmetros WLF:

$$\ln \mu = A_B + \frac{B_B}{T - T_o} \quad (5.36)$$

Os valores obtidos a partir do ajuste da Equação (5.36) com a curva de viscosidade da Figura 5.36 são os seguintes:

$$A_B = -11,0$$

$$B_B = 1614,8 \text{ K}$$

$$T_o = 3,0 \text{ K}$$

Os parâmetros acima e as Equações (5.37), (5.38) e (5.39) permitem o cálculo dos parâmetros WLF:

$$c_1 c_2 = \frac{B_B}{2,303} \quad (5.37)$$

$$T_o = T_g - c_2 \quad (5.38)$$

$$\log_{10} \mu_g - c_1 = \frac{A_B}{2,303} \quad (5.39)$$

E assim, os seguintes valores de c_1 e c_2 são obtidos para o butanal:

$$(c_1) = 3,18$$

$$(c_2) = 220 \text{ K}$$

que pelas Equações (3.42) e (3.44) levam aos seguintes valores das constantes:

$$K_{1B} / \omega = 5,52 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$K_{2B} = 220 \text{ K}$$

Os parâmetros referentes ao PVB são calculados a seguir.

5.4.3.2.2 Determinação dos parâmetros do PVB

Os parâmetros WLF do PVB publicados por Juang et al. (2002) são utilizados no modelo:

$$(c_1) = 12,95$$

$$(c_2) = 45,04 \text{ K}$$

Outra caracterização importante do PVB consiste no resultado do ensaio de calorimetria diferencial por varredura, que é mostrado na Figura 5.37.

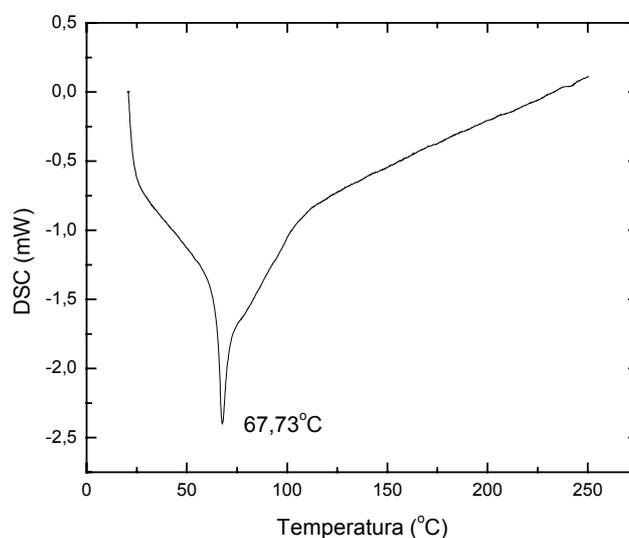


Figura 5.37 – Curva de calorimetria diferencial de varredura a taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o PVB.

O pico endotérmico a $67,73^{\circ}\text{C}$ (341 K) indica a temperatura de transição vítrea do PVB. O parâmetro é importante no cálculo posterior de difusividade do butanal no PVB.

Da mesma forma que para o butanal, o método de contribuição de grupos é aplicado para obtenção dos volumes específicos do PVB. Primeiro determina-se o volume de van der Waals, conforme mostrado na Tabela 5.15. O PVB utilizado apresenta 12% de povinilacetato, considerado no cálculo, junto da informação de que o polímero apresenta peso molecular médio de $65000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Solutia Inc, 1999).

Tabela 5.15 – Cálculo do volume de van der Waals para o PVB.

<i>PVB</i>		<i>PVAc</i>	
<i>Grupo</i>	V_w ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	<i>Grupo</i>	V_w ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
-CH ₂ -	10,23 (4x)	-CH ₂ -	10,23 (1x)
-CH-	6,78 (3x)	-CH-	6,78 (1x)
-O-	3,7 (2x)	-O-	3,7 (1x)
-CH ₃	13,67 (1x)	-CH ₃	13,67 (1x)
		-CO-	11,7 (1x)
Total parcial	44458 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)		4193 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Total	48651 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)		

Os volumes a 0 K e na temperatura de transição vítrea podem agora ser calculados pelas Equações (5.32) e (5.33):

$$V(0) = 0,97 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$V_g = 1,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Os valores dos parâmetros de volume livre para o PVB aplicando-se as Equações (3.26) e (3.28) tornam-se:

$$K_{1P} / \omega = 7,22 \times 10^{-7}$$

$$K_{2P} = 45,04 \text{ K}$$

O coeficiente de expansão térmico linear do PVB é de $1 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, conforme Kaplan (1998). A expansão volumétrica do PVB com a temperatura consiste na Equação (5.40), considerando a temperatura de transição vítrea e o respectivo volume nesta temperatura é:

$$\frac{V_P}{1,16 \times 10^{-3}} = 1 + 3 \times 10^{-6} (T - 341) \quad (5.40)$$

5.4.3.3 Parâmetros de interação

Os parâmetros de Hildebrand necessários para o cálculo da interação polímero-produto estão disponíveis em Brandrup (1998):

$$\delta_B = 18,4 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_P = 23,12 \text{ MPa}^{1/2}$$

Após o cálculo dos volumes específicos do sistema em questão é possível avaliar o valor de ξ , que é calculado a partir da Equação (3.31), levando ao valor de 0,46. O significado físico desta relação pode ser associado ao fato de que os processos micromoleculares controladores da viscosidade e difusão nos polímeros envolvem o movimento rotacional da molécula polimérica (Tabor, 1988) e assim o volume aproximado de dois segmentos moleculares estão envolvidos na formação de um vazio.

A Tabela 5.16 lista os valores obtidos necessários para a execução do modelo proposto.

Tabela 5.16 – Parâmetros obtidos para o sistema PVB/butanal.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Referência</i>
$(c_1)_B$	3	Bird(1960)/Barlow (1966)
$(c_2)_B$	220 K	Bird(1960)/Barlow (1966)
$(c_1)_P$	12,95	Juang et al. (2002)
$(c_2)_P$	45,04 K	Juang et al. (2002)
δ_B	18,4 MPa ^{1/2}	Brandrup (1998)
δ_P	23,12 MPa ^{1/2}	Brandrup (1998)
T_{gB}	220 K	Bondi(1968)/Barlow (1966)
T_{gP}	341 K	Obtido experimentalmente
$V_B(0)$	0,89 x 10 ⁻³ m ³ .kg ⁻¹	Bondi (1968)
$V_P(0)$	0,97 x 10 ⁻³ m ³ .kg ⁻¹	Bondi (1968)
V_{gB}	1,06 x 10 ⁻³ m ³ .kg ⁻¹	Van Krevelen (1972)
V_{gP}	1,16 x 10 ⁻³ m ³ .kg ⁻¹	Van Krevelen (1972)
α_B	20,4 x 10 ⁻⁴ K ⁻¹	Askadskii (1998)
α_P	3 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	Kaplan (1998)
D_0	6,92 x 10 ⁻⁴ m ² .s ⁻¹	Evans et al. (1991)
E_0	38370 J.mol ⁻¹	Evans et al. (1991)
ξ	0,46	Vrentas e Duda (1986)

5.4.3.4 Cálculo da pressão de saturação do butanal

A Equação (3.34) fornece a variação da pressão de saturação do butanal com a temperatura, como mostra a Figura 5.38:

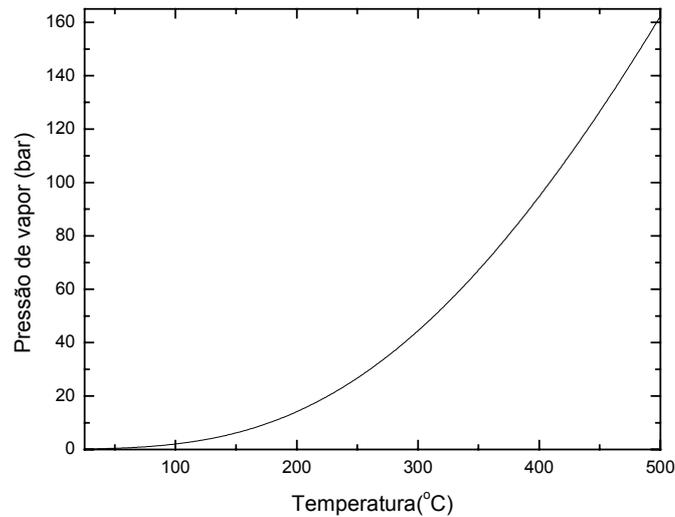


Figura 5.38 – Pressão de saturação do butanal em função da temperatura.

O comportamento da pressão de saturação do butanal com a temperatura mostra a necessidade do controle de geração do produto de degradação, o butanal, já que apresenta alta pressão de saturação nas temperaturas de remoção do PVB, podendo acarretar defeitos na peça.

5.4.3.5 Algoritmo de solução das equações do modelo

A partir deste momento, todos os parâmetros necessários para a resolução das equações que compõem o modelo de remoção de ligante são conhecidos. A Figura 5.39 mostra um esquema da seqüência de solução das equações acopladas.

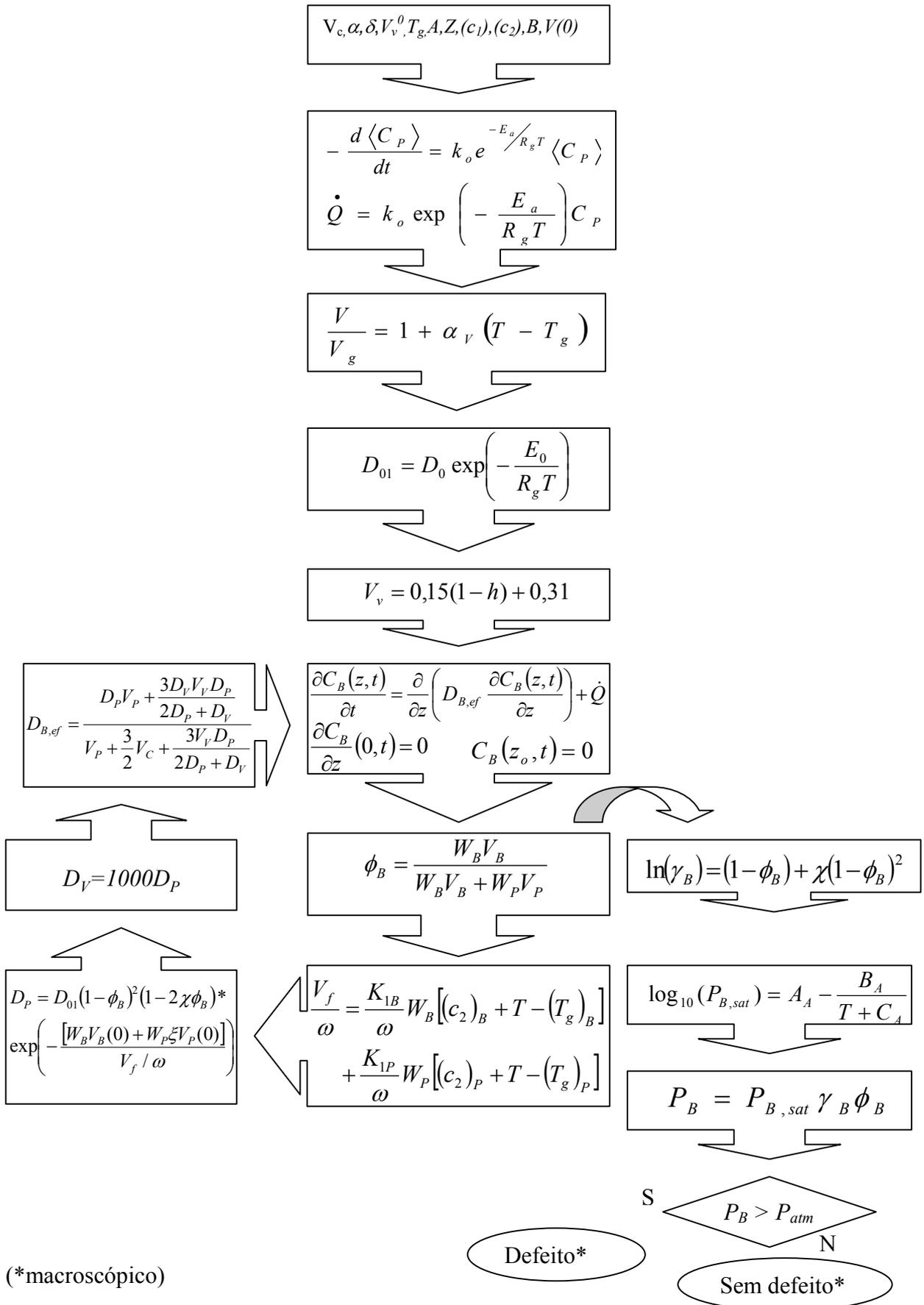


Figura 5.39 – Algoritmo de solução do modelo.

5.4.3.6 Método numérico utilizado para solução das equações

A equação de difusão é não linear devido à dependência da difusividade com a concentração e a presença de um termo fonte, definido pela taxa de geração de butanal. Isto implica na necessidade da aplicação de um método numérico para solução do conjunto de equações. O método de volumes finitos foi utilizado.

Os detalhes da discretização da equação diferencial parcial utilizada na simulação encontram-se no Apêndice C. Utilizou-se uma malha uniforme com volumes fictícios nas fronteiras para aplicação das condições de contorno (Maliska, 2004). Um estudo de convergência de malha mostrou que 300 volumes de controle ao longo da coordenada z são suficientes para uma solução adequada. Utilizou-se uma discretização implícita no tempo. O intervalo de tempo utilizado foi tal que a variação de temperatura, para uma determinada taxa de aquecimento, foi fixada em 1 K.

O desenvolvimento do método numérico foi realizado pela adaptação de uma rotina programada em Fortran 90 (Shaw, 1994), incluída no Apêndice D.

5.4.3.7 Comparação das previsões do modelo com a curva termogravimétrica

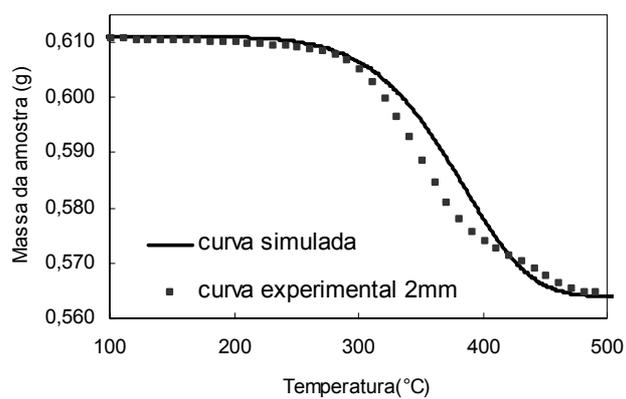
A aplicação do modelo permite a previsão da curva de perda de massa em função da temperatura e tempo, para taxas de aquecimento lineares.

Com a finalidade de avaliar o modelo, amostras de diferentes espessuras em forma de disco foram submetidas à análise termogravimétrica. A Tabela 5.17 lista as características das amostras utilizadas.

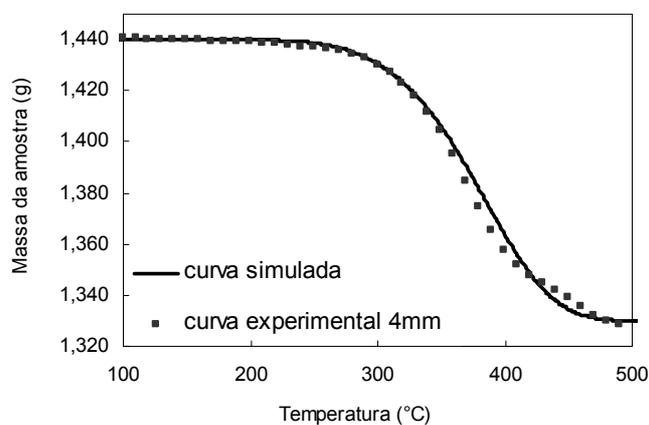
Tabela 5.17 – Características das amostras em forma de disco submetidas à análise termogravimétrica.

<i>Amostra</i>	<i>Massas iniciais, g</i>		<i>Espessura</i>	<i>Volume</i>	<i>Área</i>	<i>Diâmetro</i>
	Total	PVB	cm	cm³	cm²	cm
1	0,61	0,0374	0,2	0,23	1,14	1,20
2	1,45	0,0886	0,4	0,54	1,35	1,31
3	2,54	0,1552	0,8	0,95	1,18	1,23

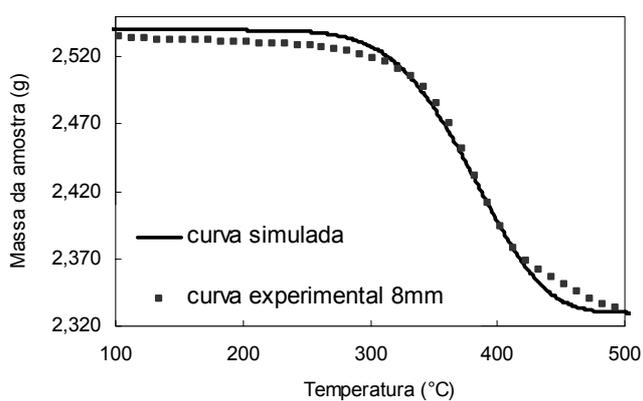
A Figura 5.40 mostra os resultados das simulações para as curvas termogravimétricas obtidas experimentalmente na taxa de 5°C.min⁻¹.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.40 – Curvas termogravimétricas simuladas geradas pelo modelo para as amostras de (a) 2, (b) 4 e (c) 8 mm na taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas simuladas apresentam boa concordância com as medições. O modelo apresentou-se capaz da previsão da curva termogravimétrica de remoção do polímero. As constantes cinéticas de degradação obtidas para a taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foram aplicadas para a simulação das curvas por apresentarem menor erro. As amostras de 2, 4 e 8 mm foram submetidas a esta taxa, e as curvas simuladas e experimentais ficam próximas. Observa-se um desvio maior na etapa final de remoção devido provavelmente a uma mudança de mecanismo cinético ou difusivo de extração do polímero. Os resultados experimentais obtidos não permitem elucidar com maior precisão a razão desta variação.

A Figura 5.41 mostra a simulação do experimento realizado a taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para a amostra de 1 mm de espessura, utilizando os parâmetros cinéticos obtidos para $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

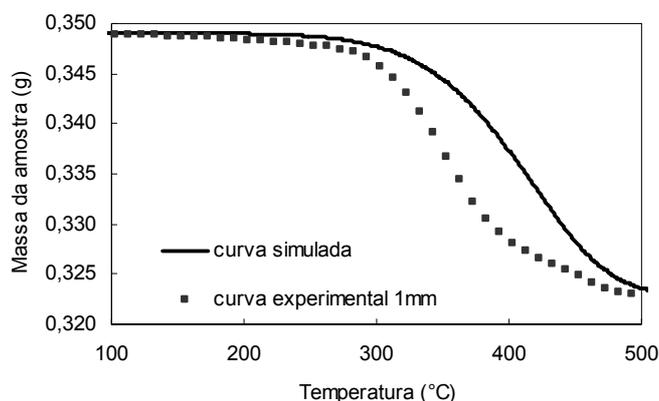


Figura 5.41 – Curva termogravimétrica simulada para a curva experimental a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para a amostra de 1 mm.

A curva simulada para a amostra de 1 mm mostra um desvio, devido ao erro incorporado pela aplicação das constantes cinéticas obtidas para outra taxa de aquecimento. A dependência das constantes cinéticas com a taxa de degradação não é levada em conta no modelo aplicado.

Os próximos resultados apresentados serão sempre obtidos com as constantes cinéticas obtidas para a taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.4.3.8 Perfil de concentração, pressão do butanal, efeito da espessura, carga sólida e difusividade na taxa de aquecimento máxima

A solução da equação diferencial gera o perfil de concentração de butanal no interior da peça como está mostrado na Figura 5.42 para peças com espessuras variando de 1 mm a 8 mm em diferentes taxas de degradação:

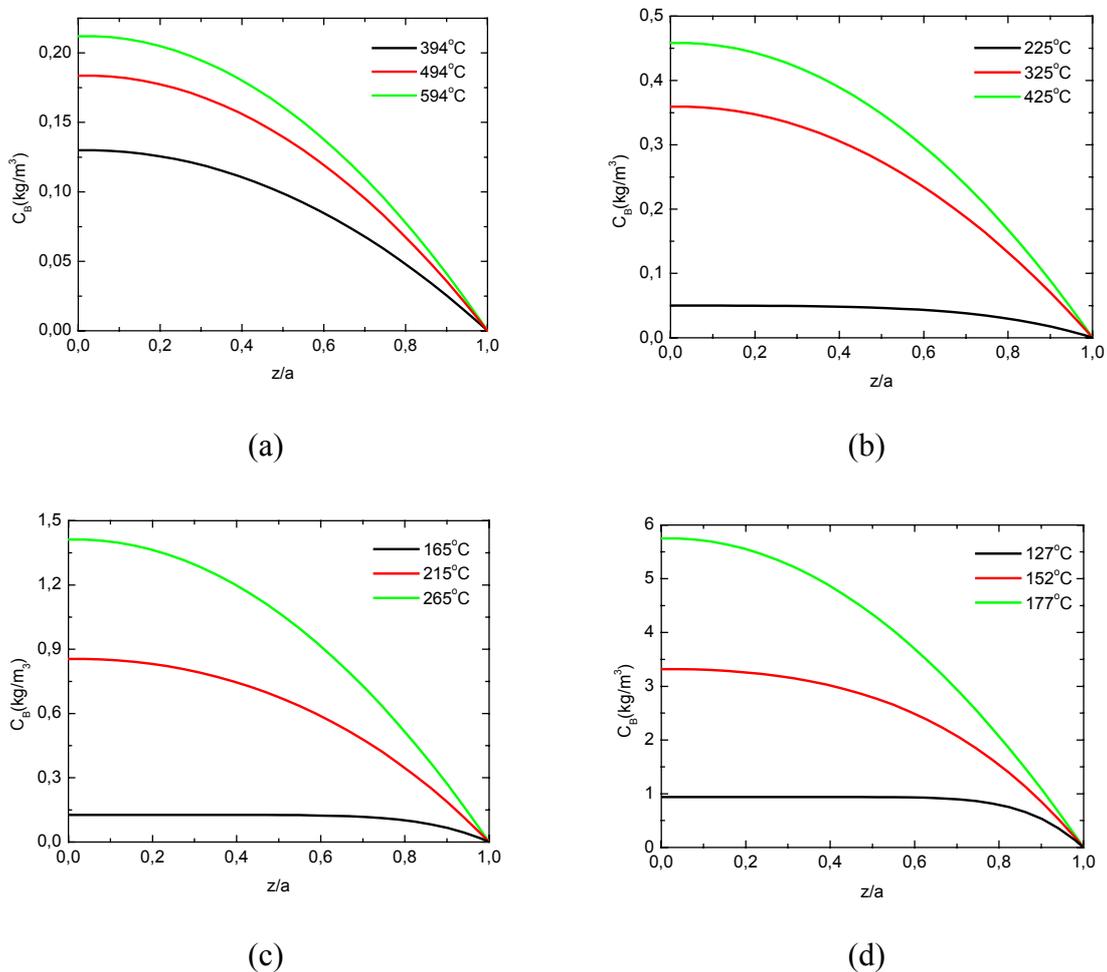


Figura 5.42 – Perfil da concentração de butanal no interior da peça de (a) 1 mm com $871^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) 2 mm com $68^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) 4 mm com $2,7^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e (d) 8 mm com $0,048^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 5.42 mostra, como o esperado, que a concentração mais alta está no centro da amostra, e este é o ponto que deve ser avaliado na determinação da taxa de aquecimento máxima a ser aplicada durante a extração térmica do ligante sem causar defeitos aparentes na peça. As taxas utilizadas na geração das curvas mostradas na Figura 5.42 são as críticas para cada espessura.

Para a obtenção das taxas críticas de formação de defeito o programa é rodado para valores crescentes de taxa de aquecimento até que a presença de defeito seja detectada ($P_{z=0} > P_{atm}$).

A máxima temperatura mostrada nas Figura 5.42(a) a (d) é aquela na qual atinge-se a pressão crítica para a taxa de aquecimento máxima calculada. Observa-se que a concentração máxima para cada amostra é diferente. Para amostras de menor espessura, degradadas em taxas de aquecimento mais elevadas, a concentração baixa já provoca a formação de defeito. Isto devido ao efeito cruzado de temperatura, pressão de saturação e difusividade, como discutido adiante. A dependência da pressão de saturação com a temperatura faz com que a pequena concentração de butanal seja suficiente para atingir a pressão crítica. Para amostras mais espessas, a temperatura mais baixa de formação de defeito necessita uma concentração mais elevada para atingir a pressão crítica, haja vista a baixa pressão de saturação em baixa temperatura.

A Figura 5.43 indica a evolução da pressão de vapor de butanal no centro das amostras e a curva de degradação do polímero sob diferentes taxas de aquecimento.

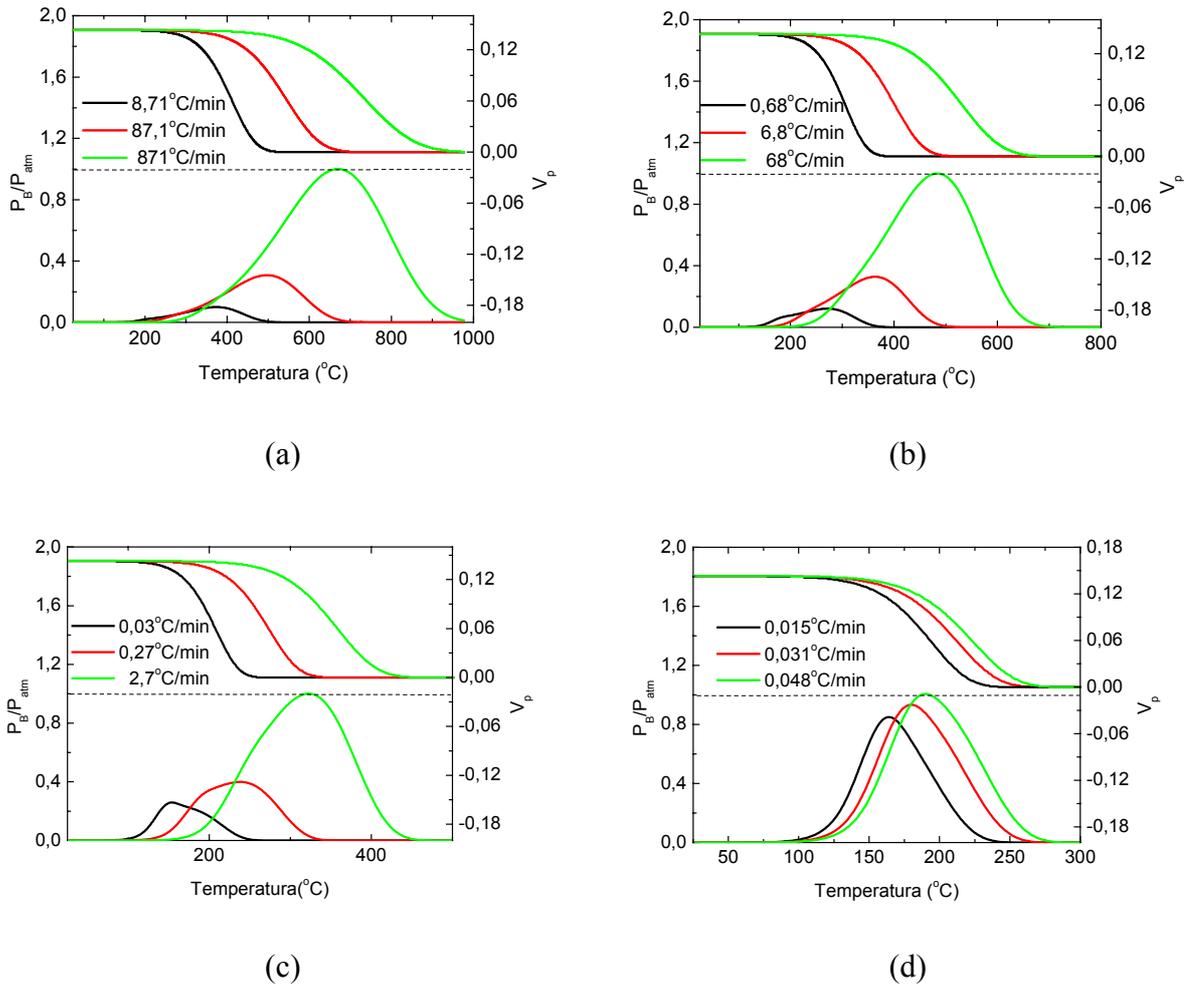


Figura 5.43 – Evolução da pressão de vapor de butanal no centro das amostras de (a) 1, (b) 2, (c) 4 e (d) 8 mm de espessura e a curva de degradação do polímero.

A Figura 5.43 indica a pressão máxima que o butanal pode atingir no interior da amostra em equilíbrio com o líquido, considerada neste trabalho a pressão atmosférica. De acordo com este critério de formação de defeito a taxa de aquecimento utilizada neste caso está no limite seguro para que a peça não apresente defeitos macroscópicos, causados pela remoção de ligantes.

À medida que a taxa aumenta, a pressão no centro da amostra aumenta e o máximo ocorre progressivamente a temperaturas mais elevadas.

Na amostra de 1 mm de espessura como indica a curva (a), para uma taxa de 871 $^{\circ}C.min^{-1}$, que é a máxima aceitável, de acordo com o critério adotado, a pressão máxima ocorre por volta de 670 $^{\circ}C$. Observa-se também, novamente, que a máxima taxa

de remoção nesta condição ocorre em temperaturas acima de 670°C. A pressão máxima é atingida quando a curva de degradação registra 70% de polímero remanescente, aproximadamente. Um comportamento semelhante é observado para as outras taxas e outras espessuras, a pressão máxima sempre ocorre antes do ponto de inflexão da curva de remoção do polímero.

A Figura 5.44 mostra a P_B/P_{atm} no centro de amostras de diferentes espessuras para uma mesma taxa de aquecimento, no caso a taxa máxima determinada para a amostra de 4 mm.

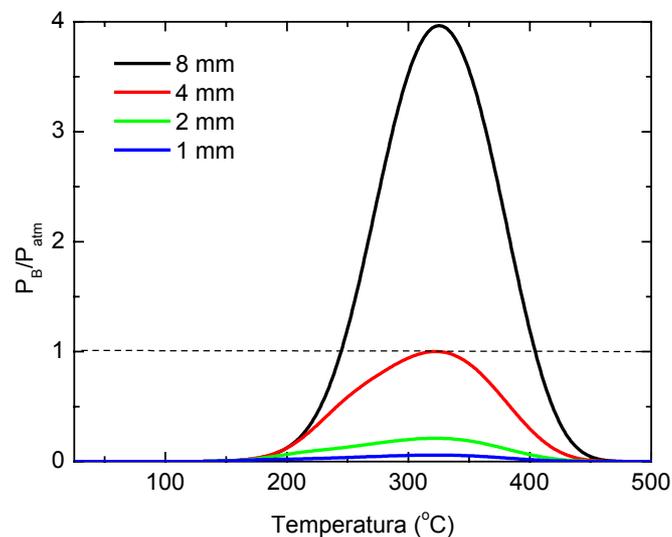


Figura 5.44 – Influência da espessura na evolução da razão P_B/P_{atm} para uma taxa de aquecimento de $2,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A taxa máxima para cada uma das espessuras está na Tabela 5.18, que mostra também o tempo necessário para a retirada de 50% do ligante, para a taxa máxima determinada (a seguir estes dados serão apresentados graficamente).

Tabela 5.18 – Taxa máxima determinada para cada espessura e tempo de extração.

<i>Espessura (mm)</i>	<i>Taxa máxima (°C.min⁻¹)</i>	<i>Tempo para retirada de 50%</i>	<i>Temperatura de máxima taxa de degradação (°C)</i>	<i>Temperatura crítica de formação de defeito (°C)</i>	<i>ΔT (°C)</i>
2	68	7,59 min	542	484	56
4	2,7	128,5 min	373	321	52
8	0,048	75 h	226	191	35

Uma alternativa para a representação de dados termogravimétricos de perda de massa é fazer um gráfico da primeira derivada das curvas. Com esta representação dos dados, as regiões com maior perda de massa aparecem como picos e correspondem ao seu ponto de inflexão da curva de variação de massa com a temperatura.

A Figura 5.45 indica as temperaturas nas quais a taxa de remoção mássica é máxima, para as taxas críticas das amostras de diferentes espessuras.

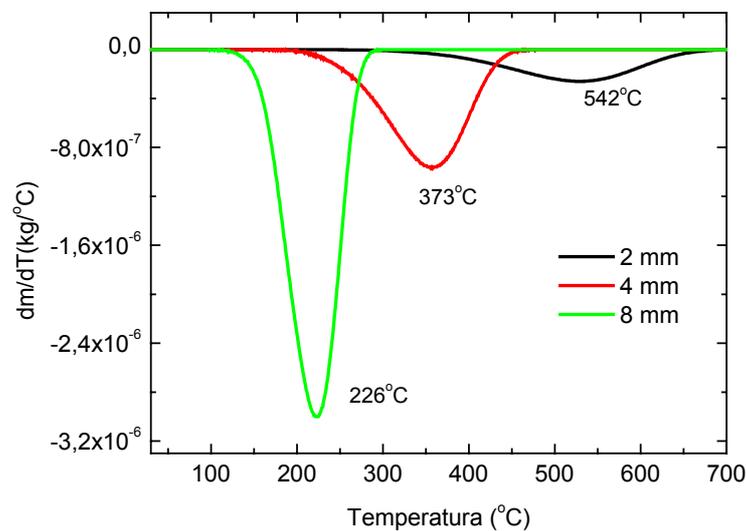


Figura 5.45 – Variação da taxa de remoção mássica com o aumento da temperatura para as taxas máximas determinadas para as amostras de 2, 4 e 8 mm de espessura.

Deve-se lembrar que as curvas resultantes no gráfico são para diferentes taxas de aquecimento, que são as taxas críticas para cada uma das espessuras, definidas anteriormente, o que contribui para a diferença entre as temperaturas de taxa máxima. É interessante comparar estas temperaturas com as temperaturas de pressão de butanal máxima. A Figura 5.46 indica as temperaturas nas quais a relação P_B/P_{atm} são máximas, para o centro das amostras.

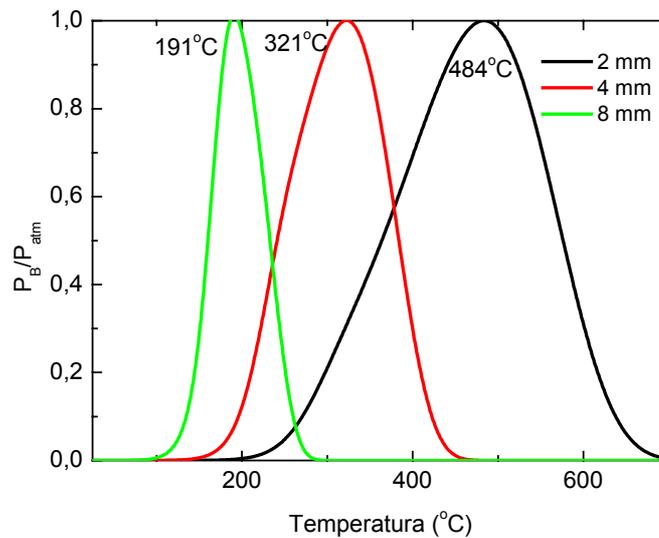


Figura 5.46 – Evolução da P_B/P_{atm} com a temperatura para as taxas máximas determinadas para o centro das amostras.

Nota-se pelas Figura 5.45 e Figura 5.46 que a temperatura de formação de defeito, $P_{atm} = 1$, não coincide com a temperatura de taxa de remoção mássica máxima. A pressão máxima ocorre antes do ponto de inflexão das curvas de degradação. O máximo ocorre quando a geração de produto é relativamente baixa, mas a difusividade também é baixa, levando a alta resistência ao fluxo difusivo.

Existe um balanço entre a geração, o acúmulo e a difusão do butanal, conforme indica o esquema da Figura 5.47:

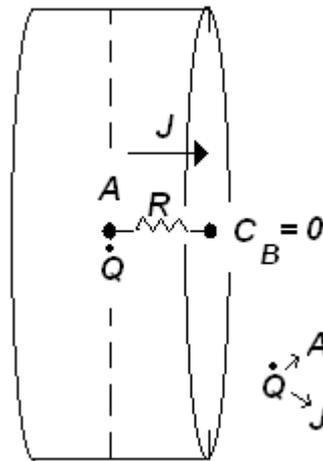


Figura 5.47 – Esquema do balanço entre geração (\dot{Q}), acúmulo (A) e fluxo difusivo (J) do butanal no interior da amostra.

Quando a difusão é baixa, porque a resistência é alta, existe um acúmulo maior. A resistência depende da difusividade e da distância. Quanto menor a difusividade ou maior a distância, maior será a resistência.

Para amostras espessas, ou em temperatura baixa, a geração é baixa. Porém, a difusividade é também baixa e domina (controla) o processo fazendo com que o acúmulo seja alto. Assim, a taxa limitante é aquela que não formará bolhas nas temperaturas baixas.

Para as amostras finas, com pequena resistência à difusão, a geração precisa atingir um valor alto, em alta temperatura, para que venha se formar uma bolha. Portanto, a taxa limitante é aquela que não formará bolha em alta temperatura.

À medida que a temperatura aumenta, cresce também a concentração do butanal na fase líquida. Ao mesmo tempo, cresce a pressão de saturação do butanal puro. A pressão de vapor do butanal que estaria em equilíbrio com a concentração de butanal na fase líquida, como calculado pela Equação (3.50), cresce como consequência destes dois fatores. No entanto, a pressão de saturação e a concentração crescem em taxas

diferentes. Haverá, portanto, um valor de temperatura no qual a combinação da pressão de saturação e concentração dará um valor crítico de P_B , ou seja, aquela na qual $P_B = P_{atm}$. A Figura 5.48 mostra a variação da pressão de equilíbrio líquido-vapor de butanal, a concentração de butanal líquido e a pressão de saturação em função da temperatura durante a degradação em uma amostra de 1 mm de espessura degradada na taxa de aquecimento crítica. Observa-se a combinação de concentração elevada e pressão elevada necessária para formar a condição crítica.

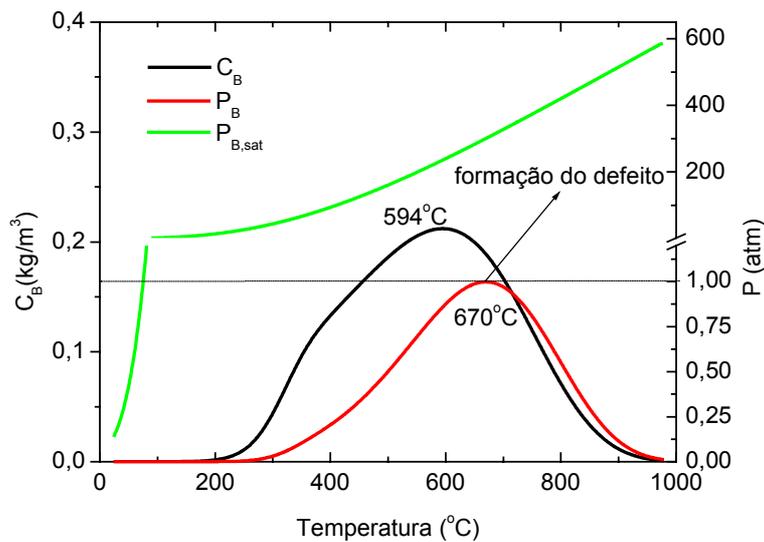


Figura 5.48 – Evolução da pressão de saturação ($P_{B,sat}$), pressão de vapor (P_B) e concentração do butanal (C_B) para o centro da amostra de 1 mm com a taxa de aquecimento máxima.

A propriedade do polímero que influencia a degradação térmica, a constante cinética da reação, define a temperatura de degradação a altas ou baixas temperaturas, que preferencialmente deve ocorrer a altas temperaturas, quando a difusão prevalece. Uma dependência baixa da difusividade com a temperatura seria favorável para que defeitos não ocorressem a baixas temperaturas.

O modelo difusivo prevê para amostras mais espessas tempos mais longos de remoção de ligante. Isto devido ao fato de que o produto de degradação pode ser removido rapidamente quando a amostra é fina, mas acumulará no interior da amostra quando a

espessura é maior. Isto é mostrado na Figura 5.44, que indica pressões mais elevadas para amostras mais espessas. O máximo de P_B/P_{atm} ocorre para aproximadamente a mesma temperatura para uma taxa de $2,67^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, contudo a magnitude da razão P_B/P_{atm} para 8 mm é aproximadamente quatro vezes maior do que para 4 mm.

Observa-se que nesta taxa, a amostra com 8 mm apresentaria a formação de defeito na temperatura de aproximadamente 245°C .

O fato de que o defeito surge antes da taxa máxima de remoção do polímero auxilia na definição do programa de tratamento térmico das peças moldadas por injeção. Os resultados sugerem que uma análise mais cuidadosa deve ser realizada antes de decidir taxas e patamares apenas com base em curvas termogravimétricas de degradação do polímero.

A seguir são feitas previsões de taxa crítica variando-se alguns dos parâmetros do modelo.

A Tabela 5.19 mostra a influência da carga sólida na taxa de aquecimento crítica de acordo com a espessura da peça.

Tabela 5.19 – Influência da carga sólida na taxa de aquecimento máxima de acordo com a espessura da peça.

<i>Espessura (mm)</i>	<i>V_c (% vol.)</i>		
	50	55	60
<i>Taxa de aquecimento crítica ($^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)</i>			
2	108	84	73
4	4,20	3,25	2,78
8	0,1475	0,098	0,078

Como esperado, o aumento na carga sólida leva à diminuição da taxa de aquecimento máxima que pode ser aplicada sem a formação de defeitos. O aumento da carga sólida define a porosidade formada durante a remoção, que se torna menor, dificultando a remoção do produto.

A Figura 5.49 mostra a mudança na taxa máxima para a valores de difusividade 1,2x maior e 1,2x menor que o valor estimado para o butanal em PVB.

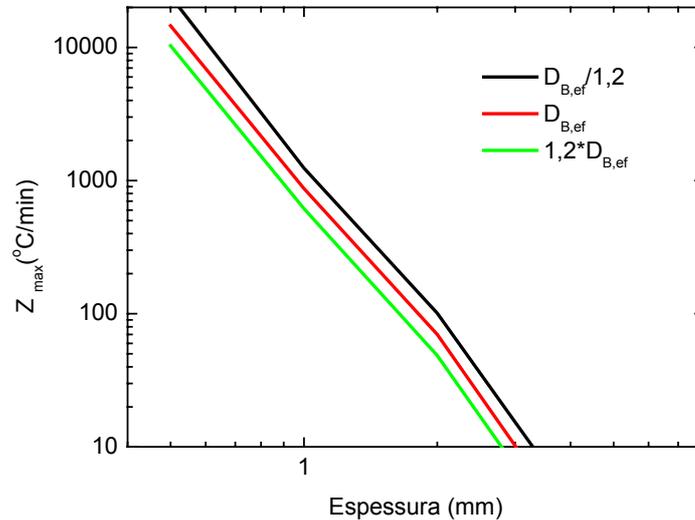


Figura 5.49 – Influência da difusividade efetiva na taxa de aquecimento máxima de acordo com a espessura da peça.

O valor da difusividade efetiva depende da porosidade formada, ou seja, volume de carga sólida presente na mistura e tortuosidade formada no meio poroso, e dos parâmetros da teoria do volume livre.

Os parâmetros que controlam a difusividade também influenciam na dependência da viscosidade com a temperatura; assim, a baixa dependência da viscosidade com a temperatura é sugerida como um pré-requisito na seleção do polímero por razões da pirólise e moldagem.

A Figura 5.50 ilustra a variação da difusividade com a concentração no interior da amostra para diferentes valores de temperatura.

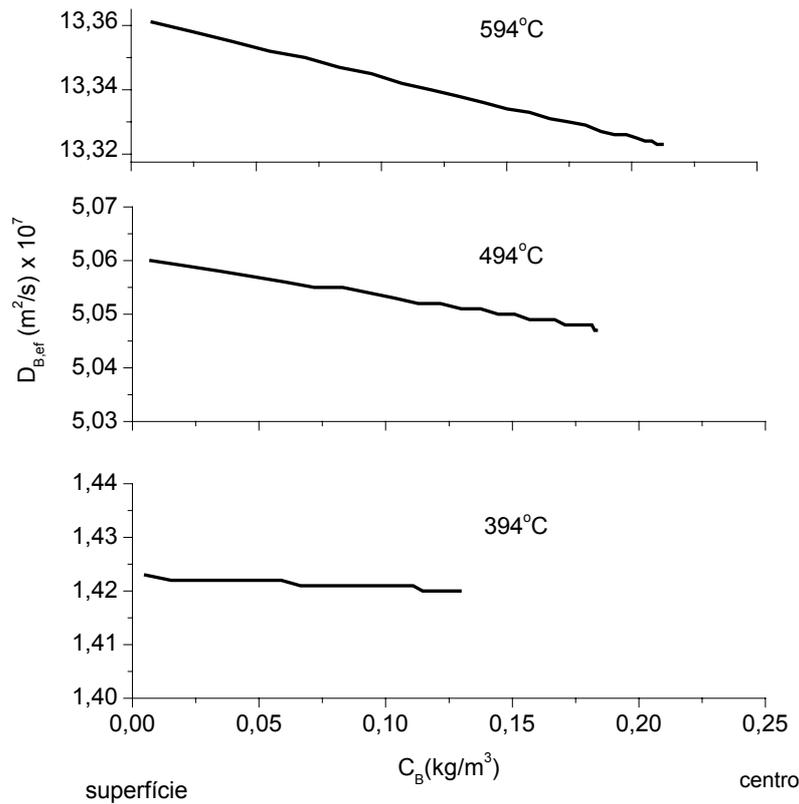


Figura 5.50 – Variação da difusividade com a concentração e temperatura para a amostra de 1 mm submetida a taxa de aquecimento máxima.

A difusividade varia fortemente com a temperatura. A difusividade decresce com a concentração, ou seja, é mínima no centro da amostra.

5.4.3.9 Comparação entre os valores previsto e medido da temperatura de formação de defeito do modelo com o experimento

A Tabela 5.20 apresenta a temperatura de formação de defeito visíveis na superfície para amostras de 4 mm degradadas a $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Conforme previsto pelo modelo, na taxa de $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ não há formação de defeito. Porém, a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ existe formação de defeito entre 300 e 350°C .

Tabela 5.20 – Resultados da extração térmica da amostra de 4 mm.

	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
$0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Sem defeitos					
$5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	s/ defeito	s/ defeito	s/ defeito	defeito	defeito	defeito

A temperatura de 295°C é prevista pelo modelo para geração de defeitos para uma amostra de 4 mm submetida à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O desvio do modelo para os resultados experimentais justifica-se nas hipóteses simplificadoras utilizadas. Pode-se afirmar que o modelo se comportou de forma conservativa, já que o critério de formação de defeito consiste em atingir a pressão atmosférica, e a resistência do material cerâmico foi negligenciada.

A análise por raio-X de contato seria a técnica de avaliação de defeitos adequada (Shaw, 1994) por indicar macrodefeitos internos e não foi feita por falta da disponibilidade do equipamento.

5.4.3.10 Desenvolvimento de um programa ótimo de remoção de ligantes

Os resultados apresentados até aqui se referem à aplicação de uma única taxa de aquecimento, a taxa de aquecimento crítica. O tempo de remoção do PVB pode ser reduzido pela utilização de patamares e taxas de aquecimento diferentes para obter um programa de aquecimento ótimo, ou seja, de tempo mínimo (Oliveira et al., 1999).

O desenvolvimento do programa ótimo consiste na minimização do tempo total,

$$t_A = \sum_{j=1}^N \Delta t_j = \sum_{j=1}^N \frac{\Delta T_j}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_j} \quad (5.41)$$

A minimização do tempo total, implica na maximização da taxa de aquecimento $\left(\frac{dT}{dt}\right)_j$

para cada etapa, com a restrição de que a pressão do butanal em equilíbrio com o

polímero líquido no centro da amostra seja menor do que a pressão atmosférica. A minimização do tempo total de remoção de ligantes é obtida a partir da maximização da taxa de aquecimento instantânea. Para isto, o tempo total de remoção de ligantes é dividido em um certo número N de intervalos de tempo e dentro de cada intervalo é procurada a taxa de aquecimento máxima. Nota-se que nos intervalos seguintes a um dado intervalo de análise o mínimo que se pode fazer para prevenir a formação de defeito é manter a taxa de aquecimento igual a zero, visto que um resfriamento não seria possível. Assim, a estratégia consiste em prescrever uma determinada taxa constante dentro do intervalo e, ao chegar ao final do intervalo determinado, manter a temperatura final constante. Esta taxa e, portanto, esta temperatura final devem ser tais que não haveria a formação de defeito dentro do intervalo de tempo em questão e também em todos os seguintes. O processo é repetido então para os intervalos subsequentes. Aumentando o número de intervalos de tempo, consegue-se um maior detalhamento na taxa de aquecimento ótima, a qual se torna, no limite, uma função contínua do tempo. O fluxograma apresentado no Apêndice E mostra como o método foi programado.

A otimização foi realizada para a remoção total do polímero com programas de 5, 10, 20 e 40 taxas de aquecimento diferenciadas, com intervalos de tempo iguais.

A Figura 5.51 apresenta a variação da taxa de aquecimento do programa ótimo com a temperatura e tempo para uma amostra de 8 mm.

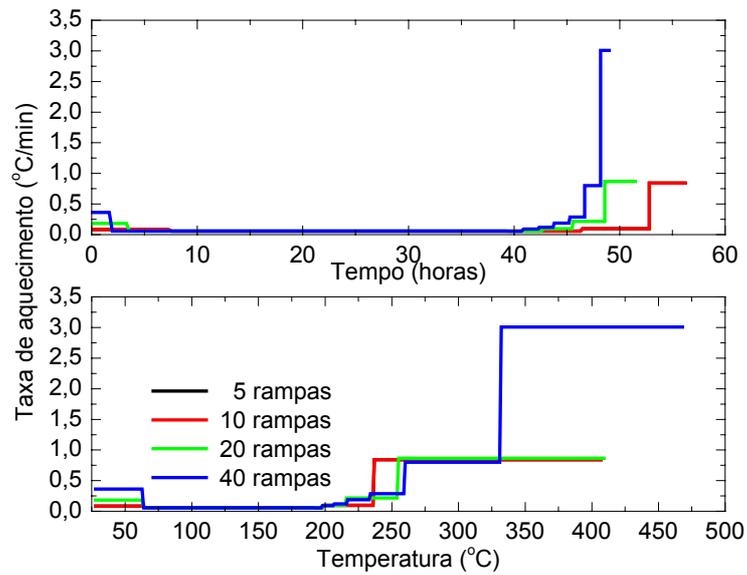


Figura 5.51 – Variação da taxa de aquecimento do programa ótimo com a temperatura e o tempo. Resultados para 5, 10, 20 e 40 patamares de tempos iguais de uma amostra de 8 mm.

O programa de 10 rampas apresenta taxas similares e ficou sobreposto ao programa de 5 rampas.

Inicialmente as taxas são mais elevadas para atingir o nível crítico da pressão atmosférica, como mostrado na Figura 5.52.

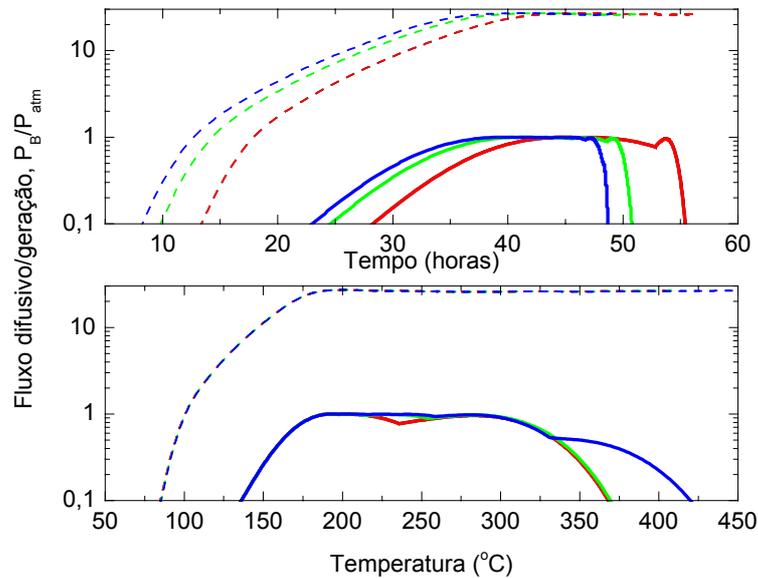


Figura 5.52 – Variação da pressão de butanal no centro da amostra (linha contínua) e razão entre fluxo difusivo e geração (linha tracejada) com a temperatura e com o tempo para 10 (vermelho), 20 (verde) e 40 (azul) rampas.

A Figura 5.52 mostra que com maior número de patamares a pressão crítica é acompanhada por um tempo maior permitindo a redução do tempo de remoção do polímero. A razão entre fluxo difusivo e geração aumenta com a temperatura e atinge um valor aproximado de 20, o que indica a necessidade do fluxo difusivo ser vinte vezes maior do que a geração para que não haja a formação de bolha. A alta resistência à difusão devido à espessura da amostra contribui para que surja esta diferença entre estas grandezas.

A Figura 5.53 mostra outra forma de análise da otimização do tratamento térmico.

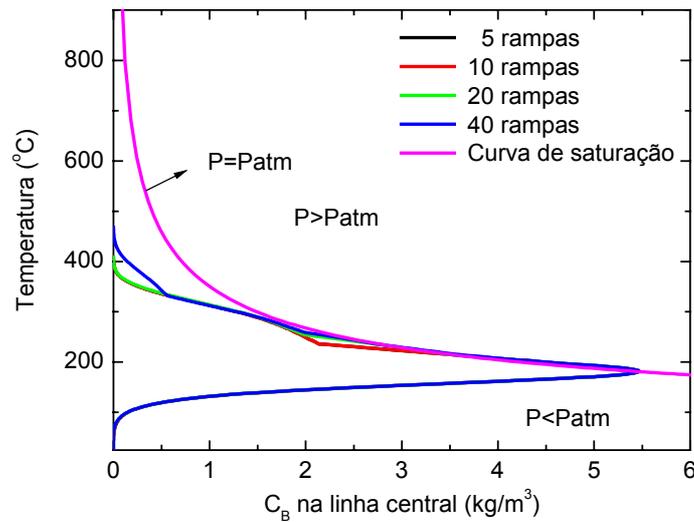


Figura 5.53 – Curva de saturação para o sistema butanal-PVB e variação da concentração do butanal com o aumento da temperatura para 5, 10, 20 e 40 rampas de tempos iguais para uma amostra de 8 mm

A curva da pressão atmosférica indica a combinação de temperatura e concentração para a qual forma-se a bolha. A utilização de maior número de rampas possibilita que a concentração de butanal esteja sempre bem próxima da concentração crítica. Assim o programa ótimo é aquele que ajusta a concentração de butanal à concentração de saturação.

A Figura 5.54 apresenta a variação da fração mássica remanescente com a temperatura e o tempo para uma amostra de 8 mm submetida a um programa térmico de 5, 10, 20 e 40 rampas.

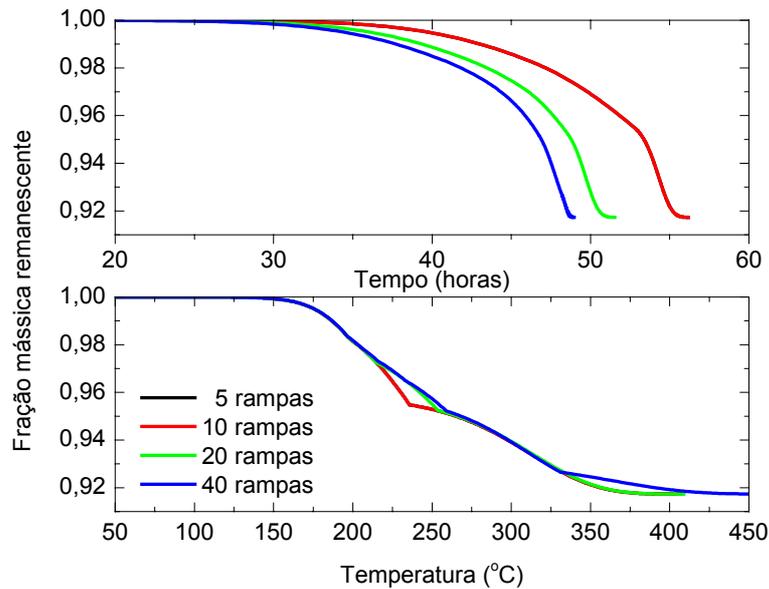


Figura 5.54 – Variação da fração mássica remanescente de uma amostra de 8 mm submetida 5, 10, 20 e 40 rampas de aquecimento

A remoção de 50% do polímero presente na amostra ocorre para o programa ótimo em aproximadamente 46 horas. Isto leva a uma redução de 29 horas em relação ao dado da Tabela 5.18, ou seja, 38%.

Os resultados da otimização somados às informações fornecidas pela análise do modelo possibilitam a obtenção de um programa de tratamento térmico para a remoção do PVB de amostras de alumina moldadas por injeção. A estratégia aqui adotada pode ser estendida a outros materiais obtidos pela tecnologia de moldagem por injeção.

5.4.3.11 Conclusões sobre a modelagem da remoção de ligantes

Os resultados apresentados neste capítulo levam a algumas outras discussões que merecem serem aqui citadas.

O trabalho desenvolvido mostra uma estratégia para avaliação da viabilidade da utilização do sistema de ligantes PEG-PVB na obtenção de amostras de alumina

moldadas por injeção. A substituição do componente tipo cera ou parafina por um componente hidrossolúvel como o PEG exclui os riscos da extração por solvente orgânico. Os modelos de previsão da extração por solvente e extração térmica são úteis no auxílio da definição das variáveis (tempo, temperatura, atmosfera) que definem o programa de extração. Os parâmetros utilizados no modelo são exclusivos do sistema alumina-PVB. A energia de ativação da reação de degradação do polímero deve ser reavaliada quando utilizado outro pó cerâmico. Os parâmetros envolvidos no cálculo da difusividade são específicos do butanal; contudo, a estratégia utilizada na obtenção desses parâmetros pode ser estendida para o produto de degradação de outro polímero. O modelo pode ser aplicado de forma geral na avaliação da influência das propriedades do polímero e seu produto de degradação na taxa de aquecimento crítica durante a remoção de ligante, como também a espessura e a carga sólida da mistura. Isto torna possível a definição de faixas mais adequadas de propriedades das matérias-primas utilizadas no processo. O fato de que os defeitos causados pela elevada pressão do produto de degradação ocorrem em instante diferente da temperatura de taxa mais alta de remoção deve ser levado em consideração no projeto do tratamento térmico de peças injetadas de misturas de outro material. O mesmo modelo, mas com os parâmetros do material utilizado no processo, pode ser explorado e indicar a faixa de temperatura e taxa de aquecimento críticos durante a remoção do polímero.

Observa-se que com a diminuição do período de tempo para cada patamar a curva da taxa de aquecimento para o tratamento ótimo aproxima-se de uma variação contínua e o tempo de extração minimiza. No programa de 40 rampas, nota-se que em um longo período de tempo as taxas são similares, e o programa pode ser reduzido a aproximadamente 8 taxas.

O modelo proposto é suficientemente generalizado para a sua aplicação em outros sistemas da MPI, consistindo em uma ferramenta importante na definição dos parâmetros do processo.

6 Conclusões

O trabalho realizado permitiu atingir as seguintes conclusões:

1. Quanto ao sistema de ligantes utilizado:
 - a. os ligantes PEG, PVB e AE mostram-se viáveis na proporção 2:1 PEG:PVB e 25:1 Al₂O₃:AE;
 - b. as misturas apresentam caráter pseudoplástico;
 - c. a carga sólida de 55% em volume (F55) apresenta o melhor comportamento reológico e homogeneidade;
 - d. as demais misturas apresentam o fenômeno de *slip-flow* a altas taxas de cisalhamento;

2. Quanto à extração por solvente:
 - a. a remoção do PEG deve ser realizada a temperatura ambiente, devido à grande quantidade de defeitos que surgem durante o aquecimento da água;
 - b. a remoção do PEG se dá por difusão com a formação de um núcleo retrátil;
 - c. a distribuição dos poros não muda durante a etapa de extração por solvente e possui diâmetro característico, variando entre 80 e 130 nm;
 - d. um modelo baseado na lei de Fick e com a consideração de núcleo retrátil permitiu a previsão da curva de remoção do PEG;
 - e. a difusividade efetiva do PEG em água no meio poroso e um valor para a tortuosidade foram determinados com o uso do modelo;

- f. a remoção do AE despende um tempo significativo e deve ser considerado no tempo total da etapa;
3. Quanto à degradação do PVB:
- a. a temperatura mais baixa do ponto de taxa de remoção máxima na curva de perda de massa em função da temperatura evidencia a influência da presença de alumina, ou da moldagem com o pó na degradação térmica do PVB;
 - b. a influência do pó é evidenciada pelos valores mais baixos de energia de ativação e fator pré-exponencial;
 - c. a taxa de aquecimento influencia na cinética de degradação do PVB resultando em valores diferentes de parâmetros cinéticos para diferentes taxas;
4. Quanto à remoção térmica do PVB:
- a. o modelo transiente baseado na difusão do butanal com porosidade distribuída possibilitou a determinação da taxa crítica de aquecimento (taxa máxima sem a formação de defeitos);
 - b. com o aumento da temperatura existe um aumento monotônico da concentração de butanal na linha de centro da amostra;
 - c. a pressão do butanal prevista para o centro da amostra determina a formação de defeitos;
 - d. o modelo permitiu a análise da influência da espessura e carga sólida das peças na taxa de aquecimento crítica;
 - e. a carga sólida tem pouca influência na taxa crítica; o fator mais determinante é a espessura da peça;
 - f. o defeito crítico tem origem em temperaturas inferiores a da temperatura onde ocorre a taxa máxima de remoção do ligante, quando a combinação de concentração e pressão de saturação faz com que a pressão crítica seja atingida;

- g. a comparação de resultados do modelo com resultados experimentais mostra que o modelo é capaz de prever a perda de massa em função da temperatura e tempo a despeito das aproximações consideradas;
 - h. o modelo oferece informações preditivas para o controle da etapa de remoção do PVB;
 - i. a temperatura de formação de defeito determinada experimentalmente é mais alta do que a prevista pelo modelo, mostrando que este, nas condições simuladas, comporta-se de maneira conservativa;
 - j. a dimensão da peça consiste em uma limitação da aplicação da MPI e definição da seção máxima para uma determinada peça depende de um balanço econômico entre o valor da peça e o custo de remoção.
5. Quanto à otimização do programa de tratamento térmico:
- a. a utilização do programa de tratamento térmico ótimo possibilita a redução do tempo de remoção em relação à aplicação de uma taxa única;
 - b. o programa ótimo pode ser aproximado por um programa com menos patamares com resultados semelhantes.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Estudar a influência de aditivos na mistura que permitam a utilização de cargas sólidas mais elevadas;
2. Verificar a viabilidade de substituição do PVB virgem por PVB em forma de filme, que constitui resíduo da indústria de vidros automobilísticos;
3. Incluir no modelo a possibilidade de tratamento de diferentes taxas de aquecimento sucessivas durante o tratamento térmico para a redução do tempo de remoção do PVB;
4. Desenvolver um modelo que considere a influência da taxa de aquecimento na cinética de degradação do polímero;
5. Incluir no modelo da reação de degradação a cinética seqüencial para avaliar a viabilidade da extração totalmente térmica de todos os ligantes da mistura e considerar o estudo multicomponente;
6. Incluir uma cinética que considere os efeitos de catálise da alumina e do processamento do polímero;
7. Adicionar ao modelo a equação de energia;
8. Estudar o efeito da catálise na degradação do polímero, como também a influência das etapas do processo de moldagem por injeção;
9. Avaliar a degradação térmica do AE e a sua influência na cinética global de remoção;
10. Avaliar o efeito da pressão externa na formação de defeitos;
11. Realizar a sinterização da peça e verificar as propriedades mecânicas obtidas;
12. Estudar métodos alternativos de remoção do PVB, como, por exemplo, pela aplicação de plasma, vista a viabilidade da tecnologia conforme os resultados preliminares de extração de polipropileno de peças de alumina moldada por injeção (Krauss et al., 2002) e a subsequente modelagem da extração por esta técnica.

Referências bibliográficas

ASKADSKII, A.A. **Physical properties of polymers: Prediction and Control**. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

BAOJUN, Z.; XUANHUI, Q.; YING, T. Powder injection molding of WC–8%Co tungsten cemented carbide. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 20, n. 5, p. 389–394, 2002.

BAOJUN, Z.; XUANHUI, Q.; YING, T. Mathematical model for condensed-solvent debinding process of PIM. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 142, n. 2, p. 487–492, 2003.

BARLOW, A.J.; LAMB, J.; MATHESON, A.J. Viscous behaviour of supercooled liquids. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 292, n. 1430, p. 322-342, 1966.

BARONE, M.R.; ULICNY, J.C. Liquid-phase transport during removal of organic binders in injection-molded ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, n. 11, p. 3323-3333, 1990.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. New York: McGraw Hill, 1997.

BARTON, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**. Boca Raton: CRC Press, 1985.

BASF. **Catamold Guide**, 2003.

BARRY, C. et al. **Short Shot Method of Injection Molding**. *Plastics Processing*. 6a. ed. University of Massachusetts Lowell. Plastic Engineering Department. USA: 1995. p. 61.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover, 1988.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley, 1960.

BONDI, A. **Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses**. New York: Wiley, 1968.

BORDET, F.; CHARTER, T.; BAUMARD, J.F. The use of co-solvents in supercritical debinding of ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, v. 22, n. 7, p. 1067-1072, 2002.

BOSE, A. The technology and commercial status of powder-injection molding. **JOM**, vol. 47, n. 8, p. 26-30, 1995.

BRAILSFORD, A.D.; MAJOR, K.G. The thermal conductivity of aggregates of several phases including porous materials. **British Journal Applied Physics**, v.15, n. 3, p. 313-318, 1964.

BRANDRUP, J. et al. **Polymer Handbook**. New York: Wiley, 1998.

BRYK, M.T. **The degradation of filled polymers – high temperature and thermal-oxidative processes**. London: Ellis Horwood, 1991.

BRYDSON, J.A. **Flow properties of polymer melts**. 2. ed. London: George Goodwin, 1984. p. 251-258.

CALVERT, P.; CIMA, M. Theoretical models for binder burnout. **Journal of American Society**, v. 73, n. 3, p. 575-579, 1990.

CARBONELL, R.G.; WHITAKER, S. Heat and mass transfer in porous media. In: BEAR, J. ; CORAPCIOGLU, M.Y. **Fundamentals of transport in porous media**. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1984. p. 123-198.

CHAN, J.H.; BALKE, S.T. The thermal degradation kinetics of polypropylene: part II. Thermogravimetric analyses. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, n. 3, p. 135-149, 1997.

CHANDA, M.; KUMAR, W.S.J.; RAGHAVENDRACHAR, P. A kinetic investigation of thermal degradation of poly(vinylformals). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, p. 755-764, 1979.

CHAPMAN, B. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CIMA, M.J.; LEWIS, J.A.; DEVOE, A.D. Binder distribution in ceramic greenware during thermolysis. **Journal of American Society**, v. 72, n. 7, p. 1192-1199, 1989.

COHEN, M.H.; TURNBULL, D. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 1, p. 120-125, 1961.

COHEN, M.H.; TURNBULL, D. Molecular transport in liquids and glasses. **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, n. 5, p. 1164-1169, 1959.

CRANK, J.A. Theoretical investigation of the influence of molecular relaxation and internal stress on diffusion in polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 11, n. 2, p. 151-168, 1953.

DAS, A. et al. Binder removal studies in ceramic thick shapes made by laminated object manufacturing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 7, p. 1013–1017, 2003.

DOYLE, C.D. **Techniques and methods of polymer evaluation**. 1. Thermal analysis. London: P. E. Slade & L. T. Jenkes, 1966.

DUBININ, M.M. Physical adsorption of gases and vapours in micropores. **Progress in Surface Membrane Science**, v. 9, p. 2-3, 1975.

DUBUS, M.; BURLET, H. Rheological behaviour of a polymer ceramic blend. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, n. 2, p. 191-196, 1997.

DUDA, J.L. et al. Prediction of diffusion coefficients for polymer–solvent systems. **AIChE Journal**, v. 28, n. 2, p. 279-285, 1982.

EDIRISINGHE, M.J.; EVANS, J.R.G. Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials Selection. **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 2, n. 1, p. 1-31, 1986a.

EDIRISINGHE, M.J. e EVANS, J.R.G. Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. II. Techniques. **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 2, n.4, p. 249-278, 1986b.

EPSTEIN, N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 3, p. 777-779, 1989.

ESCOBAR, J.A. et al. Dewaxing/debinding of cemented carbides using an abnormal glow discharge. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, 2000, New York. **Proceedings...**New York: MPIF, 2000. v. 8, p. 73-83. CDROM.

EVANS, J.R.G. et. al. On the removal of organic vehicle from moulded ceramic bodies. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 432, n. 1885, p.321-340, 1991.

FENG, K.; LOMBARDO, S.J. Modeling of the pressure distribution in three-dimensional porous green bodies during binder removal. **Journal of American Ceramic Society**, v. 86, n. 2, p. 234–240, 2003.

FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers**. 2. ed. New York: Wiley, 1970.

FUJITA, H. Notes on Free Volume Theories. **Polymer Journal**, v. 23, n. 2, p. 1499-1506, 1991.

GERMAN, R.M. **Sintering: theory and practice**. New York: Wiley, 1996.

GERMAN, R.M. Theory of thermal debinding. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v. 23, n. 4, p. 237-245, 1987.

GERMAN, R.M.; BOSE, A. **Injection molding of metals and ceramics**. 2. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1997.

GERMAN, R.M.; CORNWALL, R.G. **The Powder Injection Molding Industry and Industry and Market Report**. USA: Innovative Material Solutions Inc., 1997.

GUTIERREZ, J.A.E. **Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

HARIMA, E. **Estudo da moldagem de pós de alumina por injeção com ênfase na formulação e remoção de ligante**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HUZZARD, R.J.; BLACKBURN, S. Slip flow in concentrated alumina suspensions. **Powder Technology**, v. 97, n. 2, p. 118-123, 1998.

IMS INC. **An International Conference on Powder Injection Molding of Metals, Ceramics and Carbides**. Disponível em < <http://www.imspowder.com/conference/>>. Acesso em 19 março 2005.

INCROPERA, F.P.; DeWITT, D.P. **Fundamentos de transferência de calor**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTD, 1998.

INJECTION MOLDING METAL & CERAMICS. Disponível em <http://www.wiley.com/technical_insights>. Acesso em 13 dezembro 2000.

JAW, K-S.; HSU, C-K.; LEE, J-S. The thermal decomposition behaviours of stearic acid, paraffin wax and polyvinyl butyral. **Thermochimica Acta**, v. 367-368, p. 165-168, 2001.

JOHNSON, K. P. **Process for fabricating parts from particulate material**. United States Patent: 4,765,950. August 23, 1988.

JUANG, Y.J.; LEE, L.J.; KOELLING, K.W. Hot embossing in microfabrication. Part I: Experimental. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 3, p. 539-550, 2002.

KAPLAN, W.A. **Modern plastics encyclopedya '99**. New York: McGraw-Hill, 1998.

KAVIANY, M. **Principles of heat transfer in porous media**. New York: Springer, 1995.

KAVIANY, M. **Principles of heat transfer**. New York: John Wiley & Sons Inc, 2002.

KIM, S.W. et al. Pore structure evolution during extraction and wicking solvent. **Ceramics International**, v. 22, v. 1, p. 7- 14, 1996.

KIM, S.W.; LEE, H.-W.; SONG, H. Effect of minor binder on capillary structure evolution during wicking. **Ceramics International**, v. 25, n. 7, p. 671-676, 1999.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2.ed. New York: John Wiley, 1976.

KLEIN, A.N. et al. **Plasma process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding**. European Patent: 1230056B1. September 3, 2003a.

KLEIN, A.N. et al. **Process for removal of binders from parts produced by powder injection molding**. United States Patent: 6,579,493. June 17, 2003b.

KRAUSS, V.A. et. al. Avaliação de viabilidade da extração de polipropileno por plasma em componentes de alumina injetados. In: CBECIMAT, XV, 2002, Natal. **Anais ...** Natal: Cbecimat, 2002. CDROM.

KRUG, S.; EVANS, J.R.G.; MAAT, J.H.H. Reaction and transport kinetics for depolymerization within a porous body. **AIChE Journal**, v. 48, n. 7, p. 1533-1541, 2002.

KRUG, S.; EVANS, J.R.G.; MAAT, J.H.H. Transient effects during catalytic binder removal in ceramic injection moulding. **Journal of European Ceramic Society**, v. 21, n. 12, p. 2275-2283, 2001.

LAM, Y.C. et al. Simulation of polymer removal from a powder injection molding compact by thermal debinding. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 10, p. 2597-2606, 2000.

LAM, Y.C. et al. Numerical and experimental investigation of thermal debinding. **Powder Metallurgy**, v. 45, n. 3, p. 233-236, 2002.

LEE, T.V.; BECK, S.R. A new integral approximation formula for kinetic analysis of nonisothermal TGA data. **AIChE Journal**, v. 30, n. 3, p. 517, 1984.

LEWIS, J.A. Binder removal from ceramics. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 147-173, 1997.

LEWIS, J.A.; GALLER, M.A.; BENTZ, D.P. Computer simulation of binder removal from 2-D and 3-D model particulate bodies. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 1377-1388, 1996.

LI, Y. et. al. Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts. **Materials Science and Engineering A**, v. 362, n. 1, p. 292–299, 2003.

LIAU, L. C. et al. Role of length scale on pressure increase and yield of poly(vinyl butyral)–barium titanate–platinum multilayer ceramic capacitors during binder burnout. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n.11, p. 2645–53, 2000.

LIAU, L.C.K.; VISWANATH, D.S. Thermal degradation of poly(vinylbutyral)/ceramic composites: A kinetic approach. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 37, n. 1, p. 49-57, 1998.

LIAU, L.C.K.; YANG, T.C.K.; VISWANATH, D.S. Mechanism of degradation of poly (Vinyl butyral) using thermogravimetry/Fourier transform infrared spectrometry. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 21, p. 2589-2600, 1996.

LII, D.-F.; HUANG, J.-L.; WU, B.-S. Optimization of injection moulding process for silicon nitride components. **Powder metallurgy**, v. 39, n. 4, p. 291-295, 1996.

LIN, H.-K.; HWANG, K.-S. In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding. **Acta Materialia**, v. 46, n. 12, p. 4303-4309, 1998.

LIN, S. T. and GERMAN, R. M. Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 5, p. 19-24, 1989.

LIU, D.-M.; TSENG, W.J. Binder removal from injection moulded zirconia ceramics. **Ceramics International**, 25, 529-534, 1999.

LOMBARDO, S.J.; BELL, A.T. A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption and reaction of gases on metal surfaces. **Surface Science Reports**, v. 13, n. 1-2, p. 1-72, 1991.

LOMBARDO, S.J.; FENG, Z.C. Determination of the minimum time for binder removal and optimum geometry for three-dimensional porous green bodies. **Journal of American Ceramic Society**, v. 86, n. 12, p. 2087-92, 2003.

LOMBARDO, S.J.; FENG, Z.C. Pressure distribution during binder burnout in three-dimensional porous ceramic bodies with anisotropic permeability. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1434-1440, 2002.

MAISANO, G. et al. Sound velocity and hydration phenomena in aqueous polymeric solutions. **Molecular Physics**, v. 78, n. 2, p. 421-435, 1993.

MALISKA, C. R., **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTD, 2004.

MARTIN, M. Low pressure powder injection moulding of metal, ceramics and metal matrix composites. **Materials World**, v. 7, n. 2, p. 71-75, 1999.

MARTINS, S. **Estudo da viabilidade da extração de ligantes via plasma**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

MASIA, S. et al. Effect of oxides on binder burnout during ceramics processing. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 6, p. 1907-1912, 1989.

MATAR, S. A. et al. The effect of porosity development on the removal of organic vehicle from ceramic or metal moldings. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 617-625, 1993.

MATAR, S.A. et al. Modeling the removal of organic vehicle from ceramic or metal moldings: the effect of gas permeation on the incidence of defects. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 15, p. 3805-3810, 1995.

MATAR, S.A. et. al. Diffusion of degradation products in ceramic moldings during thermal pyrolysis: effect of geometry. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 3, p. 749-155, 1996.

MUTSUDDY, B.C.; FORD, R.G. **Ceramic Injection Molding**. Great Britain: **Chapman & Hall**, 1995.

NAIR, A.; WHITE, R. Effects of inorganic oxides on polymer binder burnout, I Poly (vinyl butyral). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, n. 11, p. 1901-1909, 1996.

NIST. **Butanal**. Disponível em < <http://www.dfmng.com.tw/member/chemical/cas/123-72-8.htm>>. Acesso em 22 março 2004.

OLIVEIRA, A. A. M. **Effect of particle-and-specimen level transport on product state in compacted powder combustion synthesis and thermal debinding of polymers from molded powders**. PhD Thesis, University of Michigan, 1998.

OLIVEIRA, A. A. M. et al. Mass diffusion-controlled bubbling and optimum schedule of thermal degradation of polymeric binders in molded powders. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 42, n. 17, p. 3307-3329, 1999.

OMAR, M.A. et al. Rapid debinding of 316L stainless steel injection moulded component. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 140, n. 1, p. 397–400, 2003.

OZAWA, T. Critical investigation of methods for kinetics analysis of thermoanalytical data. **Journal of Thermal Analysis**, v. 7, n. 3, p. 601-617, 1975.

PICCIRILLO, N.; LEE, D., Jetting phenomenon in powder injection molding. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 28, n. 1, p. 13-22, 1992.

REED, J.S. **Principles of ceramic processing**. New York: Wiley, 1995.

REI, M. et al. Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock. **Material Letters**, v. 52, n. 4, p. 360-365, 2002.

REICH, L.; STIVALA, S.S. **Elements of polymer degradation**. New York: McGraw-Hill, 1971.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING; B.E. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-Hill, 1987.

RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. 2. ed. New York: M. Dekker, 1992.

RYAN, D.; CARBONELL, R.G.; WHITAKER, S. Effective diffusivities for catalyst pellets under reactive conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 35, n. 1-2, p. 10-16, 1980.

SALAM, L.A.; MATTHEWS, R.D.; ROBERTSON, H. Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in thermoelectric green tapes. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, n. 9, p. 1375-1383, 2000.

SANTOS, M. A. **Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós-metálicos usando descargas elétricas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SEIDELL, A. **Solubilities of inorganic and organic compounds**: a compilation of solubility data from the periodical literature. 3. ed. New York: Van Nostrand, 1952.

SEO, J.J.; KUK, S. T.; KIM, K. Thermal decomposition of PVB (polyvinyl butyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 69, n. 1, p. 61-68, 1997.

SEPRAKOVA, M.; PAULECH, J.; DYKYJ, J. Dampfdruck der butyraldehyde. **Chem. Zvesti**, v. 13, p. 313-316, 1959.

SHAW H.M.; EDIRISINGHE, M.J. Removal of binder from ceramic bodies fabricated using plastic forming methods. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 72, n. 9, p. 94-99, 1993.

SHAW, H. **On the removal of organic vehicle from injection moulded ceramic bodies**. PhD Thesis, Brunel University, London, 1994.

SHAW, H.; NOGUEIRA, R.E.Q.F.; EDIRISINGHE, M.J. Effect of powder characteristics on the ceramic injection moulding process. **Ceramic Powder Science III, American Ceramic Society**, p. 545-552, 1990.

SHAW, H.M.; EDIRISINGHE, M.J. A model for the diffusion of organic additives during thermolysis of a ceramic body. **Philosophical Magazine A**, v. 72, n. 1, p. 267-280, 1995.

SHENDE, R.V.; LOMBARDO S.J. Determination of binder decomposition kinetics for specifying heating parameters in binder burnout cycles. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 4, 780–86, 2002.

SHENGJIE, Y. et al. Simulation of thermal debinding: effects of mass transport on equivalent stress. **Computational Materials Science**, v. 30, n. 3-4, p. 496–503, 2004.

SHENGJIE, Y. et al. Two-dimensional simulation of mass transport in polymer removal from a powder injection molding compact by thermal debinding. **Journal of Material Research**, v. 16, n. 8, p. 2436-2451, 2001.

SHI, Z.; GUO, Z.X. Kinetic modelling of binder removal in powder-based compacts. **Materials Science and Engineering A**, v. 365, n. 1, p. 129–135, 2004.

SHI, Z.; GUO, Z.X. Modelling of binder removal from a (fibre+powder) composite pre-form. **Acta Materialia**, v. 51, n. 4, p.899–909, 2003.

SHI, Z.; GUO, Z.X.; SONG, J.H. Kinetic modeling of binder burnout of optimization of slurry-powder manufacturing process of Ti/SiC composites. **Materials Science and Technology**, v. 16, n. 7-8, p. 843-847, 2000.

SHI, Z.; GUO, Z.X.; SONG., J.H. A diffusion-controlled kinetic model for binder burnout in a powder compact. **Acta Materialia**, v. 50, n. 8, p. 1937-1950, 2002.

SHIMIZU, T. et al. Production of large size parts by MIM process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 119, p. 199-202, 2001.

SHIVASHANKAR, T.S.; GERMAN, R.M. Effective Length Scale for Predicting Solvent-Debinding Times of Components Produced by Powder Injection Molding. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 5, p. 1146–52, 1999.

SILVERSTEIN, R.M. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

SOLUTIA INC. **Butvar Polyvinylbutyral Resin – Properties & Uses**, USA, 1999.

SONG, J. H. et al. Optimization of heating schedules in pyrolytic binder removal from ceramic moldings. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 449-457, 2000.

SONG, J.H. et al. Modelling the effect of gas transport on the formation of defects during thermolysis of powder moldings. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 4, p. 830-840, 1996.

SONGLIN, L. et al. Solvent debinding of water soluble binder in powder injection moulding. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v.9, n. 3, p. 578-581, 1999.

STANGLE, G.C.; AKSAY, I.A. Simultaneous momentum, heat, and mass transfer with chemical reaction in a disordered porous medium: application to binder removal from a ceramic green body. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 7, p. 1719-1731, 1990.

SUPATI, R. et al. Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding. **Materials Letters**, v. 46, n.2, p. 109–114, 2000.

TABOR, D. Micromolecular processes in the viscous-flow of hydrocarbons. **Philosophical Magazine A.**, v. 57, n. 2, p. 217-224, 1988.

TOY, Ç; PALACI, Y.; GAYKARA T. A new ceramic thread-guide composition via low-pressure injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 51, n. 1, p. 211-222, 1995.

TSAI, D.S. Pressure buildup and internal stresses during binder burnout: numerical analysis. **AIChE Journal**, v. 37, n. 4, p. 547-554, 1991.

TSAI, D.-S.; CHEN, W.-W. Solvent debinding kinetics of alumina green bodies by powder injection molding. **Ceramics International**, v. 21, n. 4, p. 257-264, 1995.

VAN KREVELEN, D.W. **Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure.** Amsterdam: Elsevier, 1972

VRENTAS, J.S.; DUDA, J.L. Diffusion in polymer-solvent systems; I. Re-examination of the free-volume theory. **Journal of Polymer Science**, v. 15, n. 3, p. 403-416, 1977a.

VRENTAS, J.S.; DUDA, J.L. Diffusion in polymer-solvent systems; II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration and molecular weight. **Journal of Polymer Science**, v. 15, n. 3, p. 417-439, 1977b.

VRENTAS, J.S.; DUDA, J.L. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** New York: Wiley, 1986.

VRENTAS, J.S.; DUDA, J.L.; HOU, A.-C. Evaluation of theories for diffusion coefficients in polymer-solvent systems. **Journal of Polymer Science**, v. 23, n. 12, p. 2469-2475, 1985.

WENDHAUSEN, P. et al. A new furnace concept based on plasma technology for processing PIM components. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, 2000, New York. **Proceedings...**New York: MPIF, 2000. v. 4, p. 121-128.

WEST, A.C.; LOMBARDO, S.J. The role of thermal and transport properties on the binder burnout of injection-molded ceramic components. **Chemical Engineering Journal**, v. 71, n. 3, p. 243-252, 1998.

WHITE, G.R.; GERMAN, R.M. Dimensional Control of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel Using In Situ Molding Correction In: **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, v. 5, p.121-132. Princeton: MPIF, 1993.

WIECH, Jr. **Method for rapidly removing binder from a green body.** United States Patent: 4,661,315. April 28,1987.

WRIGHT, J.K. et al. Particle packing in ceramic injection moulding formulations. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, n. 9, p. 2653-2658, 1990.

YANG, W.-W. et al. Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders. **Ceramics International**, v. 29, n. 7, p. 745–756, 2003.

YANG, W.-W.; HON M.-H. In situ evaluation of dimensional variations during water extraction from alumina injection-moulded parts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 7, p. 851-858, 2000.

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**, v. 78, n. 2, p. 416–424, 2002.

YANG, X. and PETOAVICH, R. J. **Powder and binder systems for use in metal and ceramic powder injection molding**. United States Patent: 6,008,281. December 28, 1999.

YOUSEFFI, M. and MENZIES, I. A. Injection moulding of WC-6Co powder using two new binder systems based on montanester waxes and water soluble gelling polymers. **Powder Metallurgy**, v. 40, n. 1, p. 62-65, 1997.

Apêndices

A. Verificação da existência de gradiente de temperatura na amostra

Neste Apêndice mostra-se como pode ser realizada a modelagem da transferência de calor por condução na amostra usando a equação de conservação de energia e apresenta-se uma análise simplificada mostrando a não necessidade desta solução.

Para uma amostra $2z_o$ colocada no interior do forno de TGA, existe um fluxo de calor superficial q_s que causará seu aquecimento, conforme a Figura A.1.

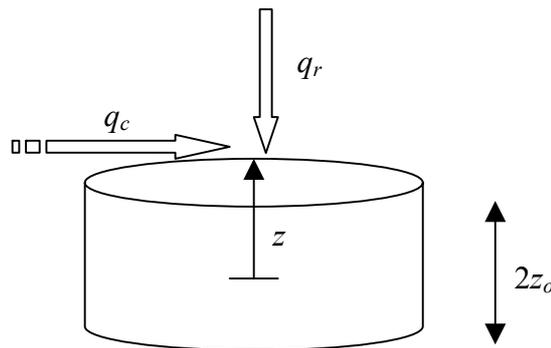


Figura A.1 – Calor sendo transferido para a amostra de espessura $2z_o$.

O calor por convecção é dado por

$$q_c = h_c \cdot A_s (T_{gas} - T_s) \quad (A.1)$$

e por radiação

$$q_r = \sigma_{SB} \frac{(T_v^4 - T_s^4)}{R_r} = h_r \cdot A_s (T_v - T_s) \quad (A.2)$$

onde,

$$h_r = \sigma_{sb} \frac{T_v^4 - T_s^4}{R_r A_s (T_v - T_s)} \quad (\text{A.3})$$

h_c é o coeficiente de transmissão de calor por convecção, em $\text{W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$, h_r é o coeficiente de transmissão de calor por radiação, em $\text{W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$, A_s a área superficial, em m^2 , T_{gas} a temperatura do gás, em K, T_s a temperatura da superfície, em K, σ_{SB} a constante de Stefan-Boltzmann equivalente a $5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-4}$ e T_v a temperatura da vizinhança (superfície interna do forno).

R_r é a resistência térmica equivalente de transferência de calor por radiação entre superfícies opacas, difusas e cinzas, em m^2 . Para a transferência de radiação térmica entre duas superfícies opacas, difusas e cinzas, tem-se

$$R_r = \frac{1 - \varepsilon_{r,1}}{A_1 \varepsilon_{r,1}} + \frac{1}{F_{12} A_1} + \frac{1 - \varepsilon_{r,2}}{A_2 \varepsilon_{r,2}} \quad (\text{A.4})$$

onde $\varepsilon_{r,1}$ e $\varepsilon_{r,2}$ são as emissividades das superfícies 1 e 2, A_1 e A_2 são as áreas superficiais de transferência de calor e F_{12} é fator de forma da radiação entre as superfícies 1 e 2 (Incropera e DeWitt, 1998; Kaviany, 2002).

Assumindo que $T_v = T_{gas} = T_f$ no forno,

$$q_c + q_r = q_s = (h_c + h_r) A_s (T_f - T_s) \quad (\text{A.5})$$

A transferência de calor por condução durante o aquecimento da amostra pode ser então modelada como,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{A.6})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$z = z_0; \quad -k_t \frac{\partial T}{\partial z} = q_s \quad (\text{A.7})$$

$$z = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.8})$$

onde α é a difusividade térmica, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e k_t é a condutividade térmica, em $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

A solução deste problema pode ser facilmente obtida pelos mesmos métodos mostrados no Apêndice C. Porém, pode-se mostrar que a amostra permanece isotérmica durante o seu aquecimento.

Para isto, considera-se a penetração de frente de calor como resultado da variação da temperatura externa.

Assumindo nesta análise que o coeficiente de convecção externo é extremamente alto, ou seja, $(h_c + h_r) \rightarrow \infty$, a condição de contorno (A.7) torna-se,

$$z = a; \quad T = T_f$$

Esta é uma hipótese conservativa porque representa a máxima variação possível da temperatura superficial da amostra.

A variação da temperatura superficial pode ser modelada a fim de simular a etapa de extração, como uma seqüência de aquecimentos a taxa constante, $T_f(t) = Zt + T_i$, intercalados com patamares, $T_f(t) = T_i$, onde T_i indica uma temperatura de referência para o patamar.

Assumindo uma rampa de aquecimento apenas, começando em T_i e prosseguindo com taxa Z , $T_f = Zt + T_i$, a solução da Equação (A.6), usando o método de Duhamel (Kaviany, 2002), fornece

$$T(z, t) = T_i + \frac{z}{2\sqrt{\alpha\pi}} \int_0^t \frac{Zt}{(t-\tau)^{3/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4\alpha(t-\tau)}\right] dt \quad (\text{A.9})$$

A solução desta equação fornece $T(z,t)$ durante o ciclo de aquecimento. Esta equação pode ser resolvida com relativa facilidade, porém, aqui, será feita uma análise simplificada.

A solução desta equação reflete o fato de que a penetração da frente de calor na amostra a partir de uma perturbação externa progride como $\delta \propto \sqrt{\alpha t}$.

O tempo necessário para que uma frente de calor atinja o centro da amostra pode ser estimado como (Kaviany, 2002), considerando que esta tem geometria plana,

$$Fo_a = \frac{t\alpha}{a^2} \cong 0,07 \quad (\text{A.10})$$

Assim,

$$t_d \cong \frac{0,07a^2}{\alpha} \quad (\text{A.11})$$

O tempo de aquecimento da amostra depende da temperatura final requerida. Considerando um aquecimento típico entre 25°C e 500°C, o tempo de aquecimento é estimado por,

$$t_{aq} = \frac{500 - 25}{Z} \quad (\text{A.12})$$

A difusividade térmica da amostra pode ser obtida de

$$\alpha = \frac{k_e}{\rho C_{esp}} \quad (\text{A.13})$$

onde, C_{esp} é o calor específico, em $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, e ρ a massa específica, em kg.m^{-3} , sendo representados por (Kaviany, 1995),

$$\rho C_{esp} = f(\rho C_{esp})_{fluido} + (1-f)(\rho C_{esp})_{sólido} \quad (\text{A.14})$$

sendo f a fração volumétrica do fluido e $(1 - f)$ a fração volumétrica de cerâmica, e

$$k_e = k_{t,sólido}^{1-f} k_{t,fluido}^f \quad (\text{A.15})$$

Os valores típicos para alumina e PVB estão listados abaixo:

$k_{t,alumina}$	$30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$k_{t,PVB}$	$0,084 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$(\rho C_{esp})_{alumina}$	$3,4 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$
$(\rho C_{esp})_{PVB}$	$1,8 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$

Assim, um valor típico para α é de $3,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Calculando o tempo de penetração da frente de calor, obtém-se para a amostra de 8 mm (mais espessa), $t_d \cong 0,37 \text{ s}$. Nota-se que $t_d \ll t_{aq}$. Assim, observa-se que a temperatura interna da amostra está sempre, aproximadamente, em equilíbrio com a temperatura do forno.

Em uma análise mais restrita ainda, pode-se verificar o tempo necessário para que a temperatura externa de uma placa plana atinja 97% da temperatura prescrita na superfície. Este tempo é dado por, $For_a \cong 1,5$, ou, $t_a \cong \frac{1,5z^2}{\alpha}$. Calculando este valor, observa-se que $t_{zo} \ll t_{aq}$. Assim, não há necessidade da solução da equação de energia para amostras com estas dimensões.

B. Método do menor preenchimento

1º Parâmetro – Acertando a Dosificação:

- 1º Passo) Acertar a pressão de recalque para zero;
- 2º Passo) Acertar o tempo de recalque para zero;

- 3º Passo) Acertar a velocidade para média-rápida (este valor vai de acordo com a velocidade máxima de cada equipamento);
- 4º Passo) Acertar o tempo de injeção para um valor maior que o necessário para o preenchimento do molde;
- 5º Passo) Acertar a pressão de injeção para um valor acima do necessário para o preenchimento do molde;
- 6º Passo) Acertar o tamanho da dosificação para um valor menor que o necessário para preencher o molde;
- 7º Passo) A partir de agora, comece a injetar e vá aumentando o valor da dosificação até chegar a 95% do preenchimento do molde;

OBS: Nesta 1ª Etapa, não deve existir colchão - sobra de material na dosificação.

2º Parâmetro – Checando a Velocidade de Injeção:

Faça algumas injeções com as condições usadas acima e analise, se aparecer:

- Fluxos/Queimados ou descolorações perto do canal de injeção – reduza a velocidade até que os problemas desapareçam.
- Marcas de fluxo – aumente a velocidade de injeção até que os problemas desapareçam.

3º Parâmetro – Acertando a Pressão de Injeção:

- 1º Passo) Acerte a pressão para baixa;
- 2º Passo) Injetar. A peça deve sair menor ainda;
- 3º Passo) Continue injetando e gradualmente aumentado a pressão. Isto até a peça ficar entre 95-98% de seu total preenchimento.

OBS: Não deve haver colchão.

4º Parâmetro – Tempo de Injeção:

- 1º Passo) Acerte o tempo para baixo
- 2º Passo) Injetar. A peça deve sair incompleta.
- 3º Passo) Continue injetando e aumentando o tempo de injeção até que o molde fique 95-98% preenchido.

OBS: Não deve haver colchão.

5º Parâmetro – Acertando a Pressão de Recalque:

- 1º Passo) Aumente o valor da dosificação em 5-10%.
- 2º Passo) Injetar. A peça deve sair igual a peça anterior (3º passo do 4º parâmetro), porém agora teremos um colchão.
- 3º Passo) Acerte a pressão de recalque para 50-60% da pressão de injeção (O tempo da pressão de recalque ainda deve permanecer zero).
- 4º Passo) Injetar. A peça deve permanecer igual.
- 5º Passo) Agora continue injetando e gradualmente aumentando o tempo da pressão de recalque. Após cada aumento de tempo, pese a peça. O peso deve aumentar.
- 6º Passo) Quando o peso estabilizar-se, a peça injetada está pronta. E este é o tempo necessário para a pressão de recalque.

C. Método de discretização e solução do sistema linear

Apresenta-se aqui o método dos volumes finitos (Patankar, 1980) e o método TDMA (Patankar, 1980) utilizados para a solução da equação diferencial parcial que define o modelo de extração térmica do PVB.

A Equação (C.1) define a conservação da espécie química unidimensional e transiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \dot{S} \quad (\text{C.1})$$

O esquema da Figura C.1 ilustra o método dos volumes finitos.

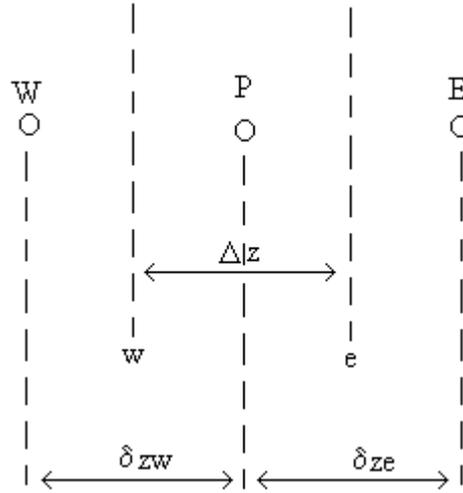


Figura C.1 – Esquema do método dos volumes finitos definindo os volumes de controle.

A idéia básica da formulação do volume de controle é facilmente entendida quando vista como uma interpretação física. O domínio de cálculo é dividido em um número de volumes de controle não sobrepostos, existindo um volume de controle cercado cada ponto da malha. A equação diferencial é integrada em cada volume de controle.

Usando uma formulação implícita no tempo e integrando entre w e e tem-se a Equação (C.2):

$$A_p C_p = A_e C_e + A_w C_w + B \quad (\text{C.2})$$

Os coeficientes ficam assim definidos:

$$A_e = D_e / \delta z e$$

$$A_w = D_w / \delta z w$$

$$A_p = A_e + A_w + \Delta z / \Delta t$$

$$B = A_p^o C_p^o + S \Delta z$$

$$A_p^o = \Delta z / \Delta t$$

A Equação (C.2) aplica-se aos pontos intermediários. Devido às condições de contorno, a discretização nas fronteiras é definida de forma diferente.

Na fronteira $z = 0$, ou seja, ponto central, a condição de simetria é imposta. Um volume de controle fictício na fronteira é utilizado, como mostra a Figura C.2:

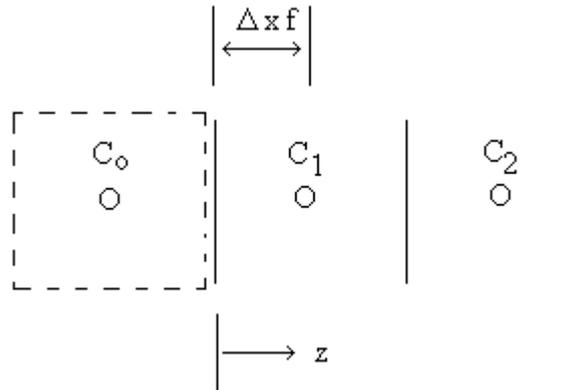


Figura C.2 – Esquema do volume de controle na fronteira – ponto central $z = 0$.

A Equação (C.3) descreve o fluxo difusivo em f :

$$j_f = -D_f \frac{C_1 - C_0}{2\Delta x_f} \quad (\text{C.3})$$

Como existe simetria, $j_f = 0$ e assim $C_0 = C_1$. Assim a discretização em $z = 0$ torna-se:

$$A_p(0)C(0) = A_e(0)C(1) + B(0) \quad (\text{C.4})$$

Os coeficientes são definidos abaixo:

$$A_p(0) = 1$$

$$A_e(0) = 1$$

$$A_w(0) = 0$$

$$B(0) = 0$$

A fronteira definida pela superfície, em $z = L$, tem a concentração prescrita e usando um volume de controle fictício como mostra a Figura C.3:

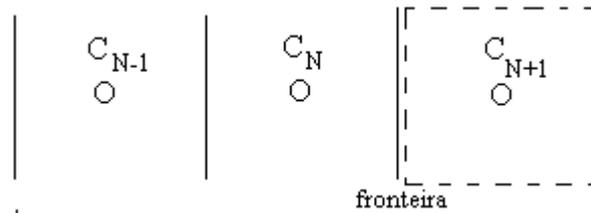


Figura C.3 – Esquema do volume de controle na fronteira – superfície $z = L$.

A concentração na fronteira é conhecida e pode ser relacionada com as outras concentrações de acordo com a Equação (C.5):

$$C_f = \frac{C_N + C_{N+1}}{2} \quad (\text{C.5})$$

Como a condição prescrita é de concentração nula na superfície, $C_f = 0$, tem-se para o volume de controle $N+1$ os seguintes coeficientes:

$$A_p(N+1) = 1$$

$$A_w(N+1) = -1$$

$$B(N+1) = 0$$

Os coeficientes acima definidos devem ser estruturados em forma de matriz. O sistema algébrico pode ser escrito conforme a Equação (C.6):

$$A.C = b \quad (\text{C.6})$$

Onde A é a matriz de coeficientes das equações, C é o vetor solução e b é o vetor de termos fontes das equações.

Para o sistema formado, tem-se as matrizes mostradas nas Equações (C.7), (C.8) e (C.9):

$$A = \begin{bmatrix} A_p(0) & A_e(0) & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ A_w(1) & A_p(1) & A_e(1) & 0 & & \vdots & \vdots \\ 0 & A_w(2) & A_p(2) & A_e(2) & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & A_w(N) & A_p(N) & A_e(N) \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & A_w(N+1) & A_p(N+1) \end{bmatrix} \quad (C.7)$$

$$C = \begin{bmatrix} C(0) \\ C(1) \\ C(2) \\ \vdots \\ \vdots \\ C(N) \\ C(N+1) \end{bmatrix} \quad (C.8)$$

$$B = \begin{bmatrix} B(0) \\ B(1) \\ B(2) \\ \vdots \\ \vdots \\ B(N) \\ B(N+1) \end{bmatrix} \quad (C.9)$$

Desta forma tem-se um sistema linear a ser solucionado. O algoritmo TDMA é utilizado devido à natureza tri-diagonal da matriz de coeficientes A . O nome TDMA se refere ao fato de que quando a matriz dos coeficientes das equações é escrita, todos os coeficientes diferentes de zero se alinham ao longo de 3 diagonais da matriz.

O algoritmo para o método é mostrado a seguir:

$$\begin{cases} P(0) = A_e(0) / A_p(0) \\ Q(0) = B(0) / A_p(0) \end{cases}$$

Isto possibilita o início da “*Forward substitution*”

```
FOR I = 1, N + 1
  P(I) = A_e(I) / [A_p(I) - A_w(I).P(I - 1)]
  Q(I) = [B(I) + A_w(I).Q(I - 1)] / [A_p(I) - A_w(I).P(I - 1)]
END
```

e “*Back substitution*”

```
C(N + 1) = Q(N + 1)
FOR I = N, 0
  C(I) = C(I + 1).P(I) + Q(I)
END
```

D. Código Fortran 90 utilizado

```
PROGRAM Debinding
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  DIMENSION Co(1000),H(1000),V1(1000),V2(1000),Pv(1000),
+ Cn(1000),D(1000),Q(1000),CPol(1000)
  DIMENSION AP(1000),AE(1000),B(1000),AW(1000),P1(1000),Q1(1000),
+ U1(1000),C2(1000),R1(1000)

C constants in use

  DATA R/8.3143/
  DATA ROc/3987.0/
  DATA ROp/833.0/
  DATA Zi/0.46/
  DATA cK11_W, cK12_W, C2_1, C2_2/5.52D-7, 7.22D-7, 220, 45/
  DATA Tg_1, Tg_2, v0_1, v0_2/223, 341, 0.89D-3, 0.97D-3/
  DATA RK0/418./
  DATA E/6.84D4/
  DATA D0/0.000692/
  DATA ED/38370.0/
  DATA Vc, Vvi/0.55, 0.3073/
  DATA ctA, ctB, ctC/ 3.59112, 952.851, -82.569/
  DATA Ti/300/
  DATA N/25/
  DATA M/950/
  DATA X/1/

C Running instructions
```

```

C      Control volume thickness
C      The boundary conditions are set using fictitious control volumes
C      The total number of points is N+1
      DR = R0/N

C      Data for mass balance
      PI=DACOS(-1.0D0)
      REXT=7.05D-3
      AREA=2*PI*REXT**2
      VOL=AREA*2*R0
      Cpol0=CMASS0/VOL
      Cs0=(CMASST-CMASS0)/VOL
      C0=0.0D0

C      Start of loop for the heating rate Zh
      DO Zh = Z1,Z2,DZ

C      Heating rate in K/seconds
          Z = Zh/3600
C      Step of temperature to change in K
          DT = 1
C      Time step for finite volumes in seconds = time to change DT K
          Dtime = DT/Z
C      Set initial conditions
          DO I = 0,N+1
              Co(I) = C0
              Cn(I) = C0
              Cpol(I) = Cpol0
          ENDDO
          CONTINUE
C      Set initial total mass
          CMASS=CMASST
C      CALCULATION OF MONOMER PRODUCTION FOR EACH TEMPERATURE
          DO J = 0,M
              T = J*DT + Ti
              V1(J) = 0.001225 + 0.00000083*(T-290)
              V2(J) = 0.00123 + 0.00000000369*(T-341)
              Pv(J) = 10**(ctA-ctB/(T+ctC))
          ENDDO
          CONTINUE
C      START LOOP FOR TEMPERATURE INCREASE
          DO J = 0,M-1
C      Set current temperature
              T = J*DT + Ti
              Xi = 0.34 + 0.065/8314/T*(18.4 - 23.11)**2*1E6
C      START LOOP FOR POSITION
              DO I = 1,N
C      CALCULATES DEGRADATION RATE
                  H(I)=Cpol(I)/Cpol0
                  Vv = 0.1427*(1-H(I)) + Vvi
                  Vp1 = 1.0 - Vc - Vv
                  Q(I) = RK0*exp(-E/(R*T))*Cpol(I)
C      CALCULATES DIFFUSION COEFFICIENT
                  W1 = Co(I)/(ROp*(1.0 - Vc))
                  PHI = W1*V1(J)/((1.0-W1)*V2(J) + W1*V1(J))
                  Vf = cK11_W*W1*(C2_1 + T - Tg_1) + cK12_W*(1.0-W1)*(C2_2 + T - Tg_2)
                  D01 = D0 * exp(-Ed/(R*T))
                  PW = -(W1*V0_1 + (1.0 - W1)*Zi*V0_2)
                  XP = 1.0 - 2.0*Xi*PHI
                  Dp1 = D01*(1 - PHI)**2*xp*exp(PW/Vf)
                  IF(Dp1.GT.0.0)THEN
                      THU = 1000.0
                      DV3 = THU*Dp1

```

```

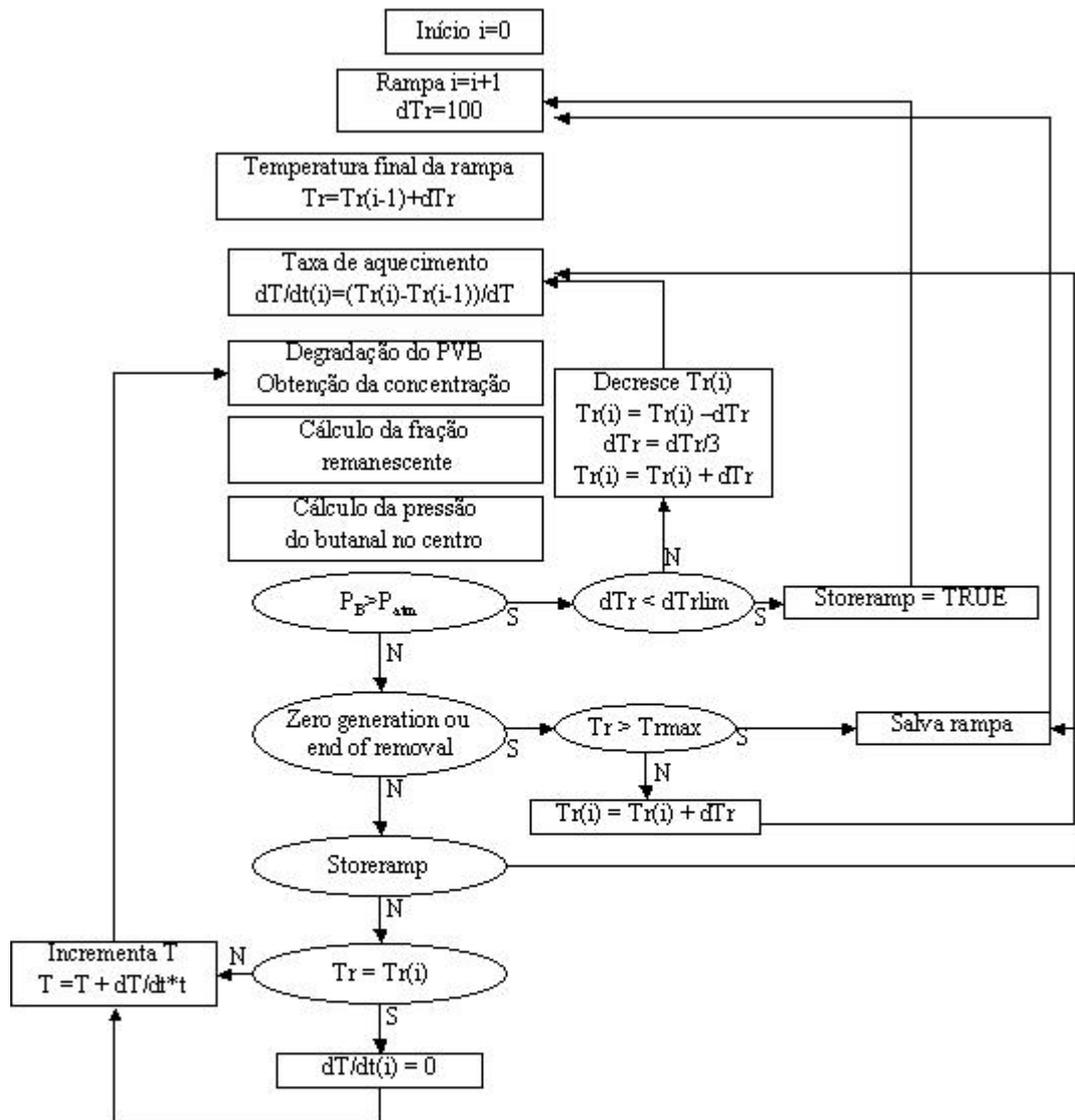
ALFA1 = 3.0*DV3*Vv*Dp1/(DV3 + 2.0*Dp1)
ALFA2 = 3.0*Vv*Dp1/(DV3 + 2.0*Dp1)
TOP = Dp1*Vp1 + ALFA1
BOT = Vp1 + 3.0*Vc/2 + ALFA2
D(I)=TOP/BOT
ENDIF
ENDDO
CONTINUE
C Diff for the fictitious volumes
D(0)=D(1)
D(N+1)=D(N)
C CALCULATE THE FINITE VOLUMES COEFFICIENT MATRIX:
C APPLY BC AT X=0: SYMMETRY
AW(0)=0.0
AE(0)=1.0
AP(0)=1.0
B(0)=0.0
C CALCULATE COEFFICIENTS
DO I=1,N
C Interface diffusivity: Patankar's average
DIFW=D(I)*D(I-1)*2.0/(D(I-1)+D(I))
DIFE=D(I)*D(I+1)*2.0/(D(I+1)+D(I))
C Matrix coefficients
AW(I)=DIFW/DR
AE(I)=DIFE/DR
AP(I)=AW(I)+AE(I)+DR/Dtime
B(I)=Co(I)*DR/Dtime+Q(I)*DR
ENDDO
CONTINUE
C APPLY BC AT X=L: C=0
AW(N+1)=-1.0
AE(N+1)=0.0
AP(N+1)=1.0
B(N+1)=0.0
C SOLVE THE SYSTEM USING THE TDMA
P1(0)=AE(0)/AP(0)
Q1(0)=B(0)/AP(0)
C Forward elimination
DO I=1,N+1
P1(I)=AE(I)/(AP(I)-AW(I)*P1(I-1))
Q1(I)=(B(I)+AW(I)*Q1(I-1))/(AP(I)-AW(I)*P1(I-1))
ENDDO
CONTINUE
C Back substitution
Cn(N+1)=Q1(N+1)
DO I=N+1,0,-1
Cn(I)=P1(I)*Cn(I+1)+Q1(I)
ENDDO
CONTINUE
C MASS BALANCE
C Outer surface mole concentration (should be zero)
Cf=(Cn(N+1)+Cn(N))/2.0
C Diffusion mass flow out of the sample:
FDIFF=D(N)*(Cn(N)-Cf)/(DR/2.0)*AREA*2
C Remaining mass:
CMASS=CMASS-FDIFF*Dtime
C Mass fraction remaining:
CMASSREM=CMASS/CMASST
C CALCULATE VAPOR PRESSURE AT CENTERLINE
Cn0 = Cn(1)/(ROp*(1.0 - Vc))
Vm = Cn0*V1(J+1)/(Cn0*V1(J+1)+(1.0 - Cn0)*V2(J+1))
Pv(J+1) = Pv(J+1)*Vm*exp(1.0 - Vm + Xi*(1.0 - Vm)**2)*
1 1E5
C is Pv>ambient?
IF(Pv(j+1).ge.101325.0) THEN

```

```

          T = (J+1)*DT + Ti
        ENDIF
C      UPDATE INITIAL CONCENTRATION FOR NEXT TIME STEP
        DO I=0,N+1
          Co(I)=Cn(I)
C      CALCULATE POLYMER REMAINING
          Cpol(I) = Cpol(I)-Q(I)*Dtime
          IF (Cpol(I).LE.1.0D-20) THEN
            Cpol(I)=1.0D-20
          ENDIF
        ENDDO
      CONTINUE
    ENDDO
  CONTINUE
ENDDO
CONTINUE
STOP
END
```

E. Fluxograma do método de obtenção do programa ótimo de remoção de PVB



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)