

ELABORAÇÃO DE UMA NOVA ROTA DE ELIMINAÇÃO DE LIGANTE DA CERÂMICA DE ALUMINA

*Willian Trindade, Alaelson Vieira Gomes e Luís Henrique Leme Louro**
Seção de Engenharia Mecânica e Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia,
Rio de Janeiro/RJ, Praça General Tibúrcio, no 80, 3o andar, SE/2, Bairro Praia Vermelha/
Urca, CEP 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
**louro@ime.eb.br*

RESUMO

A remoção incompleta do ligante e a termólise descontrolada podem introduzir novos defeitos durante o processamento cerâmico. Este trabalho apresenta uma nova rota de eliminação do polietileno glicol, usado como ligante na alumina e compara os resultados de densidade e de tamanho de poros com a rota utilizada por outros pesquisadores. Para a elaboração desta rota foram feitas análises de termogravimetria (TG), *análise* térmica diferencial (DTA), Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos demonstraram que a nova rota emprega um tempo maior, mas proporciona um diâmetro médio de poros menor, o que influencia, favoravelmente, o processamento do cerâmico e as propriedades mecânicas do produto final.

Palavras-chave: *alumina, ligante, polietileno glicol, termólise.*

ABSTRACT

Incomplete binder removal and uncontrolled thermolysis may introduce new defects during ceramic processing. This paper presents a new route of elimination of polyethylene glycol, used as binder in the alumina and compares the results of density and of pore size with the route used by other researchers. To produce this route analyzes were made of thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), apart from the above mentioned. The results obtained showed that the new route employs a longer time, but provides a smaller average pore diameter, which influenced, favorably, both the processing of ceramic and the final product mechanical properties.

Keywords: *alumina, binder, polyethylene glycol, thermolysis.*

INTRODUÇÃO

Os ligantes são aditivos do processamento cerâmico, constituído por moléculas

las poliméricas ou partículas coloidais, que são adsorvidos e promovem uma ponte entre as partículas cerâmicas. A sua principal função é aumentar a resistência a verde do material conformado para que ele possa ser manuseado mais facilmente (Reed, 1995).

A fórmula do polietileno glicol (PEG) é $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ onde n representa o número de grupos de óxido de etileno presentes, e é utilizado, na indústria cerâmica, como ligante. O PEG é suscetível a oxidação por ataque de radicais livres, pois as elevadas deformações nas dobras das cadeias de estrutura lamelar diminuem a energia de ativação para remoção do hidrogênio. A sua degradação térmica produz produtos de baixo peso molecular, que provocam uma redução do ponto e do calor de fusão (Seongok, 1997).

A termólise dos aditivos, não removidos durante a secagem, é um passo importante antes da densificação na sinterização. A remoção incompleta do ligante e a termólise descontrolada pode introduzir uma nova população de defeitos no corpo verde da cerâmica. Estes defeitos podem reduzir o rendimento ou prejudicar o desempenho. A sua retirada é dependente da composição do material de ligação e do tipo de gás e do seu fluxo no ambiente e nos poros do material (Reed, 1995).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: alumina da empresa nacional Treibacher Scheimittel, cuja fabricação é similar à da alumina APC-2011 SG, o aditivo foi a nióbia HP da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e o ligante foi polietilenoglicol de peso molecular 200 da VETEC.

A etapa do processo de fabricação das amostras consistiu na mistura de pó de alumina com 4% em peso de nióbia e 1,3% de polietilenoglicol (PEG). Posteriormente, o pó foi colocado na estufa para secagem. O pó seco foi desaglomerado e depois foi peneirado. A prensagem uniaxial foi realizada usando o método dos dois punções móveis e da camisa flutuante, com pressão de 80 MPa. O corpo verde foi sinterizado na temperatura de 1400° C por um período de 3 horas.

As análises térmicas do PEG foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo DTA-50. As amostras foram colocadas em cadinho de platina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 ml/min, a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min, num intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C.

Os ensaios de termogravimetria (TG) no pó cominuído foram desenvolvidos com aproximadamente 5 mg de amostra, colocadas em cadinho de platina, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 30 ml/min, a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min, num intervalo de temperatura de 25 a 500 °C. O equipamento utilizado foi Shimadzu modelo TGA-50.

As análises calorimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo DSC-60 e os ensaios foram desenvolvidos com aproximadamente 3 mg de PEG adicionado ao pó cerâmico, para verificar a alteração do seu comportamento com o aumento de temperatura após a moagem, a amostra foi colocada em um cadinho de alumínio fechado, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 ml/min, a taxa de aquecimento foi de 20° C/min, num intervalo de temperatura de 25 a 600° C.

A espectroscopia no infravermelho da amostra foi realizada em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, na região entre 4000-650 cm^{-1} , empregando-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros em transmissão foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 6 varreduras por ensaio e foram processados em um gerenciador de dados marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Express.

As medidas de diâmetro médio de poros das cerâmicas foram determinadas por meio de Analisador Automático de Adsorção Física Micrometrics, modelo ASAP 2010. Para o cálculo 0,3 g da cerâmica sinterizada foi desgaseificada com nitrogênio a uma temperatura de 250 °C por 2 h.

A densidade das amostras sinterizadas foi calculada por meio da norma NBR 6220, da ABNT fundamentada no princípio de Arquimedes. As massas foram medidas com aproximação de 1×10^{-3} g sob temperatura constante, com uma balança Gehaka modelo BK 300.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Investigação do Polietilenoglicol

O primeiro passo deste trabalho foi realizar as análises de TG e DTA do PEG, como recebido, para verificar como o ligante se comporta frente a um tratamento térmico.

No DTA (Figura 01) verifica-se que o pico da curva do gráfico ocorre na temperatura de 292,97° C. Isto indica que esta temperatura pode ser o ponto de vaporização do PEG, pois, em geral, a vaporização na termólise é endotérmica. Este resultado está coerente com a literatura, a qual cita que a temperatura de início (“onset”) da vaporização do PEG, na atmosfera de nitrogênio (N_2), é por volta de 300° C (Reed, 1995).

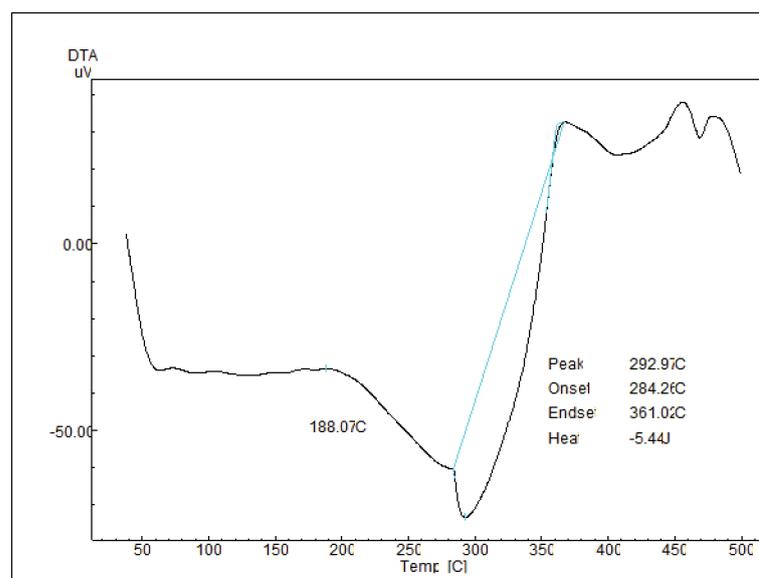


Figura 01. DTA do PEG.

Observa-se que a forma da curva do TG (Figura 02) está de acordo com outros pesquisadores, ou seja, a perda de massa do ligante ocorre em um único

estágio (Seongok, 1997).

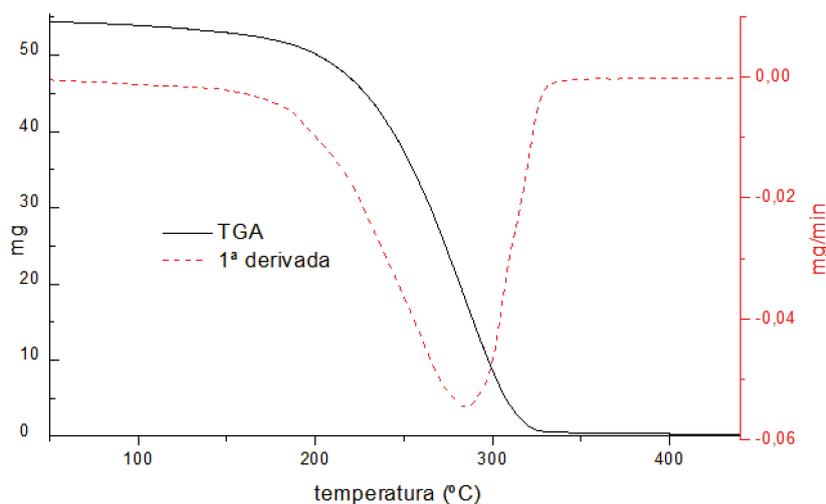


Figura 02 – TG do PEG.

Observou-se também que o valor da temperatura de início da perda de massa (“onset”) é de 235,54° C e que a temperatura do término da degradação (“End”) é de 329,52° C. Observa-se ainda que a 1ª derivada, onde o máximo do pico representa a temperatura de maior velocidade de perda de massa (Lucas, 2001), é de 283,78° C e que a massa perdida foi de 99,33%.

INVESTIGAÇÃO DO POLIETILENOGLICOL ADICIONADO AO PÓ

Tendo em vista que as interações inter e intramoleculares influenciam fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero (Paoli, 2008), a etapa seguinte foi realizar o DSC e a termogravimetria no ligante adicionado ao pó.

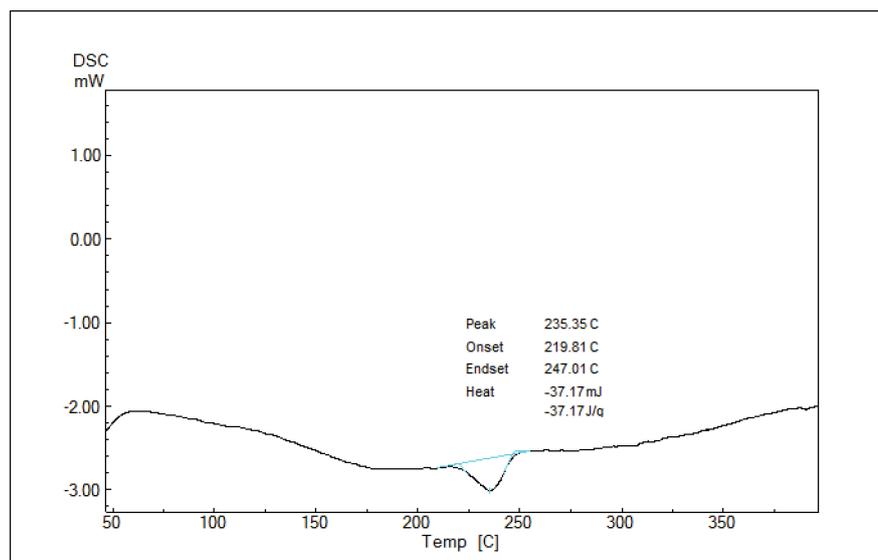


Figura 03 – DSC do ligante adicionado no pó.

No DSC (Figura 03) verifica-se que a temperatura de início (“onset”) da vaporização do PEG sofreu alteração. O resultado, 235° C, indica que o PEG sofreu uma

redução da massa molar. Quanto menor a massa molar menor é a estabilidade térmica (Lucas, 2001).

Na figura 4, verifica-se que perda de massa do ligante ocorre em mais de um estágio, que as temperaturas de início e da 1ª derivada sofreram alterações e a perda de massa correspondeu a 1,26 %, valor coerente com a quantidade de ligante adicionado.

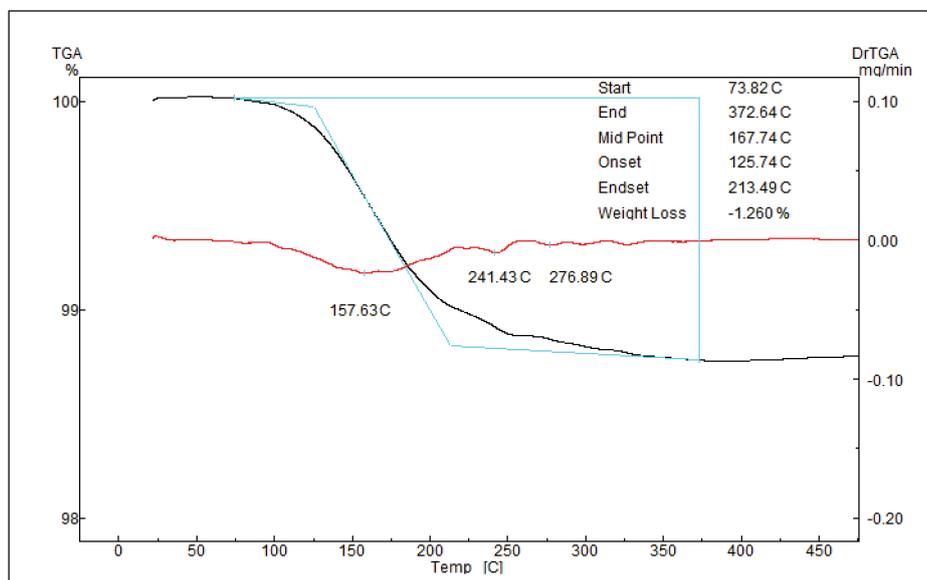


Figura 04 – TG do ligante adicionado no pó.

Comparando os resultados da termogravimetria (Figuras 02 e 04), observa-se, na curva termogravimétrica da figura 04, uma diminuição da temperatura do início da perda de massa do ligante, conforme tabela 01. Além disso, a forma da sua curva foi alterada, caracterizando que a perda de massa do ligante ocorre em mais de um estágio.

Tabela 01 – Temperaturas do TGA do PEG e do PEG adicionado no pó.

temperaturas	PEG	PEG adicionado no pó
início (° C)	235,54	125,74
1ª derivada (° C)	283,78	157,63
término (° C)	329,52	372,64

Ao mesmo tempo pode-se notar que há uma modificação perceptível no mecanismo de degradação térmica do ligante com pó adicionado ou sem o pó, pois as curvas da primeira derivada (Figuras 02 e 04) não são idênticas no seu formato.

A diminuição das temperaturas de início da perda de massa e da 1ª derivada do PEG adicionado ao pó indica que a cadeia polimérica sofreu alteração durante o processo de cominuição, ou seja, ocorreu cisão mecânica das ligações químicas. Com a redução do tamanho das cadeias das macromoléculas a mobilidade aumenta e o transporte de calor se torna mais eficiente, o que tende a favorecer a degradação térmica (Paoli, 2008).

O aumento da temperatura do término da degradação no pó pode ser explicado pela hidratação da alumina. A desidratação da Al_2O_3 ocorre em temperaturas

maiores que 320° C (Reed,1995).

Após analisar os resultados foi elaborada uma rota de eliminação do ligante (Figura 05) com a temperatura variando de 25° a 375° C e com um patamar em 158° C.

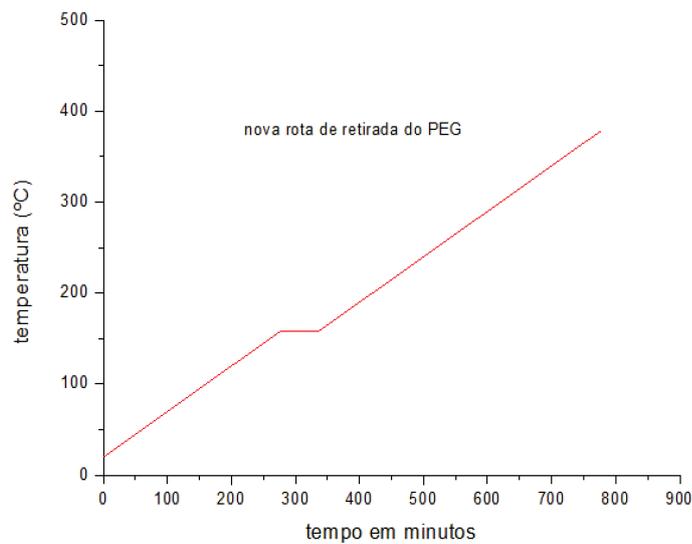


Figura 05 – Nova rota utilizada para retirada do PEG.

Como os polímeros em geral são bons isolantes térmicos, ou seja, tem baixa condutividade térmica, o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercem um efeito marcante na sua estabilidade térmica (Paoli, 2008). Devido a isto a taxa de aquecimento escolhida foi de 0,5° C / min.

Para confirmar se a nova rota conseguiu remover o ligante, foi feita uma análise de espectroscopia no infravermelho do pó antes, cor preta, e depois do tratamento térmico, cor azul (Figura 06).

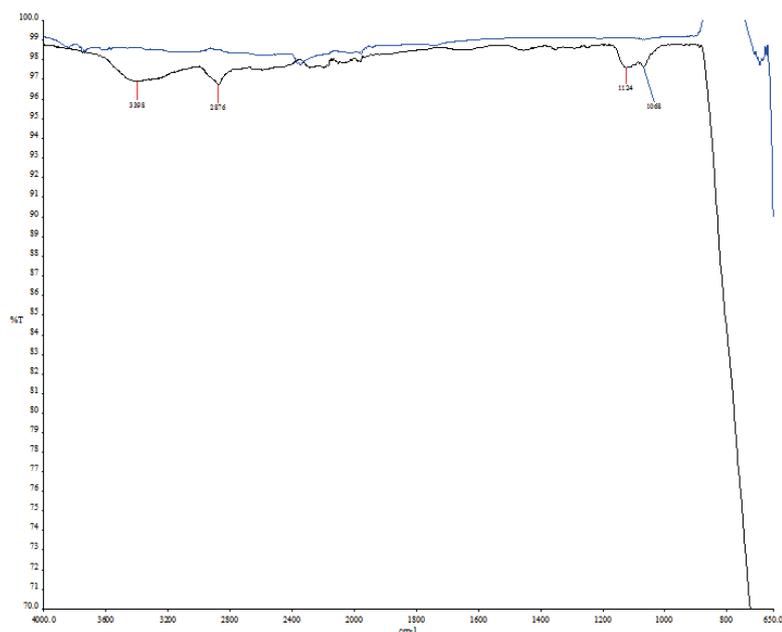


Figura 06 – FTIR do pó com e sem ligante.

Na análise do pó, antes da retirada do ligante, destacam-se quatro regiões: em 3.398 cm^{-1} observa-se uma banda bem ampla referente à vibração de estiramento do grupo OH, em 2.876 cm^{-1} tem-se uma banda de estiramento C-H indicando a presença de alcanos, em 1.124 cm^{-1} vê-se uma banda de estiramento do grupo C-O-C indicando a presença de éter e em 1.068 cm^{-1} detecta-se uma banda de estiramento do grupo C-O indicando a presença de álcool. As bandas mencionadas são típicas do polietilenoglicol (Shaobing, 2003, Kolhe, 2003 e Zacharuk, 2011).

Na análise feita após o aquecimento verificou-se a ausência das bandas supracitadas. Portanto, o resultado obtido indica que a nova rota obteve êxito na retirada do ligante do corpo verde.

COMPARAÇÃO ENTRE AS ROTAS

A eliminação do PEG no corpo verde, realizada por outros pesquisadores, foi feita entre as temperaturas de 25°C a 500°C , com uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e com um patamar de 1 hora na temperatura final, para garantir a retirada do ligante (Rocha, 1987), conforme mostra a figura 07.

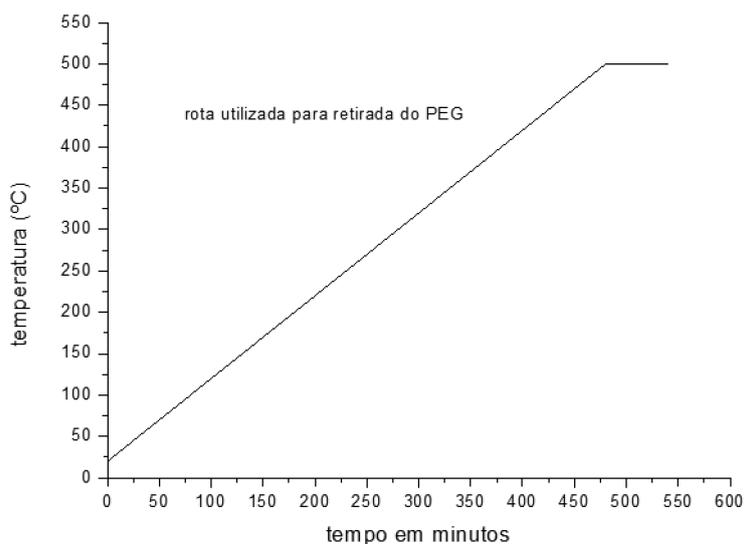


Figura 07 – Rota utilizada para retirada do PEG.

O corpo verde deve sobreviver a termólise sem a formação de trincas ou de poros expandidos, quando a escolha da rota é apropriada (Reed, 1995). Devido a este fato, foram realizadas análises de tamanho de poros, verificação de trincas e cálculo da densidade nas cerâmicas sinterizadas pelas duas rotas.

A figura 08 mostra as cerâmicas sinterizadas pelas duas rotas, onde a amostra identificada pela letra c representa a rota nova. Verifica-se que não existem trincas em nenhuma delas.



Figura 08 – Foto das cerâmicas sinterizadas pelas duas rotas

Os resultados, constantes na Tabela 2, revelaram que pela nova rota de evaporação de ligante, o tamanho médio dos poros foi menor do que na rota antiga, porém as densidades, estatisticamente, não sofreram alteração.

Tabela 02 – Faixas das bandas dos grupos característico do PEG.

rota empregada	densidade média (g/cm ³)	tamanho médio de poros (Å)
antiga	3,53 ± 0,02	71,6946
nova	3,56 ± 0,01	41,1441

Portanto, os resultados indicaram que a nova rota promoveu um aumento na quantidade de poros menores por unidade de volume, o que pode ser atribuído ao patamar de temperatura mais baixo utilizado pela nova rota que diminuiu a pressão de saída dos gases.

Apesar da tendência de poros com diâmetros menores proporcionar uma melhor densificação na sinterização quando comparada com poros de diâmetros maiores (Randall, 1996), foi constatado que este efeito não ocorreu. Isto indica que a redução do tamanho de diâmetro médio, alcançada pela nova rota, não foi suficiente para melhorar a densificação de forma significativa, devido ao aumento da densidade dos poros menores da nova rota.

CONCLUSÃO

No decorrer do trabalho, verificou-se que a taxa de aquecimento é muito importante na termólise. Quando a taxa de aquecimento foi reduzida de 1° para 0,5° C/min. constatou-se a ocorrência de uma redução de tamanho dos poros. Esta redução é responsável pelo pequeno aumento na densidade.

Neste artigo ficou demonstrado que não existe necessidade de realizar um patamar na temperatura de 500° C por uma hora, pois a retirada do ligante, adi-

cionado ao pó, e da água, desidratação da alumina, ocorre em uma temperatura inferior a 373° C.

Os resultados indicam que a nova rota é mais eficiente do que a antiga, apesar de empregar um tempo maior (228,2 min.), mas proporciona um diâmetro médio de poros menor, o que favorece uma melhor densificação na sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Kolhe, P.; Rangaramanujam, M. K.; *Improvement in Ductility of Chitosan through Blending and Copolymerization with PEG: FTIR Investigation of Molecular Interactions; Biomacromolecules* **2003**, *4*, 173-180.
- Lucas, E. F.; Bluma, G. S.; Elisabeth, M.; *Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. E-papers: 2001.*
- Paoli, M. A.; *Degradação e Estabilização de Polímeros, Editora Artliber: 2008.*
- Randall, M. G.; *Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons: New York/ Chichester/ Brisbane / Toronto / Singapore, 1996.*
- Reed, J. S.; *Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons: New York/ Chichester/ Brisbane / Toronto / Singapore, 1995.*
- Rocha, J. C.; *Produção de Alumina Sinterizada a partir do Pó e Otimização dos Parâmetros de Sinterização para a Máxima Resistência Mecânica, Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 1981.*
- Seongok, H.; Chongyoun, K.; Dongsook, K.; *Thermal/oxidative Degradation and Stabilization of Polyethylene Glycol; Polymer*, **1997**, *38*, 317-323.
- Shaobing, Z.; Xianmo, D.; Hua, Y.; *Biodegradable Poly(e-caprolactone)-Poly(ethylene glycol) Block Copolymers: Characterization and Their use as Drug Carriers for a Controlled Delivery System; Biomaterials*, **2003**, *24*, 3563–3570.
- Zacharuk, M.; Becker, D.; Coelho, L. A. F.; Pezzin, S. H.; *Estudo da Reação entre Polietileno Glicol e Resina Epoxídica na Presença de n,n-dimetilbenzilamina. Polímeros*, **2011**, *21*, 73-77.