

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalurgia e de Materiais (PPGEM)

**DECERAGEM POR MICROONDAS NO PROCESSO DE FUNDIÇÃO
DE PRECISÃO (MICROFUSÃO)**

FABIO JOSÉ BENTO BRUM

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS) – 2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalurgia e de Materiais (PPGEM)

DECERAGEM POR MICROONDAS NO PROCESSO DE FUNDIÇÃO DE PRECISÃO (MICROFUSÃO)

FABIO JOSÉ BENTO BRUM
Químico

Trabalho realizado no Laboratório de Fundição, Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre (RS) – 2007

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Álvares Spim Jr. (UFRGS).

Co-Orientador: Prof. Dr. Ivo Vedana (PUCRS).

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos (PUCRS).



Prof. Dr. Ivo André H. Schneider (UFRGS).



Prof. Dr. André Arigony Souto (PUCRS).

Prof. Dr. Carlos P. Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico todo o esforço deste trabalho à minha família, pai, mãe e minha irmã, que me apoiaram e sempre me incentivaram.

A minha namorada, pelo apoio, compreensão, amizade e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Dr. Jaime Álvares Spim Júnior, pela orientação e apoio nos momentos de dificuldades.

Ao professor e Co-Orientador Dr. Ivo Vedana, meu agradecimento especial, pela sua dedicação, profissionalismo e disposição, auxiliando-me independentemente de seu horário de ensino.

A CAPES pelo apoio financeiro ao longo do curso com a bolsa de Mestrado.

Aos funcionários, professores coordenadores dos laboratórios de Polímeros, Físico-Química, Rodagem da Escola de Engenharia da UFRGS, pela colaboração na execução das atividades experimentais.

Aos colegas e bolsistas do Laboratório de Fundição (LAFUN) do Centro de Tecnologia (CT), pelo apoio nos trabalhos realizados no laboratório de microfundição.

Aos funcionários e direção da Faculdade de Química da PUCRS, que colocou a minha disposição todo o material de laboratório e equipamentos sofisticados, permitindo assim que o trabalho pudesse ser desenvolvido na sua maior parte no próprio Instituto de Química.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Ceras para modelos para o processo de microfusão	1
1.2 Definição da pesquisa	2
1.3 Adequação da metodologia à natureza da cera para modelo	2
2 OBJETIVOS	3
3 ESTADO DA ARTE.....	4
3.1 O processo de microfusão	4
3.2 Cera para modelos	7
3.2.1 Composição das ceras para modelos.....	7
3.2.2 Materiais utilizados na preparação de ceras para modelos.....	7
3.2.3 Enchimentos.....	8
3.2.4 Aditivos	9
3.2.5 Caracterização das ceras para modelos	10
3.3 Processos de degradação de materiais orgânicos.....	11
3.3.1 Degradação	11
3.3.2 Degradação termooxidativa	12
3.3.3 Degradação termomecânica.....	14
3.3.4 Degradação fotoquímica.....	17
3.3.5 Antioxidantes	21
3.4 Microondas.....	24
3.4.1 Aspectos fenomenológicos das microondas.....	25
3.4.2 Aquecimento por Microondas	28
3.4.3 Propriedades dielétricas	30
3.4.4 Espessura de penetração da microonda/material	33
3.4.5 A densidade média de potência	34

4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Forno microondas	36
4.2 Composição e fabricação da cera para modelos	37
4.3 Caracterização da cera para modelos.....	38
4.3.1 Descrição sumária das técnicas e métodos	38
4.3.2 Adequação da metodologia à natureza do material cera para modelos	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização da cera para modelos fabricada para a deceragem em microondas (cera novo lote)	42
5.2 Simulação da deceragem em forno microondas	48
5.3 Resultados e avaliação da degradação da cera para modelos ao longo dos ciclos de deceragem em autoclave e microondas.....	50
5.3.1 Testes físico-químicos	50
5.3.2 Curvas térmicas, curvas de viscosidade, curvas de expansão volumétrica e espectros	53
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	63
6.1 Conclusões.....	63
6.2 Sugestões para futuros trabalhos.....	64
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Preparação dos modelos: matriz e modelo [24].....	4
Figura 3.2 Cachos de modelos em cera [24].	4
Figura 3.3 Fabricação dos moldes, revestindo os cachos com camadas de material cerâmico [24].	5
Figura 3.4 Deceragem em autoclave [24].	5
Figura 3.5 Forno de calcinação do cacho cerâmico [24].....	6
Figura 3.6 Fusão e vazamento da liga no cacho cerâmico [24].....	6
Figura 3.7 Estrutura molecular do EVA [15].	9
Figura 3.8 Mecanismo geral de degradação de polímeros hidrocarbônicos, onde PH representa uma macromolécula.....	12
Figura 3.9 Energias de ligação em função do tipo de carbono para a ligação C-H [43].....	13
Figura 3.10 Diminuição da energia de ligação C-H em função do grupo carbonila [43].....	14
Figura 3.11 Diminuição da massa molar em função da variação da temperatura de processamento do PP. Curvas obtidas por cromatografia de alta resolução (SEC) [54].	15
Figura 3.12 Reações de cisão de cadeia e de reticulação para poliolefinas [43,45].	16
Figura 3.13 Variação da viscosidade de PP para vários ciclos de extrusões.....	16
Figura 3.14 Reação de iniciação na fotooxidação [61].	17
Figura 3.15 Esquema de mecanismo da fotooxidação de polímeros hidrocarbônicos. (a) processos de cisão da cadeia polimérica principal.	18
Figura 3.16 Principais reações químicas do ácido abiético, seus isômeros e derivados [62].	21
Figura 3.17 Curva genérica da absorção de oxigênio nos processos de oxidação de polímeros puros (a), na presença de hidroperóxido (b) e antioxidante(c). Adaptado da referência [13].....	22
Figura 3.18 (a) atuação do antioxidante inativando o radical peróxido e (b) estabilidade do radical inerte por ressonância [56].	23
Figura 3.19 Localização das microondas no espectro eletromagnético [71].	25
Figura 3.20 Princípio de ação das microondas [73].	27
Figura 3.21 Realinhamento de um dipolo em um campo eletromagnético [78].....	28
Figura 3.22 Esquema representando a polarização das moléculas de água devido à ação de um campo elétrico [79].	29
Figura 3.23 Mudanças nas propriedades dielétricas de um material cerâmico com a temperatura. Adaptado da referência [81].....	30

Figura 3.24 Comparação qualitativa do gradiente de temperatura com uma amostra aquecida por (a) aquecimento em um forno convencional (b) aquecimento em forno microondas. Adaptado de [83].	34
Figura 4.1 Esquema de um forno de microondas [70].	36
Figura 4.2 Forno microondas do tipo doméstico com potência máxima de 1.100 W e frequência de 2.45 GHz.	37
Figura 4.3 Forno tipo poço dotado de sistema de agitação e controle de temperatura.	38
Figura 5.1 Curvas de expansão-contração da cera de referência [15] e da cera novo lote utilizada na deceragem por microondas.	42
Figura 5.2 Curva de aquecimento, por DSC, e resfriamento da cera para modelos (novo lote). Deceragem em microondas.	43
Figura 5.3 Curva térmica de fusão, por DSC, da cera para modelos, (novo lote) para a deceragem em microondas.	44
Figura 5.4 Curva TGA da cera para modelos (novo lote) para a deceragem em microondas e a derivada obtidas em atmosfera inerte (N ₂) sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.	44
Figura 5.5 Espectro no infravermelho, FTIR, da cera para modelos (novo lote) para a deceragem em microondas.	45
Figura 5.6 Espectro no ultravioleta, UV-VIS, da cera para modelos (novo lote) preparada para a deceragem em microondas.	46
Figura 5.7 Espectro no ultravioleta, UV-VIS, do breu.	46
Figura 5.8 Variação da viscosidade em função do tempo da cera para modelos (novo lote) para a deceragem em microondas, a 80 °C, sob taxa de cisalhamento de 167 s ⁻¹ .	47
Figura 5.9 Forno microondas carregado com a cera antes da deceragem (início do ciclo).	49
Figura 5.10 Forno microondas carregado com a cera depois da deceragem (fim do ciclo).	49
Figura 5.11 Matriz e corpo de prova.	50
Figura 5.12 Variação do índice de refração da cera para modelos ao longo dos 12 ciclos simulados em microondas.	50
Figura 5.13 Variação do índice de refração da cera para modelos ao longo dos 12 ciclos simulados em autoclave.	51
Figura 5.14 Variação da dureza Shore D das ceras para modelo em função do numero de ciclos simulados em forno microondas.	51
Figura 5.15 Variação da dureza Shore D das ceras para modelo em função do numero de ciclos simulados em autoclave.	52
Figura 5.16 Variação da dilatação % das ceras para modelo em função do numero de ciclos simulados em forno microondas, para a temperatura de 60 °C.	52

Figura 5.17 Variação da dilatação % das ceras para modelo em função do numero ciclos simulados em autoclave, para a temperatura de 60 °C [15].....	53
Figura 5.18 Curvas térmicas DSC para a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem por microondas.....	54
Figura 5.19 Curvas térmicas DSC para a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem por autoclave [15].....	55
Figura 5.20 Viscosidade em função do tempo ao longo dos ciclos simulados para a cera decerada em microondas.....	56
Figura 5.21 Viscosidade em função do tempo ao longo dos ciclos simulados para a cera decerada em autoclave [15].....	56
Figura 5.22 Expansão volumétrica em função da temperatura para a cera decerada em microondas.....	57
Figura 5.23 Expansão volumétrica em função da temperatura para a cera decerada em autoclave.....	58
Figura 5.24 Espectros no infravermelho correspondentes a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem por microondas.....	58
Figura 5.25 Espectros no infravermelho correspondentes aos ciclos ímpares da cera para modelos decerada em autoclave [15].....	59
Figura 5.26 Espectros superpostos na faixa do ultravioleta do breu, cera virgem, cera ciclo 6 e cera ciclo 12 decerada em forno microondas.....	60
Figura 5.27 Espectros superpostos, no ultravioleta, da cera para modelos virgem, do breu e das amostras da cera para modelos padrão correspondentes aos ciclos ímpares de deceragem simulados em autoclave [15].....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Características que devem apresentar os enchimentos [15].	8
Tabela 3.2 Propriedades dos principais enchimentos para as ceras de Modelagem [15].	9
Tabela 3.3 Estabilidade térmica de alguns polímeros comerciais [45].	15
Tabela 3.4 Absorção de comprimento de onda para alguns polímeros comerciais [45,61].	17
Tabela 3.5 Energias de dissociação para algumas ligações químicas [45].	18
Tabela 3.6 Bandas de frequências das radiofrequências. Adaptado da referência [75].	26
Tabela 3.7 Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação (tangente de perda) de algumas substâncias (25°C e 3 GHz) [71].	31
Tabela 3.8 Constante dielétrica (ϵ') e fator perda dielétrica (ϵ'') para o polietileno de baixa densidade reforçado com fibra de vidro 33% em peso, na faixa de frequência de 2.2 a 3.3 GHz para diferentes temperaturas, adaptado de [75].	32
Tabela 3.9 Constante dielétrica (ϵ') e fator perda dielétrica (ϵ'') para o polietileno de baixa densidade reforçado com fibra de vidro 33% em peso, na faixa de frequência de 2.2 a 3.3 GHz para diferentes temperaturas. Adaptado de [75].	32
Tabela 4.1 Composição da cera para modelos [15].	37
Tabela 5.1 Parâmetros de controle das ceras utilizadas nas deceragens por autoclave (cera de referência [15]) e por microondas (cera novo lote).	42
Tabela 5.2 Viscosidade média e a Energia de ativação de fluxo da cera para modelos (novo lote) em diferentes temperaturas e sob diferentes tensões de cisalhamento.	47

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES

Símbolo	Descrição
Tc	Temperatura crítica
ϵ'	Constante dielétrica
ϵ''	Fator perda dielétrica
ϵ^*	Constante dielétrica complexa
Tan δ	Tangente de perda
ϵ_0	Permissividade do vácuo
Dp	Espessura de penetração da microondas
c	Velocidade da luz
π	Pi
f	Frequência
P	Densidade média de potência
ϵ_{eff}	Fator perda relativo efetivo
E	Intensidade do campo elétrico
μ_0	Permeabilidade do vácuo
μ_{eff}	Fator perda magnética efetiva
H	Intensidade do campo magnético
Hλ	Radiação
MFI	Índice de fluidez
EVA	Copoli (acetato de vinila)
PH	Macromolécula
PP	Polipropileno
PEB	Poliétileno de baixa densidade
PAD	Poliétileno de alta densidade
BHT	1-hidróxi-2,6-butil-4-metil benzeno
UV	Radiação ultravioleta
BHA	Butil-hidroxi-anisol
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
PG	Propil galato
EDTA	Ácido etileno diamino tetracético
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (<i>differential scanning calorimetry</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>)
UV-VIS	Ultravioleta visível
λ	Comprimento de onda

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi testar a estabilidade e a reciclabilidade de uma cera para modelos utilizada em microfusão, decerada em forno microondas, e comparar com resultados obtidos em deceragem realizada em autoclave. A cera foi elaborada a partir de EVA (2,50%), BHT (3,00%), Breu (37,5%), Parafina micro (24,0%), Parafina macro (18,0%) e Cera de polietileno (15,0%), sendo preparada por fusão em forno tipo poço termostatizado e caracterizada quanto ao teor de cinzas, expansão volumétrica, ponto de solidificação, dureza, curvas térmicas (DSC, DTA e TGA ou DTG), viscosidade, espectros no UV-VIS e FTIR. Foram simuladas sucessivas deceragens em microondas (ciclos), tomando, a cada deceragem, uma amostra e medindo as variações destas propriedades e perfis das curvas como indicador de sua estabilidade e reciclabilidade. Estes resultados, primeiramente, tem explicação considerando-se que: (a) os níveis energéticos das microondas que interagem com as moléculas da cera não apresentam valores de energia suficientemente altos para ativar reações de degradação significativas; (b) as ações termomecânicas, aos quais a cera é submetida no processo de deceragem em microondas, são brandas quando comparadas com as condições de deceragem em autoclave, onde a cera é submetida à fusão por vapor de água em altas temperaturas e pressões, a aquecimentos posteriores para remoção da água retida e à agitação mecânica, processo estes ausentes na deceragem por microondas; segundo mostram inequivocamente a maior estabilidade estrutural e química quando a deceragem é realizada em forno microondas e, portanto, a deceragem em forno microondas apresenta vantagens quando comparada com a deceragem em autoclave. Os resultados mostraram que as alterações observadas apresentaram menor intensidade quando a deceragem é realizada em microondas.

ABSTRACT

The objective of this work was to test the stability and the recyclability of a wax for models used in investment casting, dewaxed in microwave oven, and compare it with results obtained in dewaxing carried out in autoclave. The wax was made from EVA (2,50 %), BHT (3,00 %), Tar (37,5 %), Paraffin micro (24,0 %), Paraffin macro (18,0 %), polyethylene wax (15,0 %) being prepared by fusion in a thermostated well-type oven and characterized as for the ashes tenor, volumetrically expansion, solidification point, hardness, thermal curves (DSC, DTA and TGA or DTG), viscosity, specters in the UV-VIS and FTIR. It was simulated successive dewaxing in microwaves (cycles) taking at each dewaxing a sample and measured the variation of these properties and the curves profiles as indicator of its stability and recyclability. Firstly, these results have explanation when one considers the following: (a) the energetic levels of the microwaves that interact with the wax molecules do not present sufficiently high values of energy to activate significant degradation reactions; (b) the thermomechanic actions, which is subjected the wax in the microwaves dewaxing process, are brand when compared with the dewaxing conditions in autoclave where the wax is subjected to fusion by steam of water in high temperatures and pressures, subsequent heating for the removal of the retained water and the mechanical agitation, process which is absent in the dewaxing by microwaves; secondly, they show unequivocally a major structural and chemical stability when the dewaxing is carried out in microwaves oven and, therefore, the dewaxing in microwaves oven presents advantages when compared with the dewaxing in autoclave. The results showed that the observed alterations presented less intensity when the dewaxing is carried out in microwaves.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Ceras para modelos para o processo de microfusão

A evolução técnica e científica vem exigindo o desenvolvimento de ceras de modelagem para o processo de microfusão com propriedades mais adequadas para a função a que se destinam na indústria de transformação [1]. Estas ceras, inicialmente misturas constituídas de parafinas, ceras microcristalinas, resinas e ceras naturais, apresentavam o inconveniente de aumentarem a dureza, a velocidade de resfriamento, o teor de cinzas e de não serem recicláveis. Novas ceras para modelos foram desenvolvidas introduzindo-se nas suas formulações componentes sintéticos, enchimentos e aditivos, permitindo a fabricação de peças de maior complexidade. Seguiu-se o desenvolvimento de ceras solúveis em água, ceras emulsionadas e ceras especiais. A tentativa de substituí-las por produtos sintéticos ainda não teve pleno sucesso devido à elevação do ponto de amolecimento e custos. As formulações atuais são misturas relativamente complexas de ceras vegetais, minerais e sintéticas, resinas naturais e sintéticas, enchimentos orgânicos, aditivos e, água [2-6].

O desempenho de uma cera para modelos é avaliado na indústria através de propriedades de engenharia necessárias para atender às exigências das diferentes etapas do processo de microfusão, como: ciclo de fabricação do modelo, fidelidade de cópia dos detalhes contidos na matriz de injeção, propriedades físicas à verde adequadas para o seu manuseio na montagem dos cachos, boa aderência a barbotina e alta estabilidade dimensional durante o período de secagem [4, 6]. A avaliação deste desempenho é efetuada pelos controles do ponto de fusão, resistência, tendência à formação de cavitação, expansão volumétrica, teor de cinzas, quantidade de enchimento, plasticidade, elasticidade, dureza e viscosidade, resistência à fluência, facilidade de soldagem e resistência da solda, resistência à oxidação, inércia química, resistência ao impacto, elasticidade e ausência de decantação de constituintes [4, 6-10].

Na microfusão a deceragem é realizada em autoclaves. A substituição de autoclaves por microondas é possível graças à presença de grupos polares nas moléculas dos compostos que constituem estas ceras e com as vantagens de

proporcionar um aquecimento rápido e seletivo, economizando tempo e energia [11, 12]. É de se esperar que a utilização desta tecnologia elimine a incorporação de água na etapa da deceragem e as operações para sua remoção na reciclagem que expõem as ceras para modelos a processos de degradação desencadeados pelo vapor de água, aquecimento e agitação mecânica [13, 14].

1.2 Definição da pesquisa

De longa data, o Laboratório de Fundição do Centro de Tecnologia da UFRGS, vem desenvolvendo pesquisa com ceras para modelos para o processo de microfusão. Como documenta a bibliografia, diversos trabalhos foram realizados pelos pesquisadores deste centro sobre o comportamento de cera para modelos na etapa de deceragem por forno *flash fire* e principalmente na deceragem por autoclave. O presente trabalho concretiza a idéia de introduzir, nesta área, a utilização do forno microondas na etapa da deceragem. Considerando os trabalhos já realizados neste centro e o acervo de dados relativos ao comportamento das ceras para modelos na etapa de deceragem por autoclave, julgou-se viável a utilização destes dados como referência para este trabalho [15]. O presente estudo da estabilidade estrutural e química da cera para modelos na deceragem por microondas é desenvolvido utilizando uma cera de mesma composição e seguindo-se a mesma metodologia utilizada, anteriormente, na sua deceragem em autoclave [15]. O lote de cera utilizada na deceragem em forno microondas tem a mesma composição da cera utilizada na deceragem por autoclave, ressaltando o fato de ser fabricada com matérias-primas disponíveis no mercado atual.

1.3 Adequação da metodologia à natureza da cera para modelos

As curvas térmicas (DSC, DTA e TGA), os espectros no ultravioleta (UV-VIS) e infravermelho (FTIR) têm aplicação limitada quando utilizados para avaliar e caracterizar materiais multicomponentes, como o caso da cera. Daí o procedimento de determinar valores de referência e perfis característicos das curvas da cera para modelo padrão virgem os quais são tomados como referência no monitoramento das alterações que acompanham as deceragens.

2 OBJETIVOS

Este trabalho, teve como objetivo geral, testar a estabilidade e a reciclabilidade de uma cera para modelos utilizada em microfusão, decerada em forno microondas e comparar com resultados obtidos na deceragem em autoclave, conforme Vedana [15, 16]. Neste primeiro estudo avaliou-se somente a interação cera/microonda, sem a presença de barbotinas, molde cerâmico.

Os objetivos específicos foram:

1) Preparar um lote de cera para modelos padrão e caracterizá-la determinando as temperaturas de fusão, teor de cinzas, dureza, índice de refração, expansão volumétrica, os espectros característicos no infravermelho e ultravioleta, as curvas térmicas: (DSC, DTA e TGA ou DTG) e curva da viscosidade.

2) Proceder à simulação de sucessivas deceragens em forno microondas e monitorar sua estabilidade estrutural e química por meio das propriedades, curvas e espectros peculiares das ceras para modelos citados.

3) Comparar os resultados obtidos na deceragem por autoclave e microondas.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 O Processo de microfusão

Entre os processos de fundição para a fabricação de peças, destaca-se o de microfusão ou cera perdida, cuja principal característica está no emprego de modelos e moldes consumíveis e a produção de peças com excelente precisão, máxima liberdade de desenho e detalhes em uma ampla variedade de metais e ligas que nenhuma outra técnica de fundição possibilita [4, 17-24]. Este processo inicia com a elaboração do projeto da peça que se quer produzir e a fabricação da matriz, que consiste em um molde bipartido da peça no qual a cera para modelos é injetada, como ilustra a Figura 3.1, resultando no modelo:

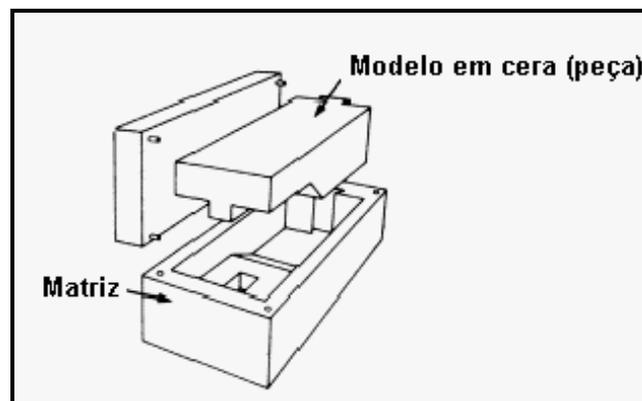


Figura 3.1 - Preparação dos modelos: matriz e modelo [24].

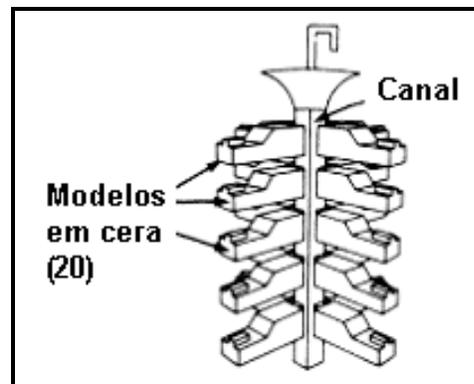


Figura 3.2 - Cachos de modelos em cera [24].

Os modelos armados em cachos, como ilustra a Figura 3.2, são revestidos com camadas de material cerâmico (barbotinas), como ilustra a Figuras 3.3.

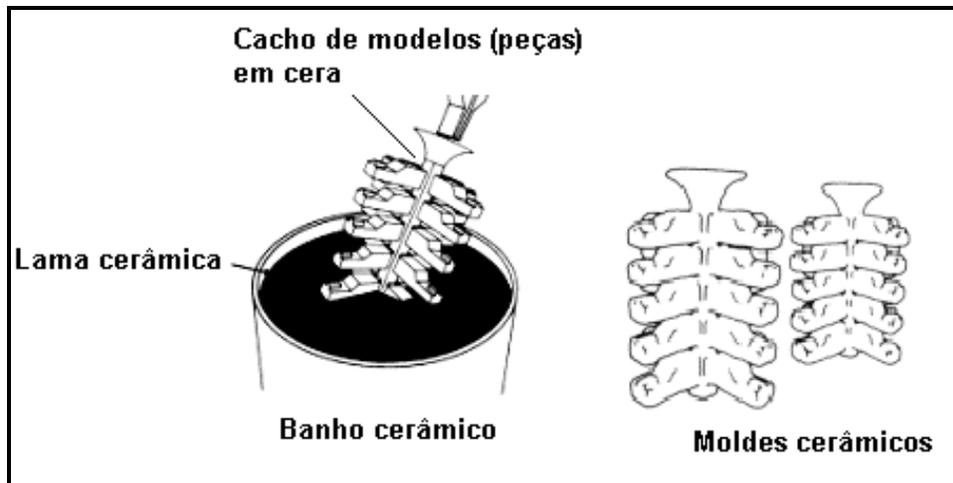


Figura 3.3 - Fabricação dos moldes, revestindo os cachos com camadas de material cerâmico [24].

Segue-se a deceragem, como ilustra Figura 3.4. Nesta etapa o cacho é levado à autoclave onde a cera é derretida, escorre para fora do molde e da autoclave e é recolhida e reciclada.

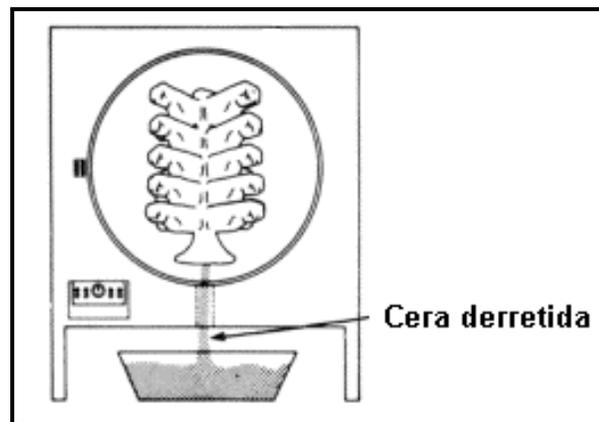


Figura 3.4 - Deceragem em autoclave [24].

O processo de microfusão é concluído com as etapas da calcinação, em uma temperatura de 1000°C, da casca cerâmica, como ilustra a Figura 3.5, o vazamento da liga, como ilustra a Figura 3.6, e a quebra, por vibração mecânica, do molde cerâmico e, por fim, a remoção da peça do cacho e acabamento final.

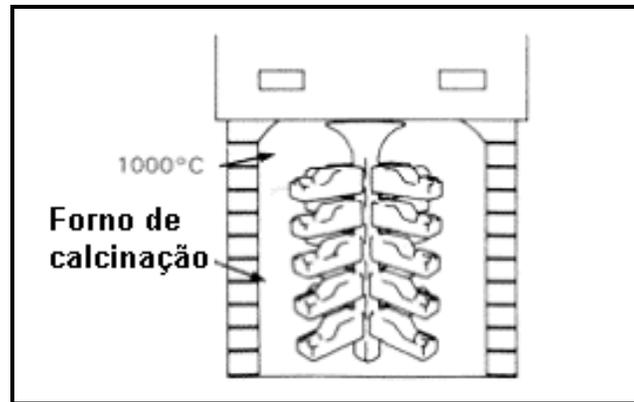


Figura 3.5 - Forno de calcinação do cacho cerâmico [24].

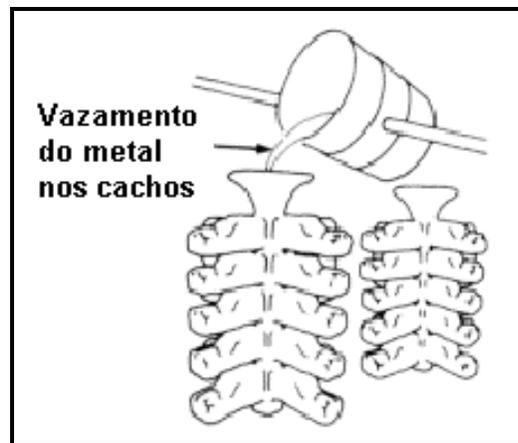


Figura 3.6 - Fusão e vazamento da liga no cacho cerâmico [24].

3.2 Cera para modelos

3.2.1 Composição das ceras para modelos

A evolução técnica e científica vem exigindo o desenvolvimento de ceras de modelagem para o processo de microfusão com propriedades mais adequadas para a função a que se destinam na indústria de transformação [25]. Estas, ceras, inicialmente misturas constituídas de parafinas, ceras microcristalinas, resinas e ceras naturais, apresentavam o inconveniente de aumentarem a dureza, a velocidade de resfriamento, o teor de cinzas e de não serem recicláveis. Novas ceras para modelos foram desenvolvidas introduzindo-se nas suas formulações componentes sintéticos, enchimentos e aditivos, permitindo a fabricação de peças de maior complexidade. Seguiu-se o desenvolvimento de ceras solúveis em água, ceras emulsionadas e ceras especiais. A tentativa de substituí-las por produtos sintéticos ainda não teve pleno sucesso devido à elevação do ponto de amolecimento e custos [4, 6, 7, 15, 25-27]. As formulações atuais são misturas relativamente complexas de ceras vegetais, minerais e sintéticas, resinas naturais e sintéticas, enchimentos orgânicos, aditivos e, água [2, 9, 10, 28, 29].

3.2.2 Materiais utilizados na preparação de ceras para modelos

As ceras naturais são constituídas de ésteres, de ácidos graxos (RCH_2COOR'), de álcoois ($R-CH_2OH$), de ácidos ($RCOOH$) e de hidrocarbonetos ($R-CH$). Suas moléculas apresentam cadeias carbônicas com mais de 16 carbonos com estruturas lineares, ramificadas e cíclicas [30, 31].

As ceras do petróleo são obtidas por destilação fracionada ou extração por solventes do petróleo. Elas são constituídas basicamente de hidrocarbonetos (C_{18} a C_{80}). As suas moléculas apresentam cadeias carbônicas lineares (n-parafinas), ramificadas (iso-parafinas) e cíclicas (ciclo parafinas) [31, 32].

Das **ceras sintéticas**, as mais utilizadas são as ceras poliméricas de baixa massa molecular (do polietileno principalmente) e as ceras obtidas pelo processo Fischer-Tropsch [33, 34]. Em geral, possuem uma composição química mais definida não apresentando ciclo-alcanos insaturados, sulfurados, nitrogenados e

halogenetos como as ceras originadas do petróleo. Podem se aproximar, em suas propriedades, de um ou outro grupo das ceras naturais, sem, no entanto, apresentar a flutuação de composição química destas [35].

Resinas As resinas apresentam composição química variada essencialmente constituída de derivados fenólicos, álcoois resínicos e seus ésteres, ácidos terpênicos e óleos essenciais. São solúveis em óleos e solventes orgânicos. As sintéticas (polímeros) apresentam uma vasta gama de ponto de fusão, dureza e cristalinidade [36].

Breu, por exemplo, é a resina natural mais utilizada na fabricação de ceras para modelagem. Também chamada colofônio ou pez, é derivado da Colofônia ou da destilação da goma do *Pinus Elliótis*. Dos diversos tipos de Breu existentes, o transparente e com ausência de cristais é o mais adequado para a fabricação de ceras de modelagem. Constituído principalmente dos ácidos abiético e pimárico e seus inúmeros isômeros [37].

3.2.3 Enchimentos

São materiais sólidos, de alta temperatura de fusão, insolúveis nas ceras, geralmente, utilizados numa faixa granulométrica (esferas) muito baixa [6, 38].

A Tabela 3.1 resume as principais características que devem apresentar os enchimentos. A Tabela 3.2 relaciona os enchimentos mais utilizados e suas propriedades [15].

Tabela 3.1 - Características que devem apresentar os enchimentos [15].

1	<i>Granulometria estável e fina (>100μ). Consistência do talco em pó</i>
2	Baixo teor de cinzas (> 0,05 %)
3	Inércias químicas, térmicas e mecânicas frente aos demais componentes e condições operacionais do processo.
4	Formar dispersão estável com a cera (densidade próxima a da cera)
5	Temperatura de fusão superior à temperatura de operação
6	Condutividade térmica inferior ou igual a da cera (evita expansão rápida na fusão e) quebra dos moldes
7	Formato esférico das partículas (mantém viscosidade constante)
8	Favorece injeção mais rápida

Tabela 3.2 - Propriedades dos principais enchimentos para as ceras de modelagem [15].

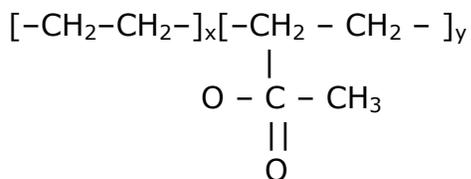
<i>ENCHIMENTO</i>	<i>PROPRIEDADES</i>
Água	1 2 4 7
Ácido Isoftálico	1 2 3 5 7
Ácido Tereftálico	1 2 3 5 7
Bisfenol	1 2 3 6
Poli (alfametil estireno)	1 2 4 6 7
Poliestireno (Crosslinked)	1 2 3 4 5 6 7 8

Os enchimentos atuam prevenindo a sedimentação e a estratificação das ceras de modelagem. Os enchimentos podem atuar como plastificante, aumentando a flexibilidade das ceras. Sua forma esférica favorece a deceragem das cavidades mais internas. Tem um efeito de aumentar a viscosidade por causa das interações interparticulares que se opõem ao fluxo [6, 26, 29].

3.2.4 Aditivos

Aditivos têm funções de antioxidantes, como a própria cera da Carnáuba e da Candélila, de estabilizadores, como BHT, de melhorar o acabamento superficial, como o Polietileno e o EVA e outros. Também são utilizados corantes (cores) e pigmentos (branco, preto e matizes intermediárias).

O Copoli (etileno-acetato de vinila) – EVA – é obtido pelo processo de polimerização a alta pressão, introduzindo o vinil acetato na cadeia polietilênica. A temperaturas superiores a 203°C desprende ácido acético e se torna mais suscetível à oxidação [15].

**Figura 3.7 - Estrutura molecular do EVA [15].**

3.2.5 Caracterização das ceras para modelos

Ceras para modelos são materiais que apresentam comportamento complexo de fluxo e térmico. Após resfriar, o modelo em cera, continua a contrair e mesmo depois de retirado da matriz a contração continua. A contração do modelo é de forma não linear e de difícil monitoramento [2, 28, 29].

As ceras apresentam um comportamento não Newtoniano quando se encontram em temperaturas abaixo do ponto de fusão, quando estão a cima deste, passam a apresentar um comportamento Newtoniano. Este comportamento é resultado das interações entre as moléculas que constituem a cera. Outro fator importante são os enchimentos, pois causam um aumento substancial da viscosidade no estado líquido, além de comprometerem a qualidade superficial da cera para modelos [9, 10, 29].

Adrian e Srinath, apresentam uma revisão da literatura e medidas experimentais das propriedades termofísicas e termomecânicas de uma cera para modelos comercial. Um conhecimento detalhado dos fatores que contribuem para as mudanças dimensionais da cera para modelos é de suma importância, pois, segundo os autores a qualidade dimensional da peça acabada esta relacionada diretamente com a cera. Além dos dados, os autores apresentam também um modelo matemático para o estudo da estabilidade dimensional de ceras para modelos, através de equações que consideram as propriedades materiais das ceras [2, 8, 28].

Piwonka e colaboradores abordam a influencia de fatores reológicos e a transferência de calor na estabilidade dimensional de ceras para modelos. Neste trabalho os autores citam a dificuldade de se encontrar dados e métodos normatizados para a caracterização de ceras para modelos, onde na maioria das vezes utiliza-se os mesmos métodos utilizados para a caracterização de polímeros [29].

O desempenho requerido de uma cera para modelos para a indústria é avaliado por meio de propriedades de engenharia necessárias para atender o processo de microfusão, como: ciclo de fabricação do modelo, fidelidade de cópia dos detalhes contidos na matriz de injeção, propriedades físicas à verde adequadas para o seu manuseio na montagem dos cachos, boa aderência a barbotina e alta estabilidade dimensional durante o período de secagem. Estas propriedades são

avaliadas medindo-se: o ponto de fusão, resistência, tendência à formação de cavitação, expansão volumétrica, teor de cinzas, quantidade de enchimento, plasticidade, elasticidade, dureza, viscosidade, resistência à fluência, facilidade de soldagem e resistência da solda, resistência à oxidação, inércia química, resistência ao impacto, elasticidade e ausência de decantação de constituintes na cera para modelos [2, 7, 9, 10, 16, 21, 27-29, 39, 40].

3.3 Processos de degradação de materiais orgânicos

3.3.1 Degradação

Os polímeros, blendas e compósitos, sofrem, na sua utilização, perda gradual de suas propriedades em razão de sua degradação. As cisões moleculares, por exemplo, reduzem a resistência, a plasticidade, a elasticidade e a temperatura de amolecimento, enquanto a reticulação tem efeito inverso. A degradação térmica leva à cisão molecular, formação e rompimento de retículos [13, 41, 42].

Os compostos, cujas moléculas possuem oxigênio, sofrem processos de auto-oxidação, iniciados pelo calor, luz, tensionamentos mecânicos, processos catalíticos residuais. Reações paralelas de impurezas levam à formação de radicais livres e processos oxidativos envolvendo cisões moleculares, que por sua vez, levam à formação de hidroperóxidos.

Os mecanismos de degradação das macromoléculas, fundamentalmente, são similares aos das moléculas comuns, com peculiaridades como:

a) muitas reações normalmente lentas se tornam rápidas quando envolvem macromoléculas;

b) a cisão das longas cadeias, produzindo moléculas de menor peso;

c) ramificações e insaturações das cadeias e os elementos integrados no processo de sua fabricação, que se tornam centros de iniciação dos processos de degradação.

d) As macromoléculas que contêm grupos funcionais são mais suscetíveis às reações hidrolíticas e de biodegradação do que as constituídas de cadeias lineares carbono-carbono.

Os processos de degradação, de acordo com sua natureza, podem ser agrupados em: termooxidativa, termomecânica e fotoquímica [15,41-45].

3.3.2 Degradação termooxidativa

A degradação termooxidativa de polímeros hidrocarbônicos é derivada da ação do oxigênio atmosférico ou por outros agentes oxidantes, iniciada por processos térmicos, que ocorrem freqüentemente durante o processamento. Esse tipo de processo degradativo dependerá da presença de grupos funcionais e ligações, que são oxidáveis, com baixa estabilidade química, presentes na macromolécula. Alguns polímeros que apresentam heteroátomos na sua estrutura, como poliétercetona são mais resistentes a oxidação, enquanto que polímeros insaturados (como poliolefinas insaturadas e borrachas), são facilmente oxidáveis em virtude das ligações conjugadas existentes na estrutura da macromolécula.

Na Figura 3.8, é apresentado o mecanismo geral de oxidação para macromoléculas hidrocarbônicas [44, 45].

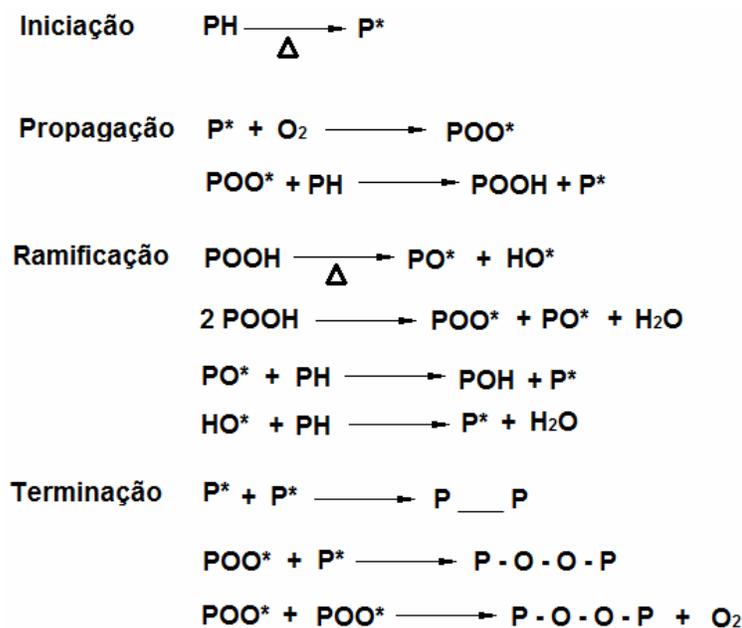


Figura 3.8 - Mecanismo geral de degradação de polímeros hidrocarbônicos, onde PH representa uma macromolécula.

A maioria dos processos degradativos ocorre por ataque de espécies radicalares, ou seja, radicais livres. A ação dos radicais livres sobre a macromolécula é um

processo autooxidativo que atua de duas formas, uma por autocatálise e outra, por agentes externos inibidores, que neste caso, podemos citar os antioxidantes (inibidores). No esquema geral apresentado, na Figura 3.8, o início do processo ocorre com a formação de um radical alquila ($P\cdot$, etapa de iniciação) resultado da clivagem homolítica de ligações covalentes da macromolécula. O radical alquila formado na primeira etapa é altamente reativo com o oxigênio difundido na macromolécula, formando um radical peróxi ($P\cdot + O_2 \rightarrow POO\cdot$, etapa de propagação), que reage novamente com a macromolécula gerando hidroperóxido ($POO\cdot + PH \rightarrow P\cdot + POOH$) e outro radical alquila. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e a sua decomposição gera um radical hidroxila ($HO\cdot$) e um radical alcóxi ($PO\cdot$), etapa de ramificação, que segue a produção de radicais livres [43]. O radical alcóxi quando ataca a macromolécula gera um radical alquila e uma espécie estável (POH), o que ocorre também nas reações de terminação onde há formação dos compostos ($P-O-O-P$) e ($P-P$), este último, da mesma forma que o (POH) é mais estável do que os compostos peróxidos ($P-O-O-P$). Quando ocorre o aumento da concentração de espécies mais estáveis, cessando a formação de espécies radicalares, ocorre a etapa de terminação, mas em temperaturas mais elevadas a velocidade de cisão da cadeia normalmente é maior do que a de terminação, daí o processo autocatalítico no sistema termooxidativo [43, 46-49].

A energia de ligação é fator decisivo para processos termooxidativos. Quanto maior a energia de ligação entre os átomos que formam a macromolécula, mais difícil será o rompimento entre essas ligações. A presença de grupos químicos ou de ramificações podem influenciar na energia de ligação, como apresenta a Figura 3.9. A energia da ligação C-H vai sendo diminuída ao passo que o número de substituições é aumentada no carbono [43, 46]. Quanto menor essa energia de ligação C-H, maior a chance de ocorrer cisão homolítica gerando um radical e desencadeando o processo de oxidação [43, 45,47].

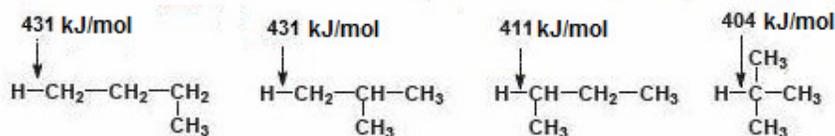


Figura 3.9 - Energias de ligação em função do tipo de carbono para a ligação C-H [43].

É comum a formação de grupos carbonila em processos de oxidação de polímeros, que resultam na diminuição, de uma forma geral, das ligações C-H (Figura 3.10) [43,45].

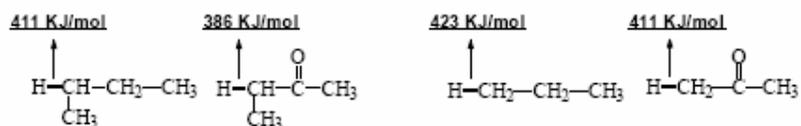


Figura 3.10 - Diminuição da energia de ligação C-H em função do grupo carbonila [43].

Na cadeia carbônica, a quebra de ligações ocorrem preferencialmente nas insaturações e na ligação do carbono com heteroátomos, isto ocorre porque nestes sítios os valores de energia de ligação são mais baixos originando radicais livres que ao se combinarem com o oxigênio difundido na macromolécula poderá gerar compostos peróxidos instáveis (auto-catálise) ou compostos estáveis POH ou P-P [50,51].

3.3.3 Degradação termomecânica

A degradação térmica, ocorre quando as ligações da matriz polimérica são quebradas por ação térmica sem a presença de oxigênio [45,47]. A energia fornecida através do aumento de temperatura do sistema é superior a energia de ligação C-C, ocorrendo a degradação do material polimérico. Quando o material polimérico sofre qualquer tipo de processamento, os fenômenos associados são de degradação termooxidativa, isso porque nesses casos existe a presença do oxigênio difundido na matriz polimérica [47]. A estabilidade térmica é uma característica do polímero, e depende da natureza dos grupos químicos presentes na cadeia polimérica, o tipo de cadeia e também da presença de heteroátomos no mero, pois estas características irão definir a energia de dissociação das ligações (energia de ligação) [52-54]. A Tabela 3.3, apresenta dados da temperatura de decomposição térmica para alguns polímeros. Outras variáveis importantes são: o tempo de residência do polímero durante o processamento próximo ou acima da sua temperatura de fusão e a taxa de aquecimento do material [43].

Tabela 3.3 – Estabilidade térmica de alguns polímeros comerciais [45].

Polímero	T_m (°C)	T_d (°C)	Quebra da ligação C-C (kcal/mol)
Teflon®	327	500	86
Polietileno	137	400	71
polipropileo	165	380	69

Elevados tempos de residência à temperaturas elevadas, fatalmente deixará o polímero exposto a degradação por ação térmica [55-57].

Outra forma de degradação da matriz polimérica é, através de fatores de solicitações mecânicas principalmente no processamento induzidas pela tensão mecânica ou cisalhamento. Não havendo o tempo necessário para o relaxamento do polímero, maior será a probabilidade de ruptura de cadeia no lugar dos processos de relaxamento [43,45,47,55]. Sempre que, um polímero passar por uma etapa de processamento ele não terá mais as mesmas propriedades de início. Uma forma de acompanhar este processo é, através da variação da massa molar do polímero, que neste caso irá sofrer uma diminuição e perda de propriedades mecânicas [44,45,47]. A Figura 3.11, apresenta a diminuição da massa molar do polipropileno frente a diferentes temperaturas de processamento.

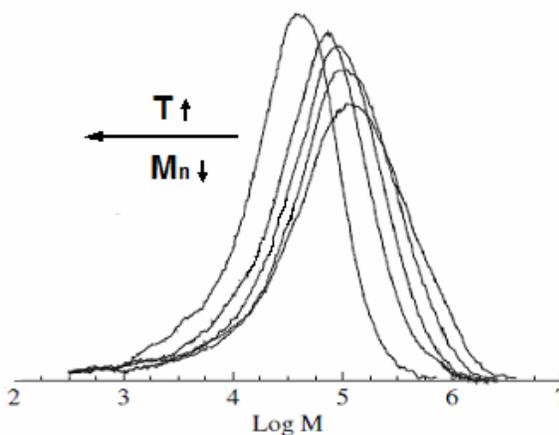


Figura 3.11 – Diminuição da massa molar em função da variação da temperatura de processamento do PP. Curvas obtidas por cromatografia de alta resolução (SEC) [54].

Para valores maiores de temperatura de processamento, menor é o valor de massa molar, isto é devido ao processo de degradação termomecânica,

desencadeado durante o processamento. Podem ocorrer reações de reticulação (aumento de massa molar) e reações de cisão de cadeia (diminuição de massa molar) como mostra a Figura 3.12 [43, 45,46, 52-54].

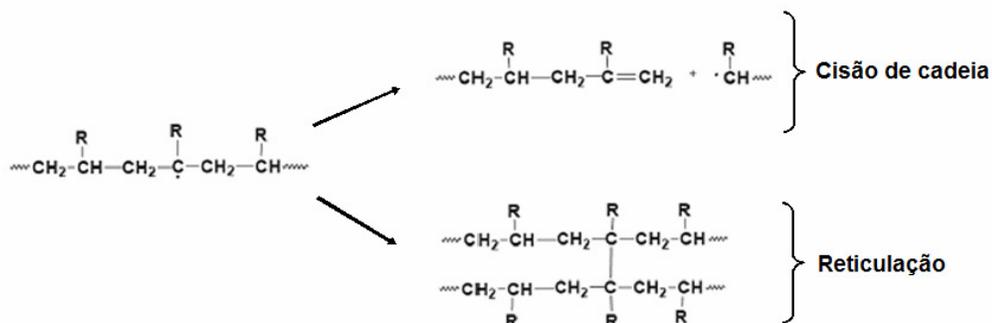


Figura 3.12 – Reações de cisão de cadeia e de reticulação para poliolefinas [43,45].

Uma maneira de avaliação da degradação termomecânica de polímeros hidrocarbônicos é a partir de parâmetros reológicos, variações de viscosidade indicam as mudanças estruturais dos polímeros [45,47,53-57]. A Figura 3.13, mostra a variação da viscosidade em função dos ciclos de extrusão de uma amostra de polipropileno. Neste caso a viscosidade foi diminuindo com o número de ciclos de extrusão, indicando que ocorreram reações de cisão de cadeia.

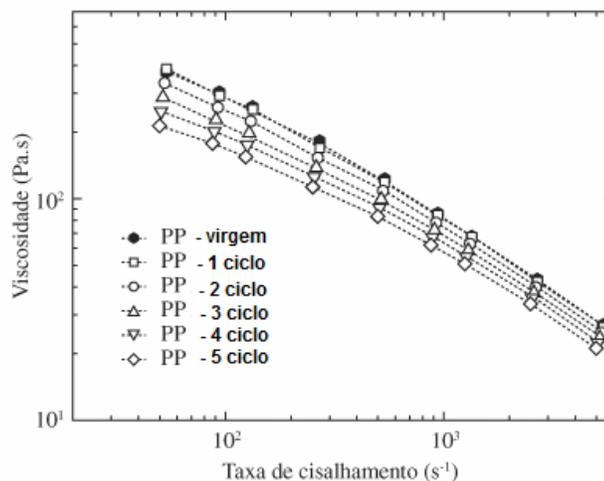


Figura 3.13 – Variação da viscosidade de PP para vários ciclos de extrusões.

3.3.4 Degradação fotoquímica

A energia solar, através da radiação ultravioleta UV, é um importante fator de degradação de polímeros e elastômeros devido a presença de ligações conjugadas (dupla ligação). Grande parte da energia solar é filtrada pela camada de ozônio, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície terrestre é de 290 nm [43, 45, 59, 60]. Quando essa energia é absorvida por grupos específicos do polímero pode ocorrer a excitação eletrônica, podendo esta ser o suficiente para provocar a cisão da cadeia polimérica. A combinação entre a luz solar e o oxigênio do ar pode desencadear processos de fotooxidação que são muito semelhantes a termooxidação. A diferença é que no processo de fotooxidação antes da formação dos radicais ocorre a geração de um estado excitado. A Figura 3.14, apresenta um esquema da etapa de iniciação da fotooxidação onde o polímero (PH) recebe a radiação UV gerando um estado excitado (PH)* com posterior formação dos radicais livres (R• + H•) e a partir da formação dos radicais livres o processo de degradação segue as mesmas etapas da degradação termooxidativa [45, 47, 60, 61].



Figura 3.14 – Reação de iniciação na fotooxidação [61].

Os polímeros absorvem radiação UV com intensidades diferentes, isso porque apresentam sensibilidade espectral específicas para cada polímero, e isto está relacionado com a estrutura química da macromolécula (ver Tabela 3.4) [45, 61].

Tabela 3.4 – Absorção de comprimento de onda para alguns polímeros comerciais [45, 61].

Polímero	Sensibilidade espectral (nm)
Poli(óxido de fenileno) PPO	370
Polietileno PE	<250
Poli(tereftalato de etileno) PET	<315

Dependendo da quantidade de energia à que o polímero é exposto este poderá sofrer cisão homolítica na cadeia em locais mais suscetíveis ao ataque [61]. A Tabela 3.5, apresenta algumas energias de dissociação para algumas ligações específicas.

Tabela 3.5 - Energias de dissociação para algumas ligações químicas [45].

Ligação	Energia (kcal/mol)
C-C	124
C-H	98
O-O	64
C-N	53

Alguns polímeros como o PE e o PP, absorvem radiação abaixo de 250 nm, o que é abaixo do limite que atinge a superfície terrestre (290 nm), mas mesmo assim esses polímeros sofrem fotooxidação, isso é explicado pela presença de impurezas (hidroperóxidos, carbonilas, catalisadores...), oriundas da síntese desses polímeros que atuam como iniciadores da fotodegradação. Estes grupos fotossensíveis são chamados de grupos cromóforos [43, 49, 61]. Outros materiais como plastificantes, cargas, pigmentos e agentes retardantes de chama também podem atuar como cromóforos durante a fotooxidação de polímeros.

A ação do oxigênio nos processos de fotooxidação é potencializada frente a radiação UV, pois nesse caso o oxigênio aparece na sua forma excitada e muito mais reativa (oxigênio singlete 1O_2) [45,47,54,61]. A Figura 3.15, apresenta um esquema simplificado do mecanismo da degradação fotooxidativa de polímeros hidrocarbônicos.

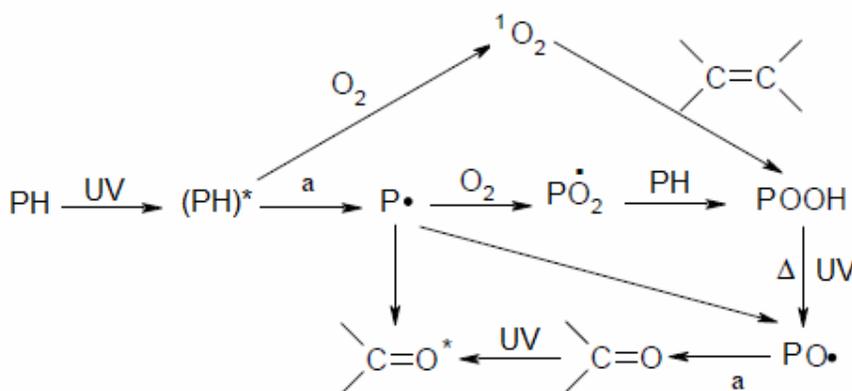


Figura 3.15 – Esquema de mecanismo da fotooxidação de polímeros hidrocarbônicos. (a) processos de cisão da cadeia polimérica principal.

É possível observar que a única diferença entre os mecanismos fotooxidativo e termooxidativo é na etapa de iniciação, onde o polímero passa por um estado excitado (PH)* no mecanismo fotooxidativo.

Outros processos físico-químicos estão envolvidos na degradação desses materiais, como [15]:

a) as blendas cerosas, como regra geral, apresentam uma estrutura mais homogênea e maior estabilidade ante a temperatura. Nas heterogêneas, ocorrem fenômenos importantes nas interfaces: no interior da fase cristalina, por exemplo, a difusão do oxigênio é bem mais lenta do que na fase amorfa. Conseqüentemente, os processos de oxidação na fase cristalina ocorrerão mais lentamente do que na fase amorfa e, quando acima da temperatura de transição vítrea, a oxidação ocorre mais rapidamente.

b) a técnica utilizada na preparação das blendas é um fator de degradação, visto que envolve vaporização, trituração, fusão, secagem e outras;

c) nos polímeros e copolímeros puros, a degradação ocorre uniformemente em todo o volume, o que não ocorre com as blendas;

d) o mecanismo mais aceito das pirólises é o das cisões aleatórias de cadeias, produzindo moléculas menores;

e) a carbonização leva à formação de reticulações, instaurações, eliminação de radicais, aromatização e dehidrogenação;

f) as ciclizações e condensações de anéis ocorrem em temperaturas entre 300 e 500°C.

Descreve-se, a seguir, o comportamento ante os fatores de degradação, anteriormente citados, dos componentes das ceras para modelos [15]:

a) as parafinas são, quimicamente, muito estáveis, da temperatura ambiente até 65°C, são atacadas por oxidantes e redutores enérgicos, ácidos e bases. Neste intervalo, a auto-oxidação é lenta e depende da temperatura, tempo, área superficial de exposição, contato com metais e impurezas, e os produtos formados difundem para o ar. Em torno dos 65,5°C, começa a se intensificar e cresce (escurecendo) rapidamente acima desta temperatura. Somente a temperaturas superiores a 400°C, e, na presença de catalisadores, sofrem craqueamento térmico, conhecido como pirólise, dehidrogenação, isomerização e aromatização. As ceras microcristalinas são mais estáveis e a 93°C levam dois dias para apresentar sinais de auto-oxidação;

as refinadas a 95,5°C levam 20 dias. Como regra geral, a 120°C a auto-oxidação se manifesta após 3 a 5 dias. Em estudos por DSC, tem-se constatado que a 180°C se iniciam processos de auto-oxidação. A combustão das parafinas exige elevadas temperaturas para iniciar (elevada energia de ativação) e se mantém por causa de sua alta exotermicidade.

b) o EVA, a temperaturas superiores a 203°C, desprende ácido acético e se torna mais suscetível à oxidação.

c) a cera da carnaúba, rica em álcoois, ácidos e ésteres pode apresentar, além da oxidação, esterificação, saponificação, hidrólise de ésteres, isomerização. Grupos hidrolisáveis que levam à cisão das cadeias implicam na difusão da água que é mais intensa nas regiões amorfas e menor nas regiões cristalinas.

d) o breu apresenta inúmeros isômeros: os ácidos levopimárico (p.f:150-152°C), neoabiético (p.f:167-169°C), palústrico (p.f:162-1167°C), abiético (p.f:173-175°C) coexistem em equilíbrio entre 100 e 200°C e, acima de 200°C, este equilíbrio se desloca no sentido do ácido abiético, o mais estável nesta faixa de temperatura. Outros ácidos podem ser encontrados: isodestropimárico estável (p.f: 162-164°C), destropimáricos estável (p.f: 217-219°C) e dehidroabiético (p.f:171-173°C) . A duplas ligações do ácido abiético pode dar origem à polimerização, mais especificamente, dimerização sob condições catalíticas, elevando seu ponto de amolecimento para 100 a 120°C.

Entre 160 e 190°C, sofre migrações internas de ligas duplas com formação de dienos, permitindo cicloadições do tipo Diels-Alder [15, 63]. Neste caso, o equilíbrio se desloca no sentido do isômero do ácido abiético, o ácido levopimárico, visto que este é continuamente removido na reação com dienófilo formando um aduto que, por sua vez, pode esterificar, quando na presença de álcoois [64]. O ácido abiético do Breu pode apresentar a reação catalítica de aromatização, dimerização e hidrogenação e outros derivados sem relevância para a presente pesquisa [65]. As duplas ligações conjugadas podem ser oxidadas. O ácido abiético tem maior tendência à oxidação, levando à formação de ácidos oxicarboxílicos com redução do ponto de amolecimento e da solubilidade em alifáticos. Esta tendência à oxidação se reduz com a hidrogenação e polimerização [14, 15]. A esterilização do ácido abiético ocorre entre 200 a 270°C, é muito lenta, a ponto de levar 16 às 18h para se completar. É estabilizado pela presença de BHT e Bisfenóis. Apresenta uma grande compatibilidade com o EVA, solúvel em solventes alifáticos [14].

A figura 3.16 sintetiza as principais reações, apresentadas pela mistura dos isômeros que constitui o breu [15, 62].

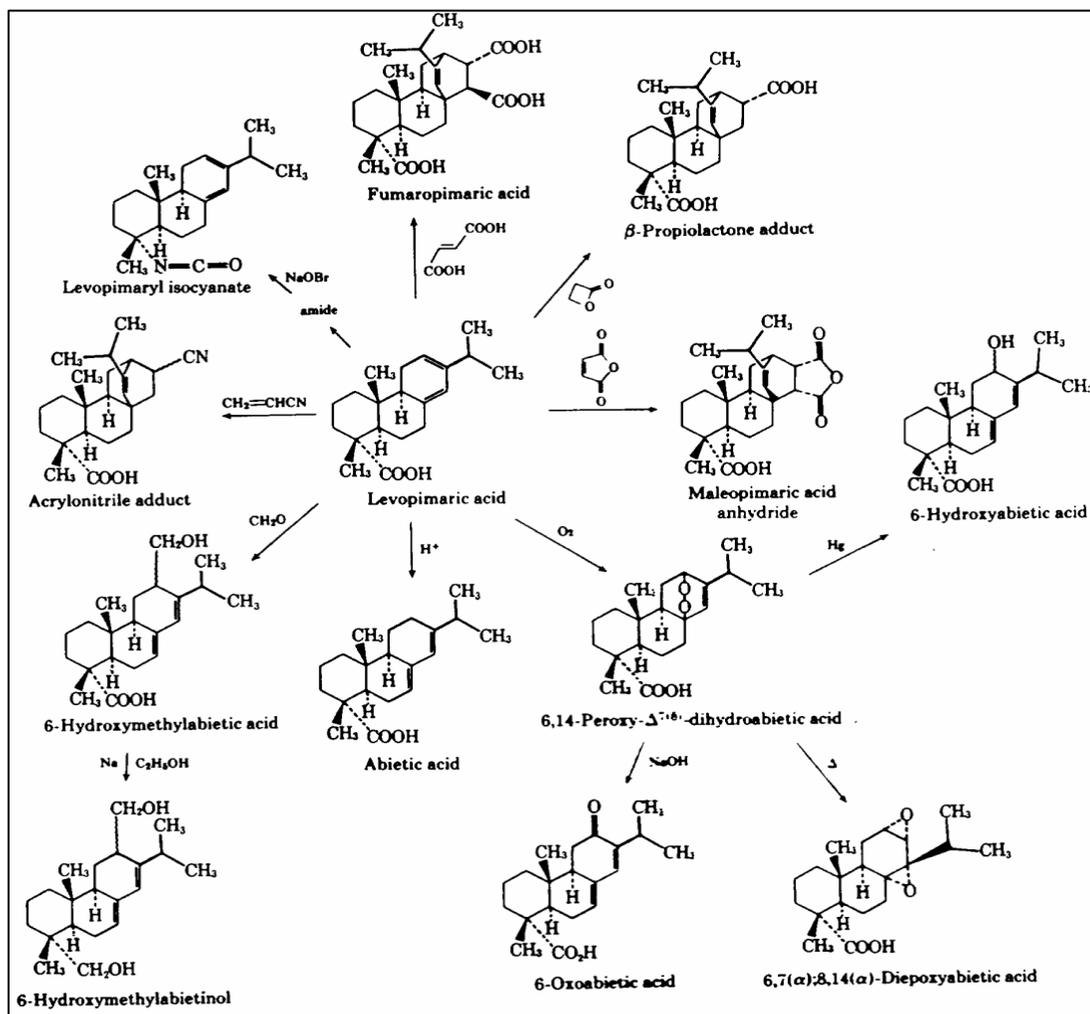


Figura 3.16 - Principais reações químicas do ácido abiético, seus isômeros e derivados [62]

3.3.5 Antioxidantes

Os estabilizantes, fundamentalmente, interferem nas reações de formação de radicais livres, impedindo a incorporação do oxigênio nas macromoléculas ou aumentam a estabilidade estrutural, aumentando e compatibilidade entre os componentes do sistema por uma redução da tensão interfacial. A compatibilização, por exemplo, pode ser obtida pela adição de polímeros blocados ou grafitados em misturas que apresentam o mesmo tipo de polímeros, também, pela adição de polímeros polifuncionais, envolvendo, ou não, reações “in situ” [66].

A Figura 3.17 ilustra reações de degradação, oxidação no caso, de um polímero: (a) puro, (b) aditivado com hidroperóxido que favorece oxidação e (c) aditivado com antioxidantes que inibe o processo de degradação oxidativa. Fica evidenciada a baixa absorção de oxigênio, quando presente um estabilizante (c), e que processos de oxidação de hidrocarbonetos, normalmente, auto-aceleram-se (a) até atingir um valor constante [15, 66].

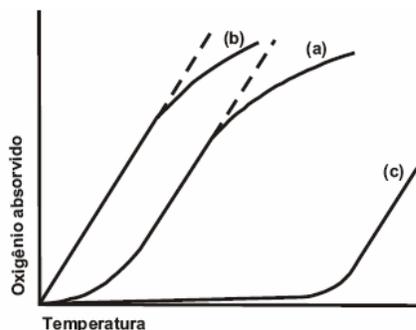
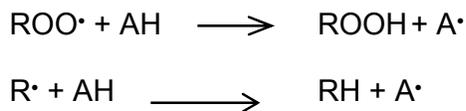


Figura 3.17 - Curva genérica da absorção de oxigênio nos processos de oxidação de polímeros puros (a), na presença de hidroperóxido (b) e antioxidante(c). Adaptado da referência [13].

Os antioxidantes podem ser classificados em primários, secundários, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos [66-68].

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. O esquema abaixo mostra o mecanismo geral de ação dos antioxidantes primários (fenólicos) [57, 67, 68]:



Onde $\text{ROO}\cdot$ e $\text{R}\cdot$ são radicais livres, AH é o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e $\text{A}\cdot$ é o radical inerte.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres $\text{R}\cdot$ e $\text{ROO}\cdot$ com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um

radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas [57, 67]. A figura 3.18 abaixo mostra a ação do antioxidante e a formação do radical inerte (estabilizado por ressonância) impedindo o processo de cisão da cadeia.

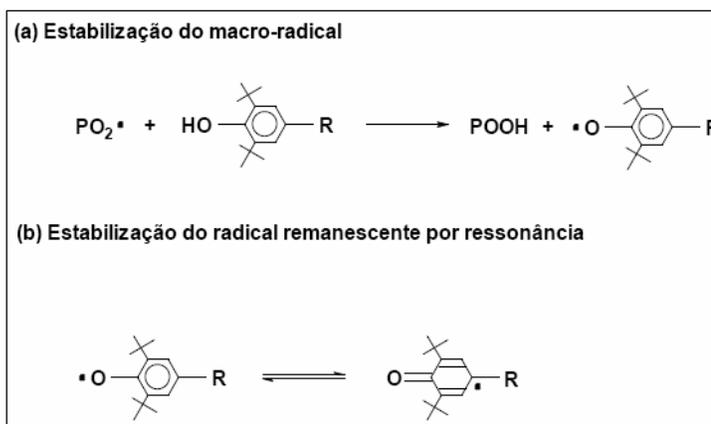


Figura 3.18 - (a) atuação do antioxidante inativando o radical peróxido e (b) estabilidade do radical inerte por ressonância [56].

A presença de um grupo *terc*-alquila, na posição *orto*, é necessária para que apresente atividade antioxidante. O efeito estérico positivo sobre a atividade antioxidante se deve à estabilização do radical fenoxil (radical inerte) que reduz a taxa da reação:



Os estabilizantes atuais são constituídos de combinações, de modo a evitar simultaneamente a degradação fotolítica e oxidativa, destruindo os hidroperóxidos e inibindo os processos de formação de radicais livres.

Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ), propil galato (PG) dentre outros, que são sintéticos. Também podemos citar aqui os tocoferóis, que são naturais e também entram na classificação de antioxidantes biológicos [67].

Os estabilizantes secundários reagem, decompondo os hidroperóxidos sem produzirem radicais. Têm efeito sinérgico quando combinados com antioxidantes

primários e são hidroliticamente estáveis. Deste grupo, os mais importantes são o Butiletilpropanodiol, compostos do fósforo trivalente, como ésteres de fosfitos, que reduzem os hidroperóxidos a álcoois [69].

Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autooxidação. Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos deste grupo. O ácido ascórbico pode atuar também como sinergista na regeneração de antioxidantes primários.

Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismutase e catalases. Estas substâncias podem remover o oxigênio ou compostos altamente reativos.

Os agentes quelantes/seqüestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).

Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos. Entre eles estão várias proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico) [67].

3.4 Microondas

O uso de energia eletromagnética para aquecimento de materiais dielétricos, começou a ganhar impulso com a patente do primeiro forno de microondas (Radarrange[®]) em 1946 por engenheiros da Raytheon Corporation, que apoiaram-se nos feitos observados pelo Dr. Percy Spencer, que verificou a influência de ondas eletromagnéticas no aquecimento de determinados materiais como chocolate, ovo e milho de pipoca [11, 70, 71].

A aplicação industrial do aquecimento por microondas remonta à década de 60 pela indústria de alimentos, secagem de materiais cerâmicos e depois na indústria de polímeros, mais precisamente, no processo de vulcanização da borracha. No final da mesma década, começaram a ser projetados fornos mais

convenientes para uso doméstico, frequência de 2.450 GHz, por que cozinham os alimentos mais rapidamente além da utilização mais eficiente da energia elétrica. Na década de 80 sua maior utilização ocorreu em laboratórios de pesquisa. Em 1988 ocorreu o primeiro simpósio internacional relativo á processamentos com microondas. Já nesta época se observara por alguns pesquisadores, na comparação com métodos convencionais, que além de melhorar os parâmetros de processamento, o aquecimento por microondas, resultava em um material com propriedades superiores as apresentadas pelos materiais processados por métodos convencionais [11, 12, 72].

O uso da energia de microondas, contudo, ainda é visto com alguma restrição pelos empresários, que relutam em adotar a tecnologia, seja por receio de uma rejeição de seus produtos, ou pelo custo elevado de implantação do sistema, desconsiderando os resultados benéficos na qualidade final e no tempo de processamento do produto por meio das microondas e ainda na diminuição dos danos ao meio ambiente [70, 73].

3.4.1 Aspectos fenomenológicos das microondas

As microondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, cuja frequência está compreendida entre 300 MHz e 300 GHz. São derivadas da energia elétrica, podendo ser refletidas por um espelho simples como uma folha metálica, refratadas em uma interface dielétrica e ser direcionada por refletores parabólicos ou antenas. As microondas se propagam no espaço com a velocidade da luz. A Figura 3.19 mostra o espectro eletromagnético dividido nas respectivas regiões, comprimento de onda e frequências [11, 12, 70, 71, 73-77].

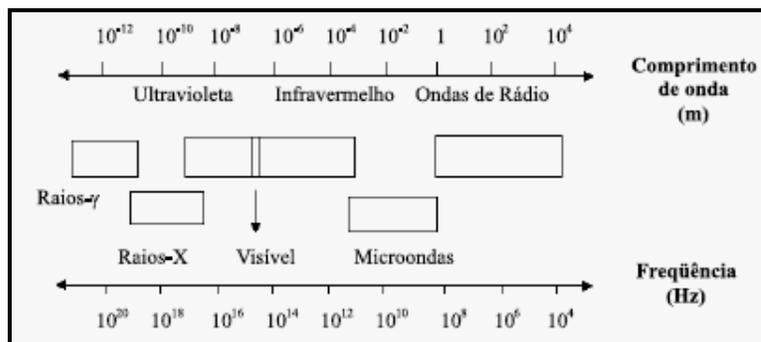


Figura 3.19 - Localização das microondas no espectro eletromagnético [71].

A Tabela 3.6 apresenta o espectro eletromagnético contínuo das faixas das radiofrequências, onde as frequências são divididas em bandas. Apenas as bandas 9, 10 e 11 constituem a faixa das microondas, limitada pelas baixas frequências, ondas de rádio, e pelas altas frequências, infravermelho distante [11, 12, 75].

Tabela 3.6 - Bandas de frequências das radiofrequências. Adaptado da referência [75].

Banda	Designação	Frequência
4	VLF frequência muito baixa	3 kHz - 30 kHz
5	LF frequência baixa	30 kHz - 300 kHz
6	MF frequência média	300 kHz - 3 MHz
7	HF frequência alta	3 MHz - 30 MHz
8	VHF frequência muito alta	30 MHz - 300 MHz
9	UHF frequência ultra-alta	300 MHz - 3 GHz
10	SHF frequência super alta	3 GHz - 30 GHz
11	EHF frequência extremamente alta	30 GHz - 300 GHz

De acordo com a capacidade de dissipação da energia das microondas, os materiais se classificam em condutores, que refletem toda a radiação que incide sobre eles, isolantes, que são transparentes às microondas, ou seja, não interagem com essas radiações, e, dielétricos, que absorvem a energia das microondas incidentes sobre eles. Gases, líquidos e sólidos podem interagir com as microondas, gerando aquecimento [11, 12, 78].

A transformação de energia eletromagnética em calor, no interior dos materiais dielétricos, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular, entre os quais, sobressaem a condução iônica e a rotação dipolar [78].

Alguns materiais refletem e absorvem as microondas em diferentes graus de interação, isto depende da estrutura, da composição do material e da temperatura. Por exemplo: Mudanças estruturais afetam a absorção, como no caso da água resfriada a ponto de solidificar, cuja absorção é tão pequena que pode ser considerada nula. Quando se adiciona um sal iônico à água pura, a absorção é melhorada porque aumenta a condução iônica do sistema. A água pura a temperatura ambiente absorve em várias faixas de frequências, incluindo 2.45 GHz. Porém, a temperatura de 20°C o pico máximo de absorção da água pura ocorre aproximadamente em 18 GHz. Quando a água é aquecida seu pico de absorção cai para 2.45 GHz. A Figura 3.20 representa o esquema de aquecimento da água pela ação das microondas [71, 78].

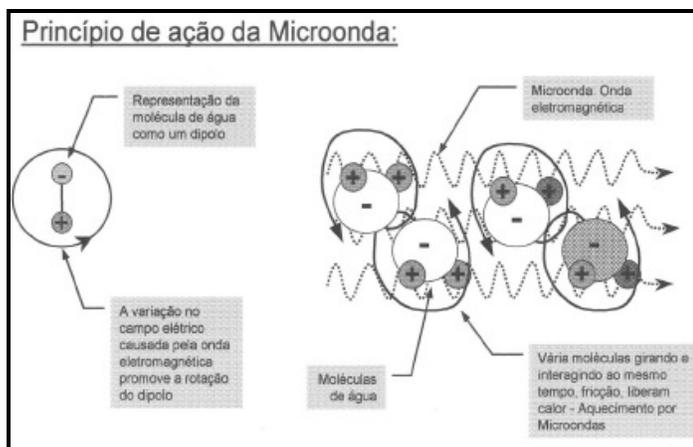


Figura 3.20 - Princípio de ação das microondas [73].

Na temperatura ambiente, muitas cerâmicas e polímeros não absorvem significativamente a 2.45 GHz. Porém, a absorção destes materiais pode ser melhorada com o aumento da temperatura, como o exemplo da água, ou pela adição de constituintes que melhoram a absorção, como: SiC, carvão (carbono), ligantes (aglutinantes), reforços, plastificantes, enchimentos e dispersantes, alterando a microestrutura e os defeitos microestruturais ou ainda, mudando a radiação incidente sobre estes materiais [11, 12, 75].

A larga faixa de interação que ocorre entre as microondas e os materiais proporciona aos fabricantes um grande recurso no desafio de desenvolver formas viáveis de processamento de materiais [11, 12, 75, 78].

Alguns materiais não absorvem suficientemente as microondas a temperatura ambiente. A solução adotada consiste no aquecimento híbrido (microondas e aquecimento convencional simultâneos) [11] até o material atingir a temperatura crítica (T_c), na qual ocorre o pico máximo de absorção das microondas. Além de melhorar as características de absorção, uma fonte de calor radiante, inibe as perdas de calor superficiais e também resulta em gradientes de temperatura mais uniformes. Mesmo assim, utilizando um aquecimento híbrido, o aquecimento por microondas torna-se ainda mais vantajoso em inúmeros aspectos.

Os metais são excelentes refletores das microondas e, em geral, não aquecem significativamente sob a ação da radiação por microondas [11, 71, 75].

3.4.2 Aquecimento por microondas

O aquecimento por microondas é parte da família de processos de eletroaquecimento por indução, radio frequências, resistência direta e aquecimento por infravermelho, que utiliza parte específica da energia eletromagnética [78]. Quando um material interage com um campo elétrico ele é chamado de dielétrico. Os mecanismos de interação de um determinado campo elétrico com os materiais são os seguintes [23]: a) **polarização eletrônica**, causada quando um campo elétrico desloca o centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo de um átomo; b) **polarização de orientação (dipolos)**, causada pela reorientação dos dipolos permanentes devido à influência do campo elétrico; c) **polarização iônica**, ocorre somente nos materiais iônicos. Um campo aplicado atua no deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions na direção oposta, o que dá origem a um momento dipolo líquido. Dentre os mecanismos citados o mais importante é a polarização de dipolos, os mecanismos que envolvem o núcleo e os elétrons, precisam de quantidades de energia que estão acima da faixa das microondas [23, 78].

A Figura 3.21 mostra o efeito de alinhamento de um campo elétrico sobre o dipolo de uma molécula.

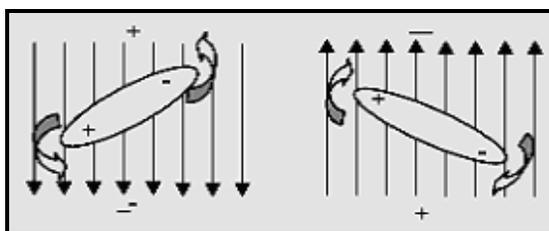


Figura 3.21 - Realinhamento de um dipolo em um campo eletromagnético [78].

Quando um material é irradiado por microondas, os componentes elétricos e magnéticos, direção do campo, destas ondas mudam rapidamente ($\sim 2.4 \times 10^9$ vezes por segundo para uma frequência de 2.45 GHz) e as moléculas não podem responder rapidamente a mudança de direção, devido as interações com outras moléculas, conseqüentemente esta resistência ocasiona um aumento de temperatura [78, 79].

Do ponto de vista clássico, o aquecimento de um material devido à irradiação por microonda é devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. O aquecimento de uma substância em um forno de microondas pode ser simplificada entendido, fazendo-se uma analogia ao que acontece com as moléculas quando submetidas à ação de um campo elétrico. Quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo (Figura 3.22, ver também a Figura 3.20 da interação da microonda com as moléculas de água no tópico anterior). Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor. A princípio, quanto maior for o dipolo, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico [79].

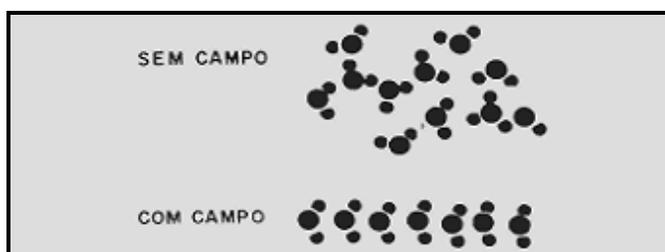


Figura 3.22 - Esquema representando a polarização das moléculas de água devido à ação de um campo elétrico [79].

Outro mecanismo importante no aquecimento por microondas é a condução iônica. Quando uma solução contendo íons é irradiada por microondas, eles se movem devido à presença de carga dos íons. Como resultado, os íons colidem uns contra os outros convertendo energia cinética em energia térmica. Se a concentração de íons aumentar na solução, mais colisões ocorrem, causando um rápido aquecimento da solução [71, 78, 79].

A absorção da microonda depende, assim, da constante dielétrica (ϵ') da substância (grau de polarização) e do seu tempo de relaxação .

Anteriormente mencionou-se que conforme a resposta do material a microonda, o mesmo pode se classificar em:

a) transparente ou materiais com baixa perda em que não ocorre mudança significativa com o material após a interação com a microonda;

b) condutor que reflete completamente as microondas sem absorção alguma;

c) absorvente ou material com alta perda, o qual absorve as microondas e dissipa a energia eletromagnética absorvida em calor, dependendo do valor do fator perda dielétrica (ϵ'') [11, 74, 78].

Uma outra categoria são, os materiais compostos por duas ou mais fases com diferentes propriedades dielétricas. A fase de maior absorção aquece primeira e transfere parte deste calor para a fase de menor absorção. Esta, por sua vez, ao atingir a temperatura crítica, T_c , passa a ter uma absorção significativa, conseqüentemente o material passa a apresentar um aquecimento rápido. A Figura 3.23 mostra o rápido aumento da temperatura quando o material, cerâmico, atinge a temperatura crítica, T_c [11, 80].

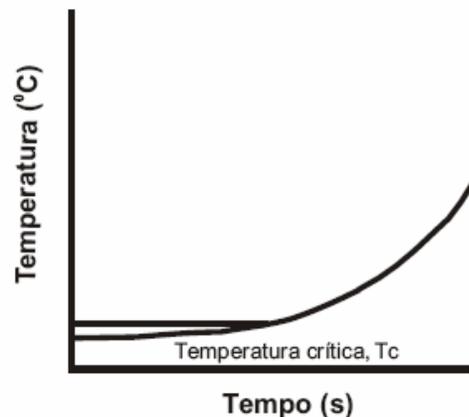


Figura 3.23 - Mudanças nas propriedades dielétricas de um material cerâmico com a temperatura. Adaptado da referência [81].

3.4.3 Propriedades dielétricas

A constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') expressam a resposta dielétrica de um material quando exposto a um campo elétrico [78]. Quantitativamente a constante dielétrica mede a habilidade do material em armazenar a energia da microonda, ou seja, a habilidade do material em ser polarizado. O fator perda dielétrica mede a habilidade do material em dissipar a energia armazenada em calor, materiais com alta absorção, apresentam valores de

$\epsilon'' \gg 1$. Estas grandezas são expressadas em termos da constante dielétrica complexa (ϵ^*) (Equação 3.1) [12, 78, 80, 82].

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.1)$$

A tangente de perda ($\tan \delta$) indica a eficiência de um material em absorver a energia da microonda e transformar esta energia em energia térmica (quanto maior este valor mais a substância é aquecida por microondas, materiais com baixa absorção apresentam $\tan \delta \leq 10^{-3}$ e materiais com alta absorção apresentam $\tan \delta \geq 10^{-1}$). (Equação 3.2) [78, 80]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.2)$$

A Tabela 3.7 mostra várias substâncias e estes parâmetros mencionados.

Tabela 3.7 - Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação (tangente de perda) de algumas substâncias (25°C e 3 GHz) [71].

Material	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta \times 10^4$
GELO	3,2	0,00288	9
ÁGUA (25 °C)	76,7	12,0419	1570
NaCl aq. 0,1 M	75,5	18,12	2400
NaCl aq. 0,5 M	67,0	41,875	6250
PrOH	3,7	2,479	6700
ETILENOGLICOL	12,0	12	10000
HEPTANO	1,9	0,00019	1
CCl ₄	2,2	0,00088	4

Conforme o esperado, o gelo praticamente não sofre aquecimento por microondas, pois é uma substância cristalina e ordenada ($\tan \delta \times 10^4 = 9$) [71, 80].

Em geral, substâncias polares absorvem bem microondas, enquanto que substâncias menos polares ou substâncias com momento de dipolo nulo absorvem microondas fracamente. Materiais cristalinos altamente ordenados também são pouco aquecidos por microondas (pouca ou nenhuma rotação de dipolo).

Um exemplo interessante é o caso das porcelanas que possuem $\epsilon' = 6,0 - 8,0$, sendo este valor semelhante para o ácido acético ($\epsilon' = 6,15$), mas enquanto o último é prontamente aquecido por microondas, as porcelanas não são, pois trata-se de um material cristalino rígido [71, 75].

A Tabela 3.8 apresenta o comportamento da constante dielétrica e do fator tangente de perda de alguns materiais expostos a freqüências variadas de microondas em temperatura ambiente, com exceção do gelo, $T = -12^{\circ}\text{C}$ [75].

Tabela 3.8 - Constante dielétrica e tangente de perda para alguns materiais expostos a freqüências variadas de microondas. Adaptado de [75].

Materiais		Freqüências (GHz)				
		1×10^8	3×10^8	3×10^9	1×10^{10}	2.5×10^{10}
Gelo [#]	ϵ'			3.20	3.17	
	tang δ			9.00	7.00	
Água	ϵ'	78.0	77.5	76.7	55.0	34.0
	tang δ	50.0	160	1570	5400	2650
Polietileno	ϵ'			2.26	2.26	
	tang δ			3.10	3.60	
Borracha natural	ϵ'	2.40		2.15		
	tang δ	50.0		30.0		

Gelo $T = -12^{\circ}\text{C}$.

* Demais materiais $T = 25^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 3.9 apresenta valores para a constante dielétrica e o fator de perda dielétrica para o polietileno reforçado com fibra de vidro 33% em peso em uma dada faixa de freqüência de microondas com o aumento da temperatura.

Tabela 3.9 - Constante dielétrica (ϵ') e fator perda dielétrica (ϵ'') para o polietileno de baixa densidade reforçado com fibra de vidro 33% em peso, na faixa de freqüência de 2.2 a 3.3 GHz para diferentes temperaturas. Adaptado de [75].

W R 3 4 0	ϵ'	ϵ''
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
24	0.00606	2.338
42	0.00678	2.325
60	0.00684	2.316
80	0.00711	2.315

* WR 340 aplicador das microondas.

Dos dados da tabela 3.9 constata-se que o polietileno reforçado com fibra de vidro (33%) terá melhor absorção nesta faixa de freqüência na temperatura de 80°C , pois nesta temperatura apresentou valor maior de fator perda dielétrica (ϵ'') [75, 80].

3.4.4 Espessura de penetração da microonda/material

A espessura de penetração, D_p , expressa em m, é a distancia medida da superfície do material até o ponto em que o campo elétrico (e) absorvido, baixa para $1/e$ ou aproximadamente 36,79 % da energia irradiada que foi absorvida pelo material [75, 78, 83]. A espessura de penetração é inversamente proporcional à freqüência, maiores aquecimentos são alcançados em freqüências mais altas. Por exemplo, a água tem a maior taxa de aquecimento na freqüência de 20 GHz, onde o fator perda dielétrica para a água atinge o seu valor máximo [11, 78]. Porém, a espessura de penetração para tais freqüências é baixa sendo aquecido somente à superfície do material. D_p é calculado por [78]:

$$D_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\varepsilon' \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right]^{1/2}}} \quad (3.3)$$

onde: f - freqüência, Hz; c - velocidade da luz, m/s.

Outra forma de calcular D_p é em função das propriedades dielétricas:

$$D_p = \left(\frac{4.8}{f} \right) \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon''} \quad (3.4)$$

onde D_p é dado em cm, f - freqüência, GHz, ε' é a constante dielétrica e ε'' é a perda dielétrica [75, 83].

Em um sistema de aquecimento convencional o calor é transferido para o material através da radiação eletromagnética térmica. A penetração da radiação infravermelha ($f = 10^{13} \text{ s}^{-1}$) é muito pequena ($D_p \ll 10^{-4} \text{ m}$) na maioria dos sólidos, deste modo uma pequena camada da superfície do material é aquecida e o aquecimento do material como um todo dependerá das propriedades de transferência de calor do material. Se o material possui boa condução térmica gradientes satisfatórios de temperatura podem ser atingidos neste tipo de

aquecimento. Na faixa de frequências das microondas D_p pode variar de milímetros (mm) até metros (m), isto depende da frequência da microonda, da temperatura, composição química e microestrutura do material [78]. A Figura 3.24 apresenta uma comparação qualitativa do gradiente de temperatura gerado quando uma amostra é aquecida através do método tradicional e por microondas [83].

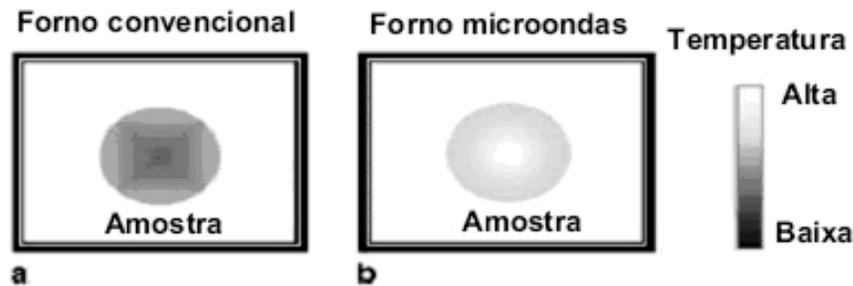


Figura 3.24 - Comparação qualitativa do gradiente de temperatura com uma amostra aquecida por (a) aquecimento em um forno convencional (b) aquecimento em forno microondas. Adaptado de [83].

3.4.5 A densidade média de potência

A densidade média de potência, P , é definida como sendo a absorção volumétrica de energia da microonda expressa em W/m^3 [78, 83]. Quando um material é irradiado por microondas, esta densidade média de potência é dada, em função das propriedades dielétricas do material, pela Equação (3.5):

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_{eff}'' E^2 \quad (3.5)$$

onde: ε_0 - permissividade no vácuo (F/m); ε_{eff}'' - fator perda relativo efetivo; E - intensidade do campo elétrico que incide sobre o material (V/m).

Para materiais que exibem perdas magnéticas o efeito do campo magnético deve ser considerado, especialmente para os materiais que exibem alta susceptibilidade magnética. Então, a equação 3.5 terá um segundo termo correspondente ao efeito do campo magnético como mostra a Equação (3.6) [78]:

$$P = 2\pi f E^2 \varepsilon_0 \varepsilon_{eff}'' + 2\pi f \mu_0 \mu_{eff}'' H^2 \quad (3.6)$$

onde: μ_0 - permeabilidade do vácuo, H/m; μ''_{eff} - fator perda magnética efetiva; H - intensidade do campo magnético, A/m.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Forno microondas

De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2.450 ± 13 , 5.800 ± 74 e 22.125 ± 125 , em MHz [11, 12, 73, 75, 84].

As frequências de microondas utilizadas em fornos tanto industrial como doméstico é 915 MHz e 2.45 GHz, que correspondem a comprimentos de onda da ordem de 33,5 e 12,2 cm, respectivamente. A frequência de 915 MHz é mais utilizada em fornos industriais.

A potência que se gera em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico cobre uma faixa de 600 a 700 W, mas alguns equipamentos mais modernos operam com uma potência de até 1.100 W, o que, em outras palavras, significa um fornecimento de até 15.774 cal/min [73].

A Figura 4.1 mostra o esquema de um forno microondas doméstico, com suas partes principais [70].

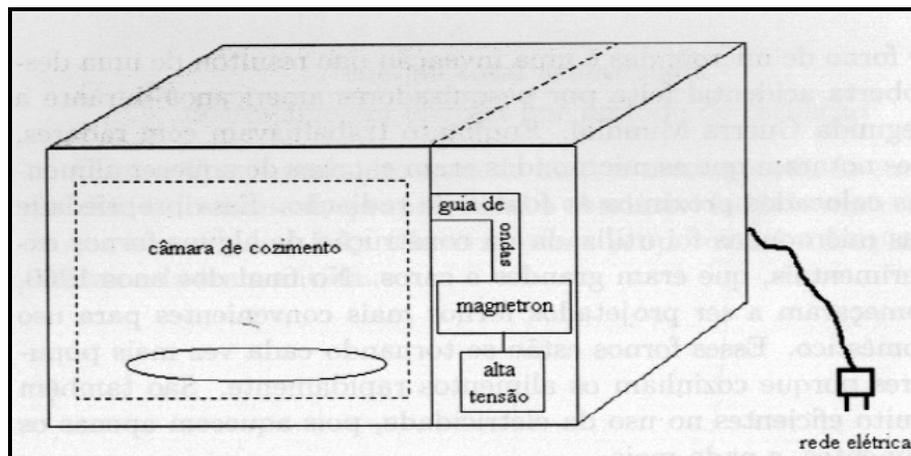


Figura 4.1 - Esquema de um forno de microondas [70].

Em resumo os principais componentes são: (a) uma fonte de tensão (fornecida, geralmente, pela rede elétrica de uma residência); (b) um transformador e um retificador, para obter a alta tensão contínua necessária para o funcionamento da fonte de microondas; (c) o magnetron, que produzirá um feixe intenso de

microondas de frequência definida; (d) um guia de ondas que transportará as microondas até a câmara de cozimento; (e) uma cavidade ou câmara de cozimento, onde as microondas serão absorvidas pelos materiais a serem aquecidos.

O forno utilizado no presente trabalho é um forno do tipo doméstico de frequência 2.45 GHz e potência 1.100 W, como mostra a Figura 4.2.



Figura 4.2 - Forno microondas do tipo doméstico com potência máxima de 1.100 W e frequência de 2.45 GHz.

4.2 Composição e fabricação da cera para modelos

A Tabela 4.1 descreve a composição da cera para modelos padrão utilizada para os ensaios de deceragem em microondas e em autoclave [15].

Tabela 4.1 - Composição da cera para modelos [15].

Composição	% p/p
EVA	2,5
BHT	3
Breu	37,5
Parafina micro	24
Parafina macro	18
Cera polietileno	15

Foi preparada em forno tipo poço dotado de sistemas de agitação e controle de temperatura, ilustrado na Figura 4.3, iniciando com a (1) fusão da parafina e da cera de polietileno a 120°C; (2) adição e fusão do EVA e do Breu; (3) resfriamento

até 90°C em permanente agitação;(4) nesta temperatura é adicionado o BHT; (5) agitação por meia hora e resfriamento até a temperatura ambiente em recipiente adequado (forma).



Figura 4.3 - Forno tipo poço dotado de sistema de agitação e controle de temperatura.

4.3 Caracterização da cera para modelos

A cera para modelos padrão foi caracterizada medindo-se os seguintes parâmetros: Teor de cinzas, Índice de refração, Expansão volumétrica, Dureza, Viscosidade, Curvas térmicas (DSC, DTA e TGA ou DTG) e de Viscosidade, Espectros no UV-VIS e FTIR.

4.3.1 Descrição sumária das técnicas e métodos

Teor de cinzas, o resíduo sólido proveniente dos modelos de cera presentes nos moldes após a calcinação tendem a provocar o aparecimento de defeitos superficiais nas peças fundidas, quando acima de um certo limite. A maior parte dos trabalhos consultados estabelece um máximo de cinzas entre 0,05 e 0,08 % para queima da cera residual na calcinação dos moldes, entre 900 e 1000°C. Esta determinação foi realizada segundo a norma ASTM D 482-95.

Índice de refração mede o desvio que um raio de luz sofre quando passa em um ângulo inclinado de um meio para outro é definido como sendo a razão entre os senos dos ângulos de incidência e de refração. Este índice foi determinado por meio do refratômetro de ABBÉ, a 80°C, que permite um controle preciso ($\pm 0,0015$) de misturas cujo índice de refração se situa entre 1,300 a 1,700, faixa na qual se enquadram os sólidos de baixo ponto de fusão, como as ceras e resinas em pesquisa.

Expansão volumétrica, a variação de volume das ceras na faixa de temperatura de utilização (desde próximo a temperatura de solidificação até a temperatura ambiente) é uma de suas características mais importantes, pois vai influir na precisão dimensional das peças fundidas, na possibilidade de ocorrerem trincas nos moldes cerâmicos durante a secagem ou deceragem, na distorção dos modelos na matriz e na ocorrência do “dishing” (abaulamento das superfícies planas do modelo). A expansão volumétrica foi determinada segundo a norma Inglesa IBER-P-092.

Dureza, A importância dessa característica está ligada também aos problemas de extração e manuseio de modelos, sujeitos a riscos e arranhões se não tiverem uma dureza superficial suficiente. O durômetro mais apropriado para este tipo de material é o Shore D. O ensaio de dureza é empírico e não específico e é essencialmente concebido para fins de controle. O ensaio de dureza foi realizado segundo a norma ASTM D 2240-97, durômetro Instrument & M.F.G.Co.

Viscosidade: A viscosidade fornece informações sobre o comportamento de fluxo, importante na injeção dos modelos. As técnicas experimentais, utilizadas na investigação do comportamento reológico, foram do tipo *estacionário*, nas quais a deformação é provocada por elementos rotativos que submetem a amostra a uma taxa de cisalhamento constante.

Este tipo de medida foi realizado, utilizando-se o viscosímetro digital programável Brookfield – MODELO DV-II+, dotado de Thermosel - Spindel 21. Os parâmetros, diretamente obtidos, são a velocidade de rotação, torque, taxa de cisalhamento, temperatura, tempo e viscosidade. As curvas reológicas foram obtidas pelo viscosímetro Brookfield – MODELO DV-II+, a 80°C, 180 RPM, e taxa de cisalhamento constante da ordem de 167 s^{-1} .

Energia de ativação de fluxo: Energia de ativação do fluxo, induzido pela temperatura, indica a sensibilidade da viscosidade à temperatura. Uma elevada

energia de ativação de fluxo indica um drástico aumento de viscosidade com o resfriamento, parâmetro importante no processo de injeção da cera na matriz no processo de fabricação dos modelos. Estas medidas foram realizadas utilizando-se o Rheo-viscosímetro – MLW - Jena.

Espectroscopia no infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR):

A análise por espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que moléculas apresentam frequências específicas de vibração de seus átomos, que ocorrem na região do infravermelho do espectro eletromagnético (200 a 4000 cm^{-1}). A energia dos fótons no campo do infravermelho (1 meV a 1,6 eV), embora insuficiente para excitar transições eletrônicas (5 a 10 eV), pode causar rotações e vibrações de moléculas e de grupos atômicos. Assim sendo, as substâncias submetidas à radiação infravermelha absorvem radiação nas frequências correspondentes às frequências vibracionais moleculares. O número de onda ou a frequência de absorção depende das massas relativas dos átomos e da força de ligação. Cada grupo de átomos apresenta vibrações características que absorvem energia em regiões bem definidas do espectro.

Da análise dos espectros de frequências absorvidas é possível analisar se determinados grupos químicos estão presentes e em que quantidades, pois a magnitude da absorção relaciona-se com a concentração pela lei de Lambert-Beer.

A literatura apresenta inúmeras pesquisas de processos de degradação de materiais poliméricos nas quais as alterações moleculares foram identificadas por esta técnica.

As análises foram realizadas no modelo FT-IR SPECTRUM 1000 da Perkin-Elmer. As leituras e os registros, realizados pelo processador e software do equipamento.

Espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-VIS): A absorção na região do ultravioleta e do visível (200 a 380 nm) provoca a passagem dos elétrons de orbitais no estado fundamental para outros orbitais de maior energia, modificando o estado eletrônico da molécula (promovendo os elétrons de valência). Na prática, esta técnica se restringe às medidas da absorção molecular de sistemas conjugados. Os espectros fornecem a absortividade máxima molar versus comprimento de onda.

Essa técnica é utilizada para caracterizar e monitorar a fração resinosa na cera, oriunda do Breu.

Os espectros foram obtidos no UV-VIS ESPECTROFOTOMETER - MOD 1601PC – SHIMADZU, as leituras e os registros foram realizados por processador e software próprios do equipamento.

Análise térmica DSC (calorimetria diferencial de varredura) e TGA (análise termogravimétrica): Na calorimetria diferencial de varredura é medida a energia requerida para manter a temperatura da amostra igual à de um material inerte de referência. O calor fornecido ou retirado para compensar as diferenças de temperatura, provocadas pelas transformações ocorridas na amostra, pode ser quantificado por meio da calibração do aparelho, geometria adequada da célula de medida e posição dos termopares. O calorímetro pode ser operado, isotermicamente, no modo estático ou dinâmico e no modo de varredura, a diversas taxas de aquecimento e resfriamento.

As análises foram realizadas em um equipamento da TA instrument, modelo DSC – 2010, em atmosfera inerte, cápsula fechada, em taxa de 10°C /min. As leituras e registros foram realizados por processador e software do próprio equipamento.

Para o DSC seguiu-se à norma ASTM D3418-03 e para o TGA seguiu-se à norma ASTM E 1131.

4.3.2 Adequação da metodologia à natureza do material cera para modelos

Os métodos utilizados para o controle e monitoramento da cera quando decerada em forno microondas e autoclave, a rigor, aplicam-se quantitativamente apenas para substâncias puras. No presente trabalho é estudado um material multicomponente, para o qual estes métodos, conseqüentemente, têm aplicação limitada. Para superar esta limitação, uma amostra padrão foi analisada e assim determinados valores de referência e perfis característicos a partir dos quais as amostras são analisadas e caracterizadas relativamente a estes valores e perfis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da cera para modelos fabricada para a deceragem em microondas (cera novo lote)

A cera utilizada na deceragem em forno microondas tem a mesma composição da cera utilizada, anteriormente, na deceragem por autoclave [15], ressalvado fato de ser fabricada com matérias-primas disponíveis no mercado atual. A Tabela 5.1 e a Figura 5.1 mostram os parâmetros físico-químicos de caracterização, para fins comparativos, das duas ceras acima citadas.

Tabela 5.1 - Parâmetros de controle das ceras utilizadas nas deceragens por autoclave (cera de referência [15]) e por microondas (cera novo lote).

Ensaio (testes)	Cera de referência		Cera novo lote	
	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão
Ponto de fusão (DSC)	55,51		53,14	
Norma: ASTM D3418-03				
Exp. Volumétrica	CURVA		CURVA	
Norma: IBER-P- 092				
Dureza Shore D	28	1,2472	19,5	0,7638
Norma: ASTM D 2240-97				
Índice de refração	1,489	0,0006	1,48	9,428E-05
Norma:.....				
Teor de cinzas	0,04		0,04	
Norma: ASTM D 482-95				

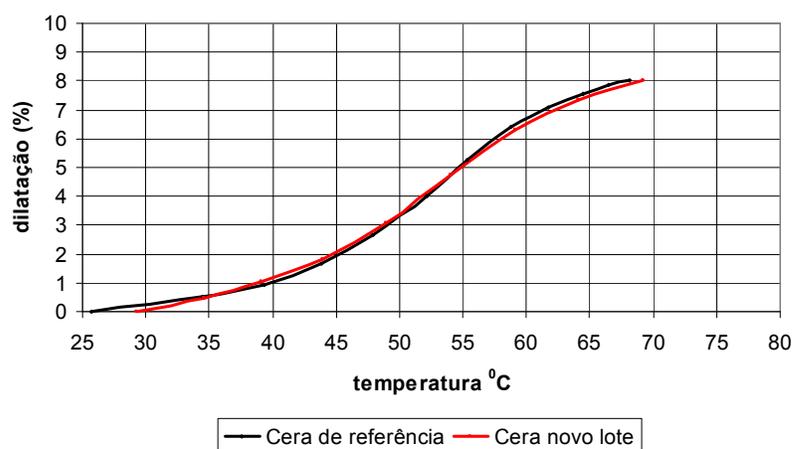


Figura 5.1 - Curvas de expansão-contração da cera de referência [15] e da cera novo lote utilizada na deceragem por microondas.

As curvas térmicas, DSC, da cera decerada por microondas e da cera decerada por autoclave, cera de referência, [15], mostram a temperatura de fusão e perfis muito semelhantes. Os valores da dureza, do índice de refração e do teor de cinzas, também apresentam pequenas diferenças que se devem provavelmente aos erros de metodologia e ao fato da utilização de matérias-primas comerciais utilizadas pela indústria regional, que normalmente apresentam pequenas variações de composição de um lote para outro. Portanto, estes resultados permitem o procedimento de tomar, para fins comparativos, resultados obtidos anteriormente em deceragem por autoclave [15].

Seguem abaixo os outros parâmetros de caracterização da cera para modelos preparada para a deceragem em forno microondas (cera novo lote). A comparação destes com aqueles obtidos na deceragem em autoclave [15] será apresentada de forma detalhada na seção do monitoramento da degradação da cera para modelos no processo de deceragem.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram as curvas térmicas, DSC, da cera para modelos fabricada para deceragem em microondas (cera novo lote): a Figura 5.2 mostra as curvas térmicas de aquecimento e resfriamento, a Figura 5.3 mostra a curva de aquecimento exibindo o pico correspondente à fusão da cera.

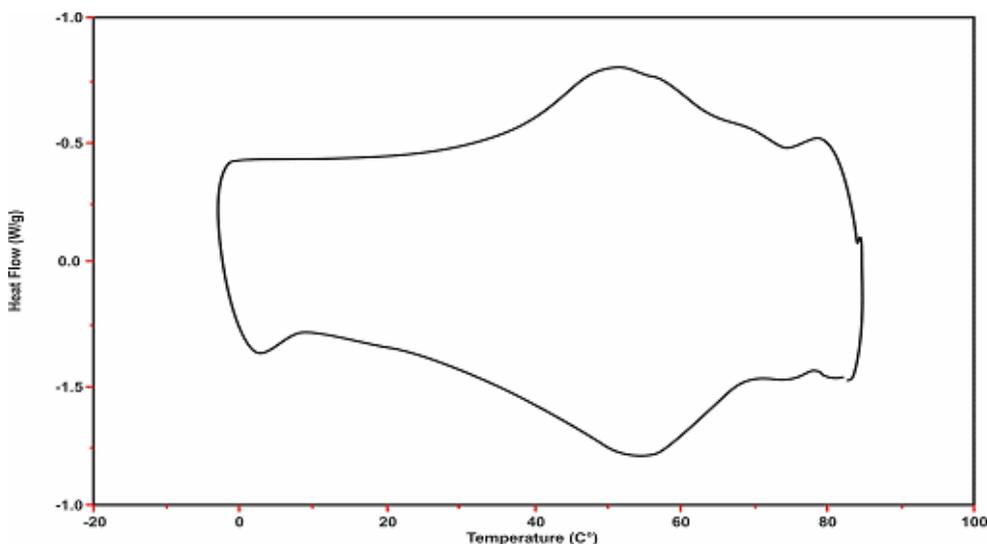


Figura 5.2 - Curva de aquecimento, por DSC, e resfriamento da cera para modelos (novo lote). Deceragem em microondas.

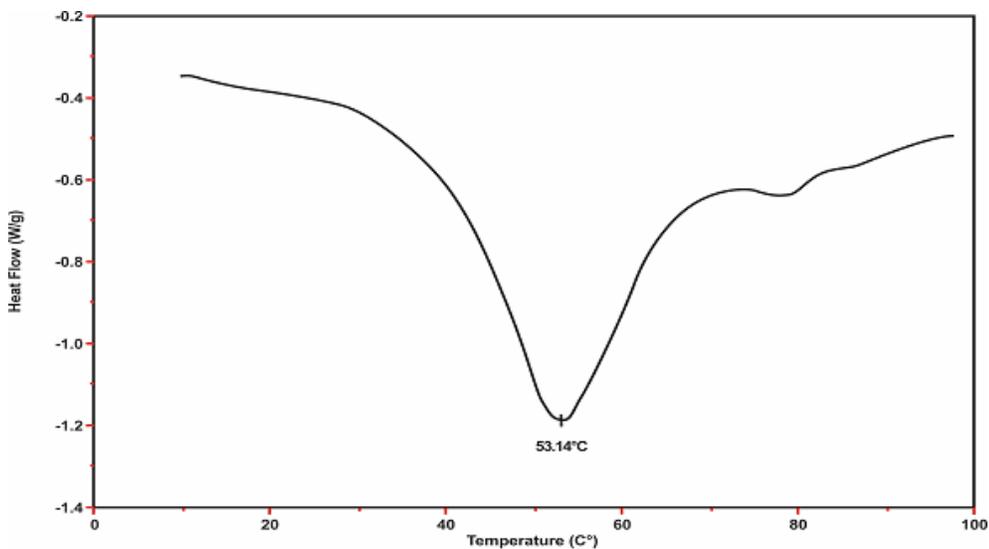


Figura 5.3 - Curva térmica de fusão, por DSC, da cera para modelos, (novo lote) para a deceragem em microondas.

A Figura 5.4 mostra a curva TGA apresentando as perdas de massa em função do aquecimento da cera em meio inerte (atmosfera de N_2). De significativo para a pesquisa, esta medida mostra que até aproximadamente 150°C, não ocorre variação de massa ou seja perdas por volatilização de componentes da cera, indicando o intervalo de temperatura no qual a cera pode ser processada.

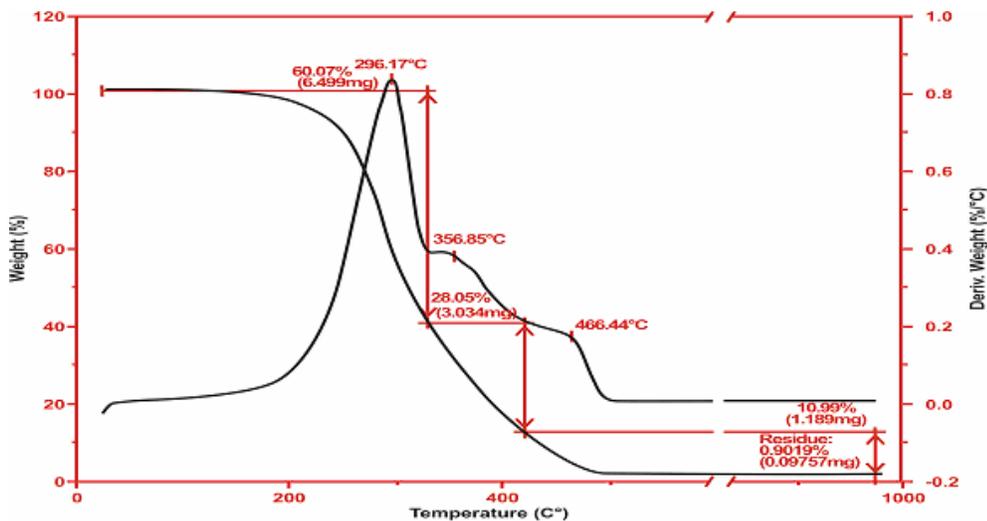


Figura 5.4 - Curva TGA da cera para modelos (novo lote) para a deceragem em microondas e a derivada obtidas em atmosfera inerte (N_2) sob taxa de aquecimento de 10 °C /min.

A Figura 5.5 apresenta o espectro no infravermelho (FTIR) da cera para modelos para deceragem em microondas (cera novo lote).

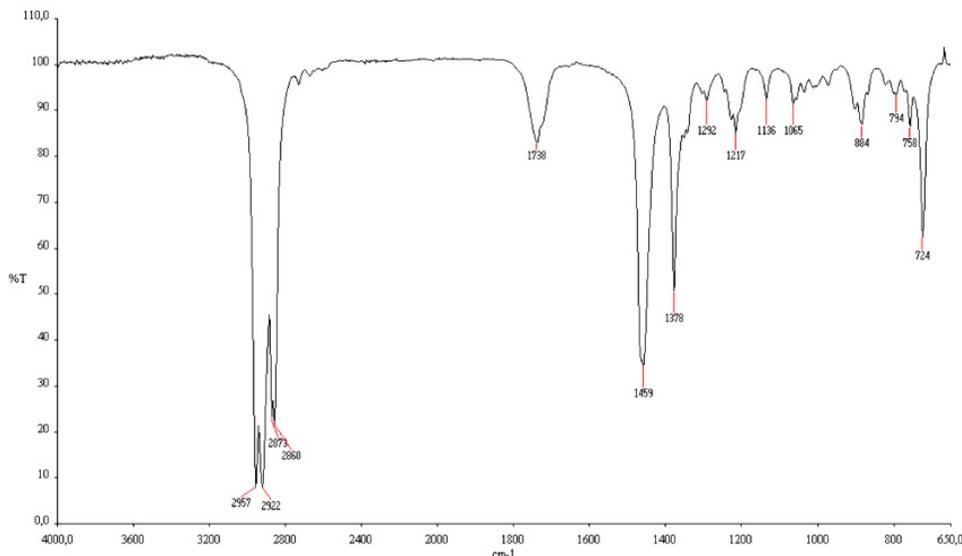


Figura 5.5 - Espectro no infravermelho, FTIR, da cera para modelos (novo lote) para a deceragem em microondas.

É significativo na caracterização das ceras as absorções nas frequências 2907, 1469, 717 cm^{-1} , caracterizando as ceras a base de hidrocarbonetos (parafínicas e mineral); 2907, 1694, 1277 cm^{-1} caracterizando a presença de ceras ácidas; 3426, 1694, 1181 cm^{-1} caracterizando a presença de ceras à base de ésteres. Não ocorrem absorções em 1500 cm^{-1} , que indicariam presença de grupos carboxilas saponificados [85, 86].

A Figura 5.6 apresenta o espectro característico no ultravioleta (UV-VIS) da cera para modelos para a deceragem em microondas onde em 241,06 nm ocorre a absorvidade máxima, característica do breu.

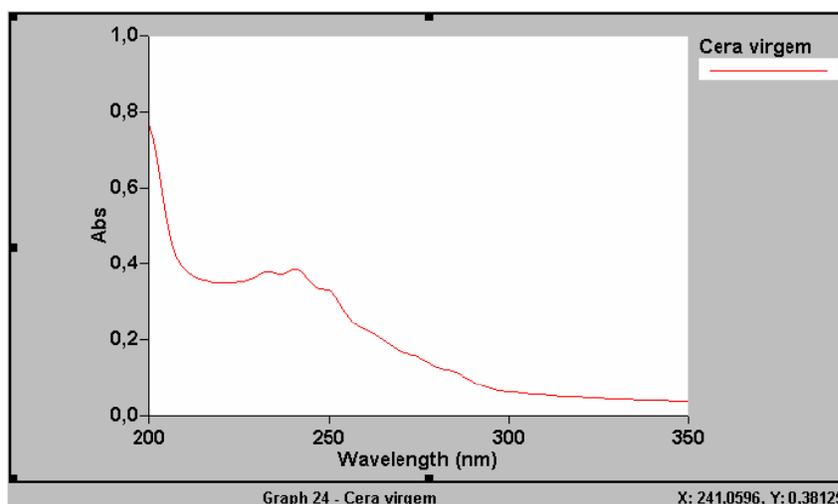


Figura 5.6 - Espectro no ultravioleta, UV-VIS, da cera para modelos (novo lote) preparada para a deceragem em microondas.

A Figura 5.7 apresenta o espectro no ultravioleta (UV-VIS) do breu.

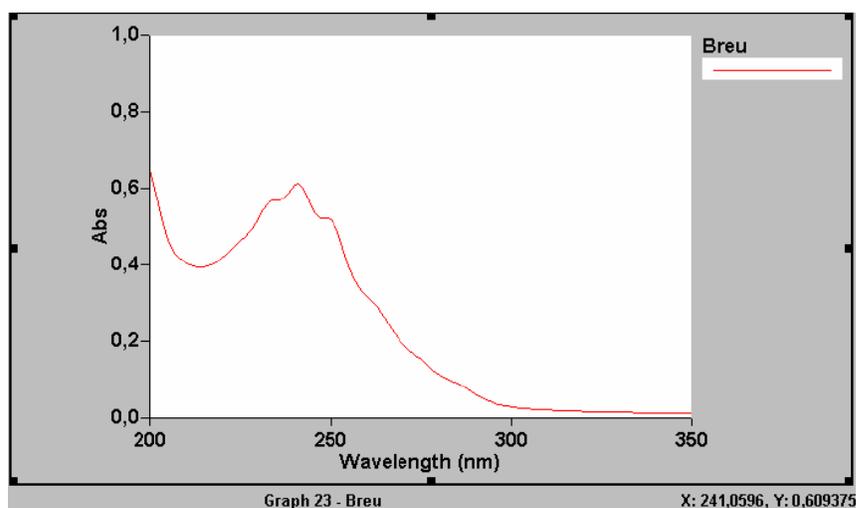


Figura 5.7 - Espectro no ultravioleta, UV-VIS, do breu.

Comparadas as figuras 5.6 (cera) e 5.7 (breu) mostram que o espectro no ultravioleta da cera para modelos e o do breu apresentam as mesmas freqüências de absorção. Desta forma alterações no espectro UV-VIS monitoram a degradação do breu.

A Figura 5.8 mostra a variação da viscosidade em função do tempo da cera para modelos para a deceragem em microondas (cera novo lote), na temperatura constante de 80°C sob uma taxa de cisalhamento de 167 s^{-1} .

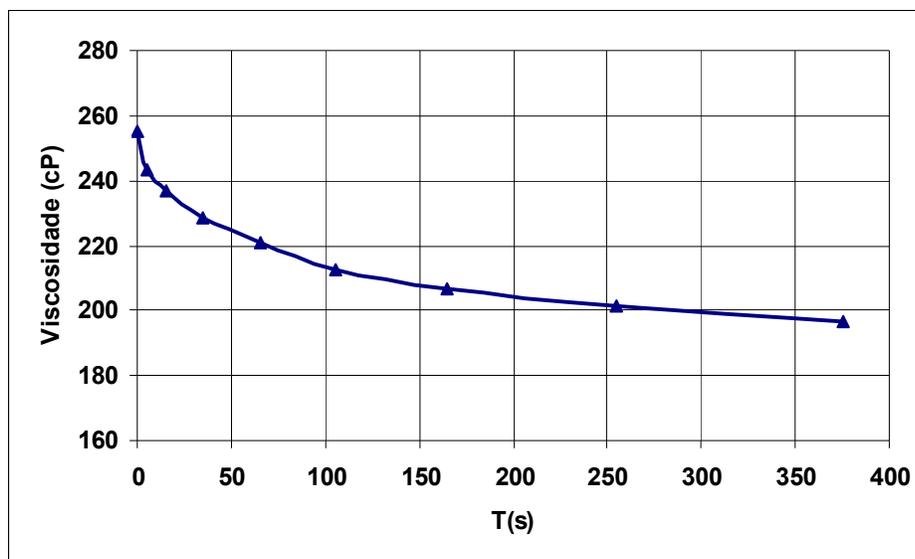


Figura 5.8 - Variação da viscosidade em função do tempo da cera para modelos (novo lote) para a deceragem em microondas, a 80 °C, sob taxa de cisalhamento de 167 s⁻¹.

A curva de viscosidade da cera para modelos decresce com o tempo, mostrando o seu comportamento tixotrópico [15]. Este comportamento deve-se à presença simultânea de ceras e resinas com relativa simetria molecular, macromoléculas como o EVA e moléculas moderadamente polares (ácidos das resinas, ésteres, álcoois, o grupo acetato do EVA), que podem levar a formação de micelas ou de uma reticulação interna no material [15, 87, 88].

Como último parâmetro de caracterização físico-química foi determinado a energia de ativação de fluxo, submetendo a amostra a tensões de cisalhamento de 50 a 200 g/cm² nas temperaturas de 75 a 90°C, detalhado na Tabela 5.2, a qual apresentou uma média de 40,217 kJ/mol.

Tabela 5.2 - Viscosidade média e a Energia de ativação de fluxo da cera para modelos (novo lote) em diferentes temperaturas e sob diferentes tensões de cisalhamento.

Tensão de Cisalh. (g/cm ²)	Viscosidade cP, 75 °C	Viscosidade cP, 80 °C	Viscosidade cP, 85 °C	Viscosidade cP, 90 °C	Ener. Ativ. Fluxo KJ/mol
50	164,102	111,202	83,832	69,229	42,937
100	159,188	109,612	82,167	67,359	41,451
150	151,044	109,134	81,543	66,112	38,661
200	145,979	106,121	78,646	66,798	37,820

Observa-se, ainda, na Tabela 5.2, um decréscimo quase linear da viscosidade com a tensão de cisalhamento indicando que próximo ou acima da temperatura de fusão a cera apresenta comportamento newtoniano [15, 88].

Os valores moderados da energia de ativação de fluxo indicam que a cera apresenta boa moldabilidade e valores elevados de viscosidade no resfriamento, exigindo um controle rigoroso de temperatura de injeção.

As curvas térmicas (DSC, TGA e DTG), os espectros (FTIR e UV-VIS), a curva de viscosidade e a energia de ativação de fluxo confirmam que as duas ceras têm praticamente as mesmas características.

É importante chamar a atenção do leitor que os resultados apresentados nesta sessão são para a cera para modelos fabricada em um novo lote e que a cera tomada como referência para a fabricação deste novo lote é a apresentada no trabalho realizado por Vedana [15].

5.2 Simulação da deceragem em forno microondas

A etapa da deceragem consiste na remoção da cera do molde por fusão. Nesse trabalho a fusão e remoção da cera foram levadas a efeito em forno microondas tipo doméstico de frequência 2.45 GHz e potência de trabalho de 1.100 W. Conforme as Figuras 5.9 e 5.10 mostram, o forno microondas utilizado para a simulação da deceragem, foi dotado de um sistema no qual uma carga de 500 g de amostra sólida é colocada na parte superior e, ao fundir, escorre para a parte inferior, simulando assim uma deceragem.

O tempo de deceragem foi estabelecido como o tempo para a fusão e escoamento total da cera, através do orifício da base do recipiente superior para o recipiente inferior, observado visualmente (± 20 min). Após esta etapa o sistema é retirado, medida a temperatura da cera e vazado, numa matriz, uma amostra de aproximadamente 30g que constituirá o corpo de prova, como mostra a Figura 5.11, para os controles analíticos de avaliação das possíveis alterações sofridas, no ciclo de deceragem, pelos métodos já citados. O restante da amostra após resfriamento até a temperatura ambiente é submetida a outro processo idêntico (ciclo 2) e assim sucessivamente, são simulados doze (12) ciclos.



Figura 5.9 - Forno microondas carregado com a cera antes da deceragem (início do ciclo).



Figura 5.10 - Forno microondas carregado com a cera depois da deceragem (fim do ciclo).

A limitação do número de simulações em 12 (doze) ciclos foi adotada visando o paralelismo com as deceragens simuladas em autoclave.

Observou-se que no fim de cada ciclo a temperatura, medida diretamente na amostra logo que a mesma foi retirada do forno de deceragem obtida pelo forno de microondas utilizado, se manteve mais ou menos constante nos diferentes ciclos e entorno de 120°C.

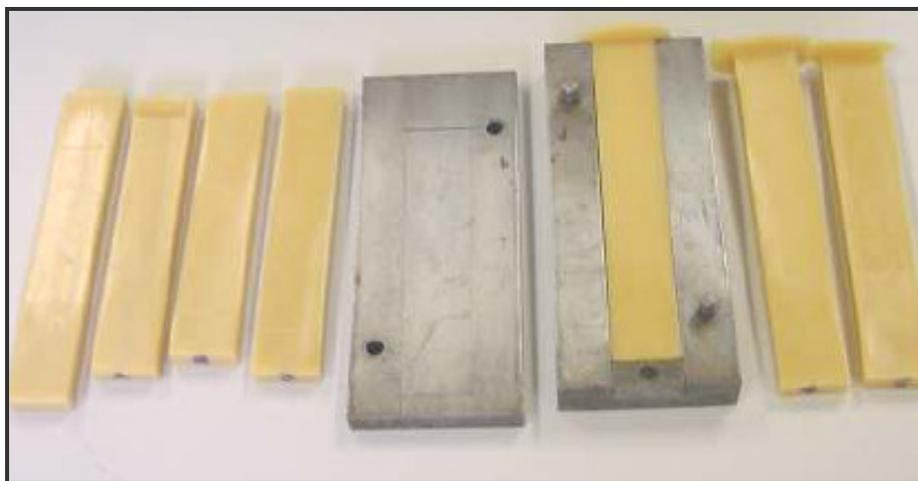


Figura 5.11 - Matriz e corpo de prova.

5.3 Resultados e avaliação da degradação da cera para modelos ao longo dos ciclos de deceragem em autoclave e microondas

5.3.1 Testes físico-químicos

5.3.1.1 Avaliação da degradação das ceras para modelos por medidas do Índice de refração.

As Figuras 5.12 e 5.13, apresentam respectivamente a tendência da variação do índice de refração das ceras para modelos em função do numero de ciclos simulados em forno microondas e em autoclave.

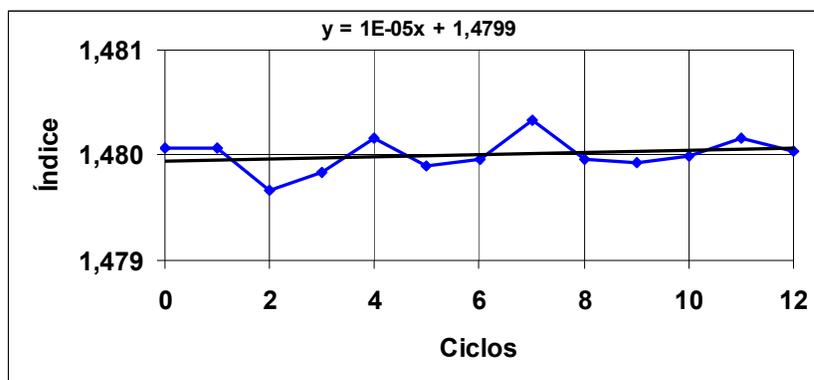


Figura 5.12 - variação do índice de refração da cera para modelos ao longo dos 12 ciclos simulados em microondas.

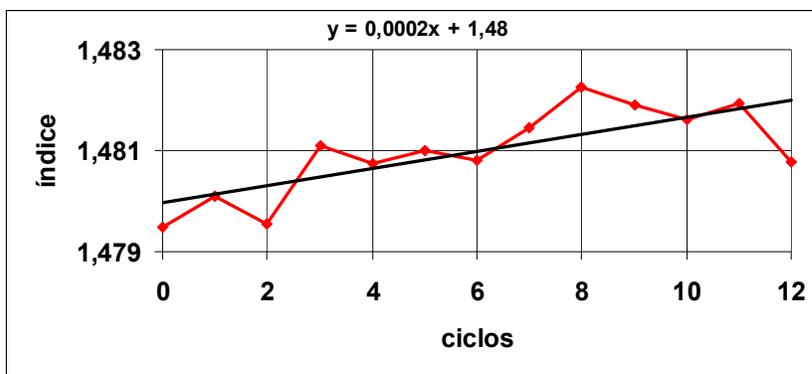


Figura 5.13 - variação do índice de refração da cera para modelos ao longo dos 12 ciclos simulados em autoclave.

A inclinação da reta de regressão é tomado como parâmetro quantitativo de alteração da cera ao longo dos ciclos. Observa-se que, para a cera para modelos decerada em microondas a inclinação é da ordem de 10^{-5} em quanto que para a deceragem em autoclave é da ordem de 10^{-4} . Portanto, podemos concluir que, utilizando-se o parâmetro índice de refração, a cera decerada em microondas apresenta menor tendência a alterações do que a cera decerada por autoclave.

5.3.1.2 Avaliação da degradação das ceras para modelos por medidas de dureza Shore D.

As Figuras 5.14 e 5.15, apresentam respectivamente a tendência da variação da dureza Shore D das ceras para modelos em função do numero de ciclos simulados em forno microondas e em autoclave.

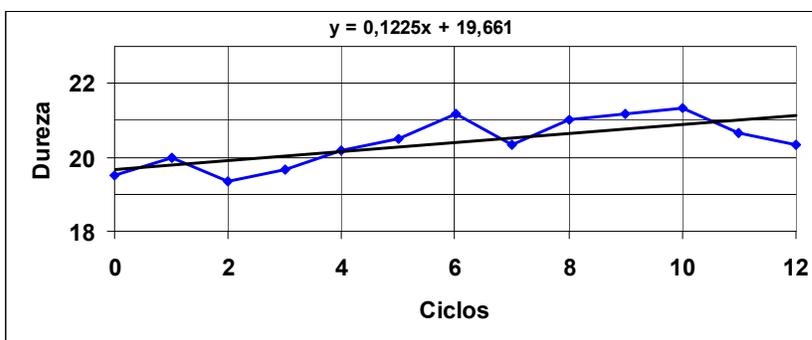


Figura 5.14 - variação da dureza Shore D das ceras para modelos em função do numero de ciclos simulados em forno microondas.

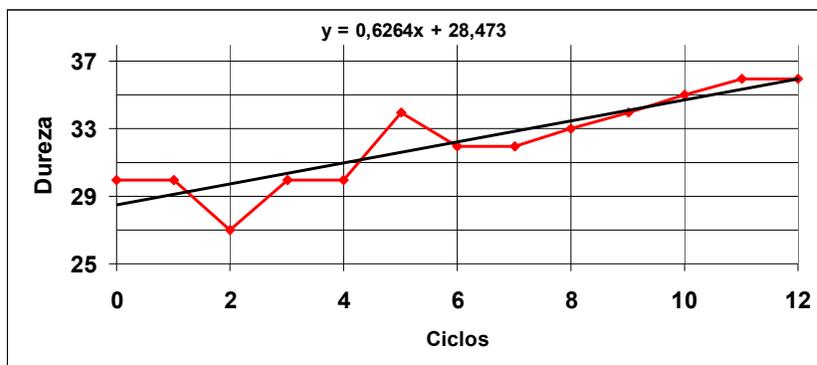


Figura 5.15 - Variação da dureza Shore D das ceras para modelos em função do número de ciclos simulados em autoclave.

Observa-se que, para a cera para modelos decerada em microondas a inclinação é da ordem de 0,123 em quanto que para a deceragem em autoclave é da ordem de 0,626. Portanto, podemos concluir que, utilizando-se o parâmetro dureza shore D, a cera decerada em microondas apresenta menor tendência a alterações do que a cera decerada por autoclave.

5.3.1.3 Avaliação da degradação das ceras para modelos por medidas de expansão volumétrica.

As Figuras 5.16 e 5.17, apresentam respectivamente a tendência da variação da dilatação % das ceras para modelos em função do número de ciclos simulados em forno microondas e em autoclave.

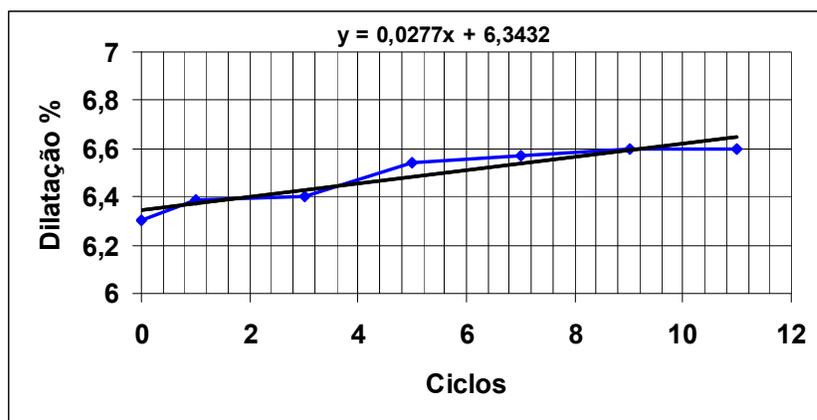


Figura 5.16 - Variação da dilatação % das ceras para modelos em função do número de ciclos simulados em forno microondas, para a temperatura de 60 °C.

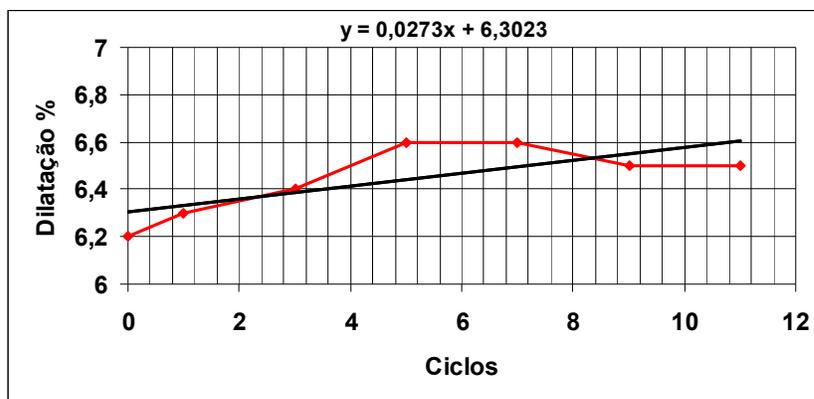


Figura 5.17 - Variação da dilatação % das ceras para modelos em função do número de ciclos simulados em autoclave, para a temperatura de 60 °C [15].

Observa-se que, para ambas as ceras para modelos decerada tanto em microondas quanto em autoclave apresentam praticamente a mesma inclinação da ordem de 10^{-2} , comparadas para uma temperatura de 60°C.

Estes resultados parciais da variação da dureza, índice de refração e expansão volumétrica (dilação%) em função do número de ciclos de deceragens em forno microondas comparados com os resultados obtidos na deceragem em autoclave, conclui-se que:

- a) Ainda que não específicos, são testes suficientemente sensíveis para o propósito de monitorar a degradação da cera ao longo dos sucessivos ciclos de deceragens;
- b) A cera, quando decerada em forno microondas, apresenta alterações menos significativas ou de mesma grandeza (expansão volumétrica).

Estes resultados, em parte esperados, provavelmente se devem ao fato de que no processo de deceragem em autoclave a cera é exposta, na fusão, a vapor de água a altas temperatura e pressões das autoclaves (170 a 190°C e 7 a 9 kg/cm²) e, na posterior remoção da água retida na cera por aquecimento (120 a 130°C) e agitação mecânica, etapas estas ausentes na deceragem por forno microondas.

5.3.2 Curvas térmicas, curvas de viscosidade, curvas de expansão volumétrica e espectros

A partir dos resultados parciais obtidos observa-se que a degradação ocasionada pela deceragem mantém-se dentro dos limites esperados. Isso

considerado decidiu-se adotar procedimentos de racionalização de custos, reduzindo o número de medidas a cada ciclo realizado. Assim, as curvas térmicas, as curvas de viscosidade e os espectros serão levantados apenas para a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12, para as deceragens em microondas.

5.3.2.1 Curvas térmicas

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam, respectivamente as curvas térmicas DSC ao longo dos ciclos simulados na deceragem em microondas e em autoclave.

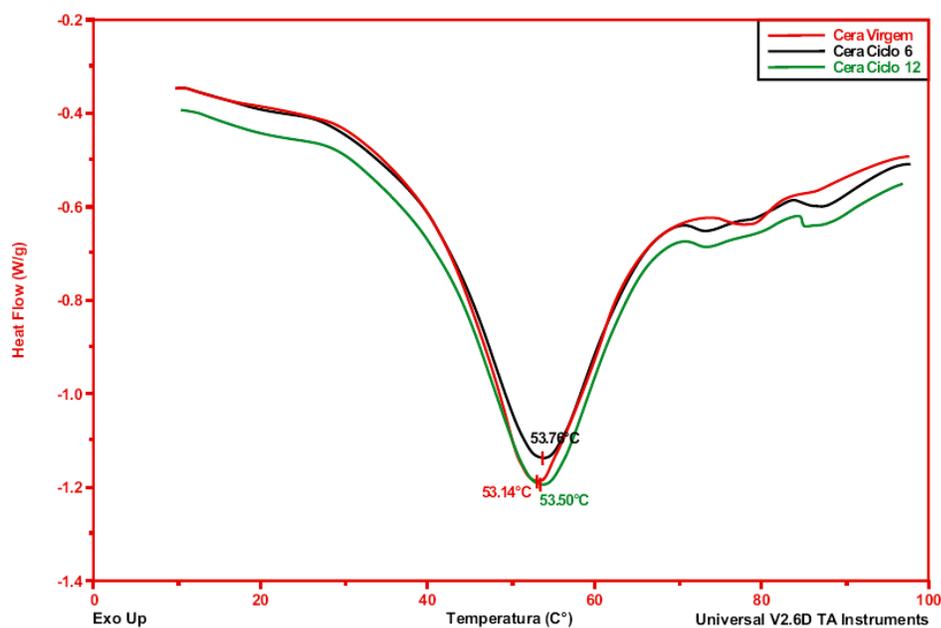


Figura 5.18 - Curvas térmicas DSC para a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem por microondas.

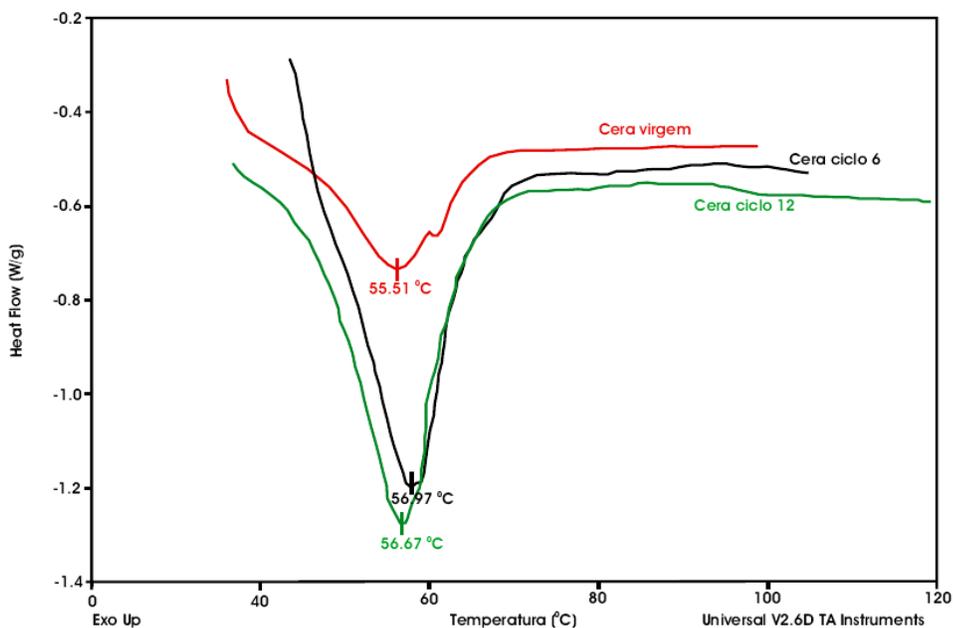


Figura 5.19 - Curvas térmicas DSC para a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem por autoclave [15].

Constata-se, na análise comparativa, que as duas ceras apresentam as mesmas e típicas curvas térmicas, que mostram uma única transformação de fase, a fusão, indicando se tratar de uma blenda verdadeira [15, 89-91].

A cera submetida a deceragem em microondas mostra que os perfis das curvas DSC se mantêm inalterados indicando a estabilidade estrutural da cera. As pequenas variações das temperaturas de fusão são atribuídas à faixa de erro do método de medida.

A cera submetida a deceragem em autoclave apresentou diferenças maiores na temperatura de fusão ao longo dos ciclos simulados. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que a cera em autoclave é exposta a fatores que favorecem os processos de degradação, como: temperaturas elevadas, muito acima da temperatura de fusão da cera, pressão acima de 1atm e vapores de água que se misturam à cera durante o processo de deceragem.

5.3.2.2 Curvas de viscosidade

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam respectivamente as curvas de viscosidade em função do tempo de amostras correspondentes a ciclos simulados na deceragem

em microondas e autoclave.

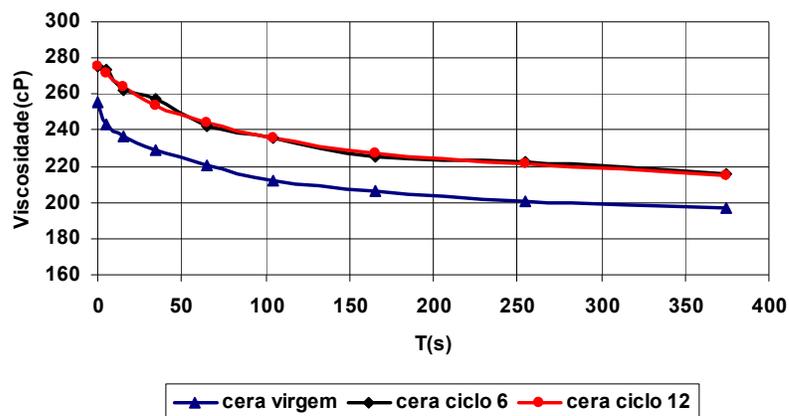


Figura 5.20. Viscosidade em função do tempo ao longo dos ciclos simulados para a cera decerada em microondas.

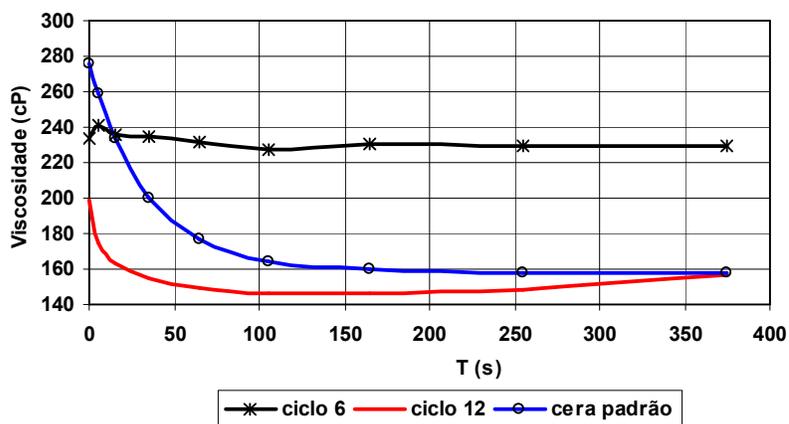


Figura 5.21 - Viscosidade em função do tempo ao longo dos ciclos simulados para a cera decerada em autoclave [15].

As curvas de viscosidade das ceras para modelos decresce com o tempo, mostrando que o seu comportamento reológico permanece inalterado (tixotrópico).

Novamente quando comparadas as deceragens pelos dois processos observa-se que as alterações observadas na deceragem por forno microondas são menos acentuadas do que na deceragem por autoclave.

5.3.2.3 Curvas da expansão volumétrica

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam, respectivamente as curvas de expansão volumétrica em função da temperatura para a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem em microondas e autoclave.

Da análise dos perfis das curvas, observa-se que:

a) comparando as curvas obtidas num e noutra processo, os perfis se mantêm praticamente inalterados e as pequenas alterações que ocorrem são de difícil mensuração;

b) na deceragem por microondas, as curvas do ciclo 6 e ciclo 12 apresentaram uma diminuição na dilatação %, contrariamente em relação ao observado na deceragem por autoclave. Este fato pode ser atribuído aos fenômenos atérmicos das microondas, qual sejam as sucessivas orientações moleculares, resultando num maior empacotamento molecular. Como conseqüência deste a expansão passaria a ser menor do que no processo de autoclave, onde esta orientação molecular está ausente.

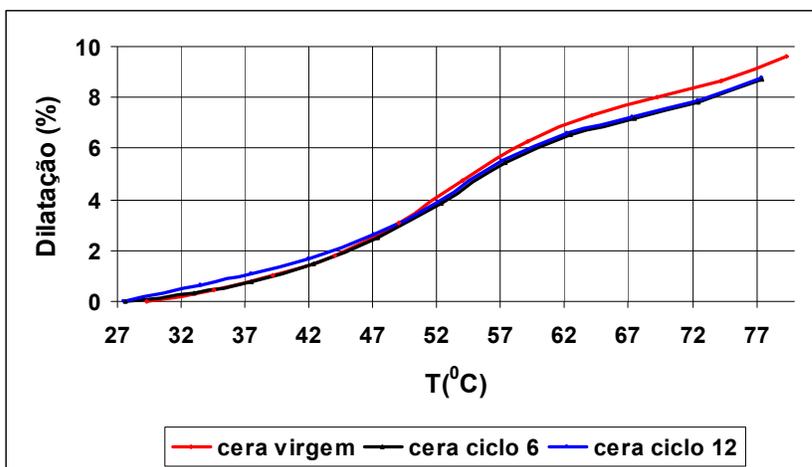


Figura 5.22 - Expansão volumétrica em função da temperatura para a cera decerada em microondas.

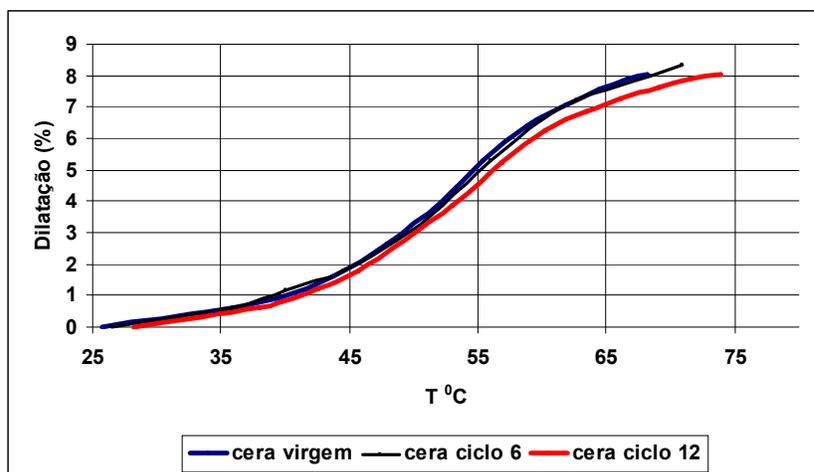


Figura 5.23 - Expansão volumétrica em função da temperatura para a cera decerada em autoclave.

5.3.2.4 Espectros no infravermelho (FTIR)

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam, respectivamente os espectros no infravermelho ao longo dos ciclos simulados na deceragem por microondas e autoclave.

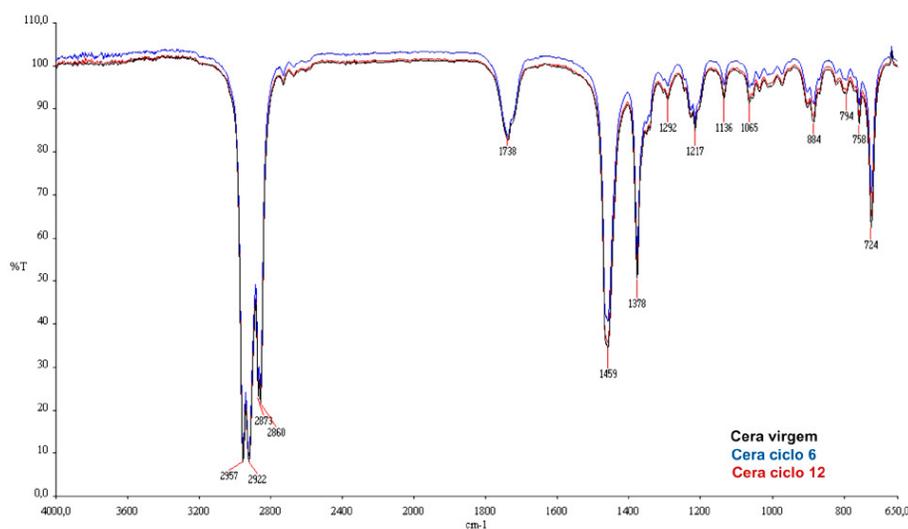


Figura 5.24 - Espectros no infravermelho correspondentes a cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12 na deceragem por microondas.

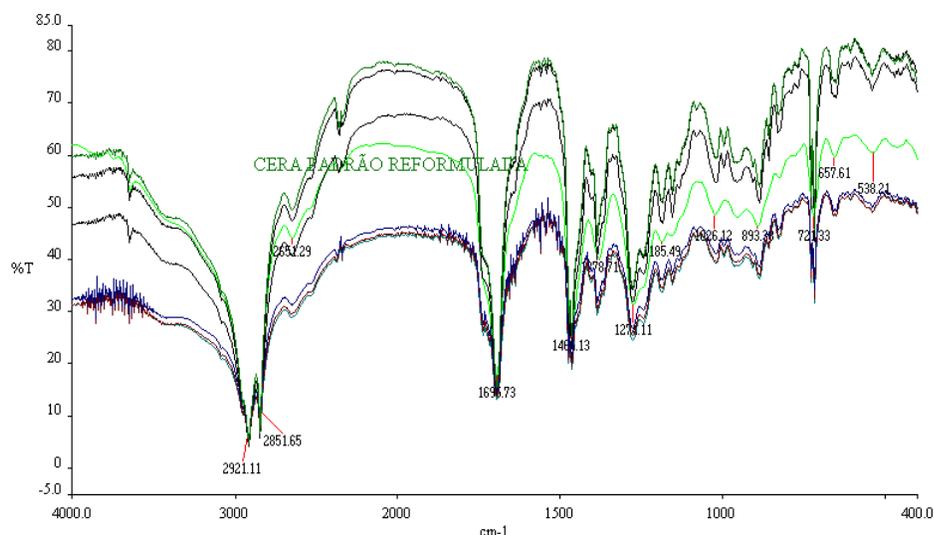


Figura 5.25 - Espectros no infravermelho correspondentes aos ciclos ímpares da cera para modelos decerada em autoclave [15].

Da análise das Figuras 5.24 e 5.25 podemos afirmar, a priori, que não ocorrem alterações químicas detectáveis por esta técnica, com os componentes da cera para modelos, envolvendo modificações de estrutura molecular, grupos funcionais ou formação de novos compostos. Portanto, é confirmada a estabilidade química da cera para modelos, nas condições de deceragem tanto por microondas como por autoclave.

As diferenças nos comprimentos de onda dos picos de caracterização das ceras utilizadas na deceragem por microondas e autoclave se devem as diferentes técnicas na preparação das amostras: a) pastilha de brometo de potássio para a cera decerada em autoclave, b) solução para a cera decerada em forno microondas. Para fins de comparação avaliaram-se somente os perfis dos espectros da cera padrão (cera virgem), comparados única e exclusivamente com o comportamento dos espectros para os sucessivos ciclos realizados para cada técnica de deceragem. E como o esperado, nenhuma alteração significativa foi observada entre os resultados obtidos na deceragem pelas duas técnicas de deceragem (microondas e autoclave).

5.3.2.5 Espectros no ultravioleta (UV-VIS)

As Figuras 5.26 e 5.27 mostram os espectros superpostos na faixa do ultravioleta correspondentes aos ciclos de deceragem em microondas e em autoclave respectivamente.

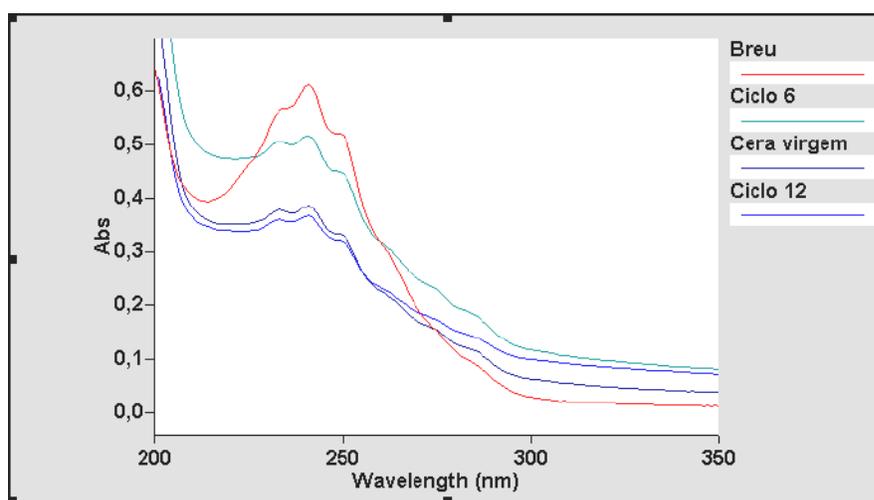


Figura 5.26 - Espectros superpostos na faixa do ultravioleta do breu, cera virgem, cera ciclo 6 e cera ciclo 12 decerada em forno microondas.

Esta técnica permite monitorar apenas o comportamento do breu ao longo dos ciclos de deceragens simulados. Para fins comparativos avaliou-se somente o comportamento dos perfis dos espectros ao longo dos ciclos simulados para cada técnica de deceragem.

Tanto os espectros no ultravioleta quanto os espectros no infravermelho não evidenciam deslocamento de picos sugerindo que não ocorreu alteração quanto ao número de ligas conjugadas detectado por esta técnica e pode-se excluir a ocorrência de oxidações de duplas ligas dos anéis do ácido abiético, cicloadições tipo Diels-Alder, condensações de anéis e polimerizações [14, 63].

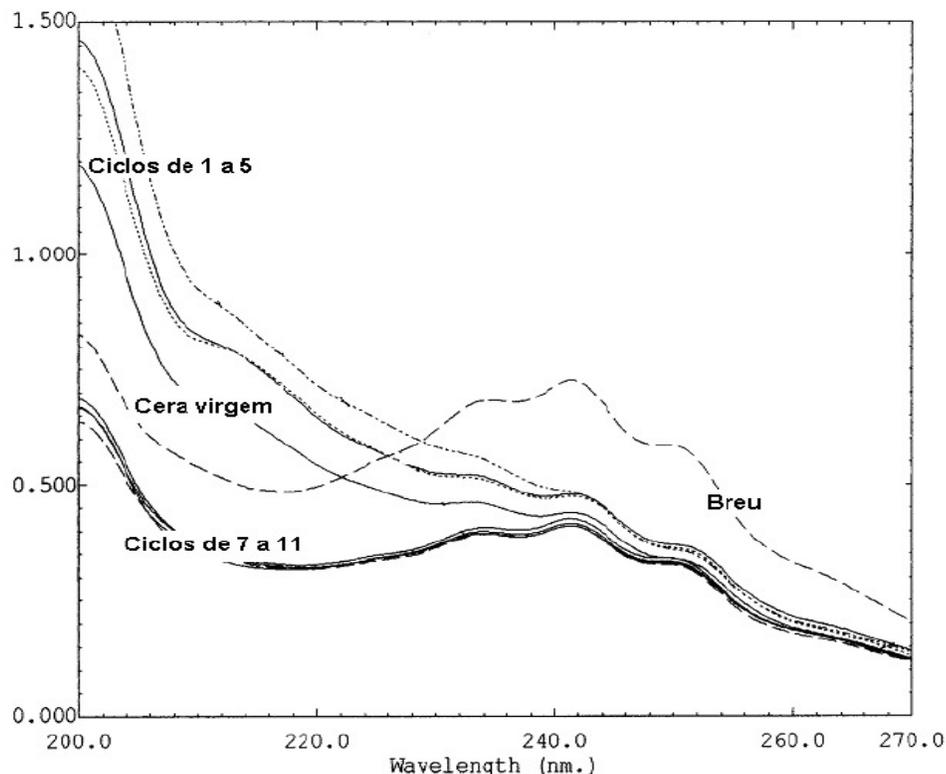


Figura 5.27 - Espectros superpostos, no ultravioleta, da cera para modelos virgem, do Breu e das amostras da cera para modelos correspondentes aos ciclos ímpares de deceragem simulados em autoclave [15].

Salienta-se que todos os testes realizados são indicativos da existência de alterações de natureza diversa e de pequenas magnitudes, o que não inviabiliza a utilização e reciclagem da cera. Estas possíveis alterações, confirmado por diversos autores, são incipientes, ante as condições de tempo, temperatura, pressão e contaminantes a que é exposta a cera para modelos em ambos os processos de deceragem. Alguns produtos das possíveis reações podem ser os mesmos que já integram o sistema, inviabilizando, dessa forma, sua determinação. Estes resultados não excluem a possibilidade de ocorrerem incipientes: a) oxidações cujos mecanismos estão detalhadamente descritos na revisão bibliográfica; b) conversões isoméricas como a transformação de ácido abiético em seus isômeros, também, detalhadas na revisão bibliográfica; c) cisão de cadeias carbônicas (pirólises) que, ante a gama de cadeias carbônicas presentes na blenda, não são quantificáveis por esta técnica; d) as esterificações, possíveis, mas que, no tempo de deceragem, são cineticamente inviáveis [14, 15].

Uma observação significativa é o fato das alterações observadas apresentarem menor intensidade quando a deceragem é realizada em microondas, significando uma maior estabilidade estrutural e química. Este fato, a partir das referências bibliográficas, tem plena explicação, considerando que:

a) conforme a Figura 3.23 e a Tabela 3.4, os níveis energéticos das microondas que interagem com as moléculas da cera não apresentam valores de energia suficientemente altos para ativar reações de degradação significativas;

b) as ações termomecânicas a que é submetida à cera no processo de deceragem em microondas são brandas quando comparadas com as condições de deceragem em autoclave;

c) a fusão por vapor de água a altas temperaturas e pressões (170 a 190°C e 7 a 9 kg/cm²), a posterior remoção da água retida na cera por aquecimento (120 a 130°C) e a agitação mecânica que acompanha estas operações na deceragem por autoclave, estão ausentes na deceragem por microondas representando assim uma expressiva vantagem na deceragem em forno microondas.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

A cera para modelos padrão utilizada apresenta propriedades físico-químicas, curvas térmicas e de viscosidade e espectros característicos no FTIR e UV-VIS idênticos aos citados nas referências bibliográficas para este tipo de cera.

A variação da dureza, índice de refração e expansão volumétrica (dilação%) em função do número de ciclos de deceragens em forno microondas comparados com os resultados obtidos na deceragem em autoclave, mostra que; (a) Ainda que não específicos, são testes suficientemente sensíveis para o propósito de monitorar a degradação da cera ao longo dos sucessivos ciclos de deceragens; (b) A cera, quando decerada em forno microondas, apresenta alterações menos significativas ou de mesma grandeza (expansão volumétrica). Estes resultados, em parte esperados, provavelmente se devem ao fato de que no processo de deceragem em autoclave a cera é exposta, na fusão, a vapor de água a altas temperaturas e pressões das autoclaves (170 a 190°C e 7 a 9 kg/cm²) e, na posterior remoção, da água retida na cera por aquecimento (120 a 130°C) e agitação mecânica, etapas estas ausentes na deceragem por forno microondas. As curvas térmicas e de viscosidade, espectros característicos no FTIR e UV-VIS são indicativos da existência de alterações de pequenas magnitudes e natureza diversa, o que não inviabiliza a utilização e reciclagem da cera.

As alterações apresentam menor intensidade quando a deceragem é realizada em microondas, significando uma maior estabilidade estrutural e química quando da deceragem por microondas.

6.2 Sugestões para futuros trabalhos

- 1) Repetir este mesmo estudo com os modelos e moldes, simulando o processo de microfusão completo.
- 2) Realizar um levantamento detalhado da viabilidade econômica da deceragem em forno microondas para o processo de microfusão.
- 3) Determinação das propriedades dielétricas das matérias-primas e das ceras para modelos.
- 4) Pesquisa da frequência de microondas mais adequada para a deceragem de ceras para modelos para o processo de microfusão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COWIE, J.M.G. Polymers: Chemistry & physics of modern Materials, in Blackie, Academic & Professional, 1991: New York, Blackie. p. 1859 –1865.
2. ADRIAN, S. S.; VISWANATHAN,S. Material properties for predicting wax pattern dimensions in investment casting. Materials Science & Engineering, 2003. 362: p. 125-134.
3. ARGUESO, J. Pattern wax - Composition, Properties and Handling. 1990, M. Argueso e Co: New York.
4. OLEFINES, B. Review of Investment Casting Wax. Foundry Trade Journal 2004: p. 82-86.
5. WOLFF, T.M. Influences Which Eliminate Wax Pattern Defects, in INCAST. 1998. p. 22-24.
6. WOLFF, T.M. Investment Casting Wax : Influences Which Eliminate Wax Pattern Defects. 2002, M. Argüeso & Co.: New York. p. 10.
7. GOUVÊA, J.A.; GALLUPO, H.P. Caracterização de Ceras para Modelos: Fundação de Precisão. Associação Brasileira de Metais, 1995. 35: p. 639-644.
8. SABAU, A.S. Tests for determining viscoelastic properties of investment casting waxes. in Investment Casting Institute 52-nd Technical Meeting. 2004: Investment Casting Institute.
9. TASCLOGLU, S.; INEM, B.; AKAR N. Conversion of an investment casting sprue wax to a pattern wax by the modification of its properties, in Materials & Design. 2004. p. 499-505.
10. TASCLOGLU, S.; AKAR, N. A novel alternative to the additives in investment casting pattern wax compositions. Materials & Design, 2003. 24: p. 693-698.
11. CLARK, D.E.; SUTTON, W.H. Microwave Processing of Materials. Annu. Rev. Mater. Sci., 1996. 26: p. 299-331.
12. KU, H.S., et al. Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies. Computers & Industrial Engineering, 2002. 42(2-4): p. 281-290.
13. GRASSIE, N.; SCOTT, G. Polymer Degradation & Estabilizations. 1985: Cambrige University Press.
14. TAMSZEWSKA, F. Investigations of oxidation os microcrystalline Wax. Thermal Analysis, 1995. . 43: p. 143-147.

15. VEDANA, I. Degradação e Reciclagem das Ceras de Modelagem para o Processo de Microfusão., in Escola de Engenharia. 2000., Universidade Federal do Rio Grande do Sul.: Porto Alegre. p. 175.
16. VEDANA, I., MÜLLER, A., IONESCU, L.G. Physical and Chemical Properties of Conventional Pattern Wax and Reformulated Pattern Wax Used in Investment Casting, in J.Chem. . 2002. p. 49-62.
17. BOOTHROYD, G. Product Design for Manufacture and Assembly 2nd Edition ed. 2001, New York, NY, USA. 579.
18. GOUVÊA, J.A., GALLUPO, H.P. Fundição de precisão: Uma Tecnologia Especial que está Ampliando seu Campo de Aplicação, in Revista Mineração e Metalurgia. 1975. p. 639-645.
19. KREKELER, K.A. Microfusion - Fundicion con modelo perdido, Barcelona: . 1989: Editorial Gustavo Gili.
20. MARIOTTO, C.L.; PINTO, E.C.O. Fundição de Precisão: Uma Tecnologia sofisticada em desenvolvimento no IPT, in Associação Brasileira de metais. 1973. p. 77- 83.
21. REZAVAND, S. A. M.; BEHRAVESH, A.H. An experimental investigation on dimensional stability of injected wax patterns of gas turbine blades. Materials Processing Technology, 2007. 182: p. 580-587.
22. SMART, B. The historical background to investment casting. EICF Supplement, 2003: p. 2-3.
23. CALLISTER, W. D.J. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Quinta edição ed. 2002: LTC- Livros Técnicos e Científicos. 589.
24. YAMAGATA, H. Science and Technology of Materials in Automotive Engines. Limited. ed. 2005, Cambridge: GBR: Woodhead Publishing. 255.
25. BLEIER, H. H. Quality in the Production of Wax Patterns. Foundry Trade Journal, 2002: p. 20-22.
26. WOLFF, T. M. Inc. Mamaroneck, NY, Influences which eliminate wax pattern defects in Incast. 1998. p. 22-24.
27. VEDANA, I.; FERREIRA, C. A.; MÜLLER, A. Reciclagem de Ceras de Modelagem: Uma Metodologia de Caracterização. in Congresso de Engenharia Química, 12º. 1988. Porto Alegre: ABQ, Brasil.
28. SABAU, A. S.; VISWANATHAN, S. Prediction of wax pattern dimensions in investment casting American Foundry Society, 2002: p. 1-14.

29. PIWONKA, T.S., et al. Wiest, Modeling casting dimensions: effect of wax rheology and interfacial heat transfer *Materials & Design*, 2000. 21: p. 365-372.
30. ILLMANN, G. Chemistry of Waxes. in *Wax Technology*, Published Chemical mid-year meeting, 61st. 1985. Washington: Specialties Manufacturers Assn.
31. UNMUTH, G.E. Petroleum Wax. in *Wax Technology*, Published Chemical mid-year meeting, 61st. 1985 Washington.
32. WARTH, A.H. The Chemistry and Technology of Wax, in R.Publishing Corporation 1956.
33. KRUMP, H.; ALEXY, P.; LUYT, A.S. Preparation of a maleated Fischer-Tropsch paraffin wax and FTIR analysis of grafted maleic anhydride. *Polymer Testing*, 2005. 24(2): p. 129-135.
34. STUEMMER, H. Fischer-Trops Wax, Synthesis and Properties. in *Wax Technology*, Published Chemical, mid-year meeting, 61st. 1985. Washington: Specialties Manufacturers Assn.
35. DURAND, J.P.; DENIS, J. Modification os Wax Cristallization in Petroleum Products. *Revue de L'Institut Français du Petroleo*, 1991. 46: p. 637-648.
36. OTMMER, K. Encyclopedia of Chemycal Technology. Third Edition ed. Vol. 20-24. 1980., New York: John Wiley.& Sons Inc. 197-206, 466-480.
37. FREIAD, J.R. *Polymer Science and Technology*. 1995, New Jersey Prentice Hall PTR.
38. MITCHELL, S. Wax - an historical pattern for tomorow's progress. *Foundry Trade Journal*, 1988. 162: p. 12-24.
39. PRASAD, K.D.V.; YARLAGADDA, T.S.H. Statistical analysis on accuracy of wax patterns used in investment casting process. *Materials Processing Technology*, 2003. 138: p. 75-81.
40. BONILLA, W.; IOVENITTI, P. An investigation of wax patterns for accuracy improvement in investment cast parts. *Advanced Manufacturing Technology*, 2001. 18: p. 348-356.
41. CARLSSON, D.J.C. *Polymers and Hight Energy Irradiation: Degradations and Stabilization, Mechanisms of Polymers Degradation and Stabilization*. Elsevier Science Publishers, 1990.
42. KOSHY, T.A.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Studies in the effect of blend ratio and cure system on the degradation of natural rubber ethylene-venyl acetate

- rubber blends, *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier Science Publishers, 1992. 36: p. 137-147.
43. WALDMAN, W.R. Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada com SBS, in Instituto de Química. 2006, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, SP. p. 133.
44. ALBANO, C.R., et al. Analysis of the mechanical, thermal and morphological behaviour of polypropylene compounds with sisal fibre and wood flour, irradiated with gamma rays. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. 76: p. 191-203.
45. ALLEN, N.S. *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*. 1983, London: Applied Science Publishers. 214.
46. CAMPOS, M.M. *Fundamentos de química orgânica*. 1980., São Paulo.
47. SCOTT, G. *Mechanisms of Polymer Degradation*. Elsevier Applied Science., 1990.
48. WHITE, J.R.T. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of Materials Science*, 1994. 29: p. 584-613.
49. LIDE, D.R. *Chemistry and Physics*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, C. Press, Editor. 2005, CRC Press. p. 65-75.
50. KROSCWITZ, J.I.C.; WILES, D.M. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 4. 1986, New York: John Wiley & Sons. 632.
51. RÂNBY, B.R. *Comprehensive Polymer Science*. 1992: Pergamon.
52. LAMANTIA, F.P. *Angew. Makromol. Chem.* 1994. 216: p. 45-66.
53. PINHEIRO, L.A.C.; CANEVAROLO, S.V. *Polym. Degrad. Stab.*, 2004. 86: p. 445-453.
54. SCHNABEL, W. *Polymer Degradation, Principles and Practical Applications*. Hanser International, 1981: p. 64-71.
55. SCOTT, G.G. *Developments in Polymer Stabilisation*. Vol. 5. 1982, Londres: Applied Science 80.
56. GUGUMUS, F. *Polym. Degrad. Stab.* 1999. 66: p. 161-172.
57. GUGUMUS, F. *Polym. Degrad. Stab.* 2000. 67: p. 35-47.
58. WALDMAN, W.R.D.P. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998. 60: p. 301-308.
59. ALLEN, G. *Comprehensive Polymer Science: First Supplement*. Pergamon, 1992: p. 253-280.

60. CORISH, P.J.O.K. Concise Encyclopedia of Polymer Processing & Applications. Pergamon, 1992: p. 167-176.
61. SUPPAN, P. Principles of Photochemistry. 1972: p. 1-6.
62. HUNT, B.J.; JAMES, M.I. Polymers Characterizations. 1993.
63. ULLMAN, F. Enciclopédia de Química Industrial. 1970., Barcelona: Gustavo Gil Editor.
64. TAZANO, C.A.T.V. Tintas - Métodos de controles de pinturas e superfícies, São Paulo: Hemus Editora. [s.n.t.].
65. ALLINGER, L.N. Química Orgânica. 1972, Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos.
66. NISHIYAMA, T. Antioxidant activities of fused heterocyclic compounds, xanthene-2,7-diols with BHT or catechol skeleton. Polym. Degrad. Stab., 1998. 62: p. 529-534.
67. JORGE, V.C.R.N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos in Química Nova. 2006. p. 755-760.
68. FOX, N.J. Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. Tribology International, 2006: p. 1-12.
69. FLICK. Plastic Additives an industrial guide. 1992, Noyes Publications: New Jersey.
70. CARVALHO, R.P. Microondas. 1ª ed. Vol. 4. 2005, São Paulo: Editora Livraria da Física Sociedade Brasileira de física. 78.
71. SANSEVERINO, A.M. Microondas em Síntese Orgânica, in Química Nova. 2002. p. 660-667.
72. KEISON, D.E.L., et al. Syntesis and ceramics processing by domestic microwave oven. Ceramics International, 2006. 52: p. 50-56.
73. MAGALHÃES, R.S.; LIMA, R.M.F.; SOUZA, H.A.D. O uso de microondas para determinação de umidade de bauxita, in Mineração. 2003. p. 255-259.
74. JONES, D.A., et al. Microwave heating applications in environmental engineering—a review. Resources, Conservation and Recycling, 2002. 34: p. 75–90.
75. KU, H. S. Microwave Processing of Materials: Part I. Computers & Industrial Engineering, 2002.
76. PRASAD, K.D.V. An investigation into welding of engineering thermoplastics using focused microwave energy. Journal of Materials Processing Technology 1998, 74 p. 199–212.

77. UPADHYAYA, D.D., et al. Microwave sintering of cubic zirconia. *Ceramics International*, 2001. 27(4): p. 415-418.
78. AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.W. Microwave-assisted leaching--a review. *Hydrometallurgy*, 2004. 73(3-4): p. 189-203.
79. BARBOZA, A. C. R. N., et al. Aquecimento em forno de microondas / Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, in *Quim. Nova*. 2001. p. 901-904.
80. BYKOV, Y. V. High-temperature microwave processing of materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001. 34 p. 55-75.
81. AHMED, A.; SIORES, E. Microwave joining of 48% alumina-32% zirconia-20% silica ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001. 118(1-3): p. 88-94.
82. BERGESE, P. Specific heat, polarization and heat conduction in microwave heating systems: A nonequilibrium thermodynamic point of view. *Acta Materialia*, 2006. 54(7): p. 1843-1849.
83. ZHANG, X.; HAYWARD, D.O. Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 2006. 359(11): p. 3421-3433.
84. KU, H.S., et al. Applications of fixed and variable frequency microwave (VFM) facilities in polymeric materials processing and joining. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001. 113(1-3): p. 184-188.
85. POUCHET, C.J. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. 3 ed. 1981., Visconsin: Aldricch Chemical Company.
86. SOCRATES, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 2 ed. 1994., Toronto: John Willy & Sons Inc.
87. QIAN, J. W.; HAN, D. L.; YANG, S. L. Influence of incipient chain dimension of EVA flow improver on the rheological behaviour of crude oil. *Fuel*, 1996. 75 p. 161-163.
88. AL-ZAHRANI, S. M. A general model for the viscosity of waxy oils. *Chemical Engineering and Processing*, 1998. 37: p. 433-437.
89. MPANZA, H.S. Comparison of different waxes as processing agents for low-density polyethylene. *Polymer Testing*, 2006. 25: p. 436-442.
90. KRUPA, I. Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends. *Polymer Degradation and Stability* 2000. 70 p. 111-117.

91. HLANGOTHIA, S.P.; DJOKOVIC', V.; LUYTA, A.S. Thermal and mechanical properties of cross-linked and uncrosslinked linear low-density polyethylene–wax blends. *Polymer Degradation and Stability* 2003. 79 p. 53–59.