

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.  
PPGE-3M

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TUBOS FINOS DE  
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) EM FUNÇÃO DO TIPO DE LIGANTE  
POLIMÉRICO EMPREGADO**

Por

Ricardo Thomé da Cruz

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Fevereiro de 2010.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.  
PPGE-3M

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES FINAS DE  
Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) EM FUNÇÃO DO TIPO DE LIGANTE  
POLIMÉRICO EMPREGADO**

Ricardo Thomé da Cruz  
Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2010

*Dedico a  
minha família, amigos,  
colegas de trabalho e meu orientador  
pelo apoio, força, incentivo e ajuda em  
todos os momentos dedicados a este trabalho.*

“You only live once, but if you work it right, once is enough”. (Joe E. Lewis)

---

## **AGRADECIMENTOS**

---

À Deus pela dádiva da vida.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS – LACER, na pessoa do Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho no EMPA (Laboratório Federal Suíço Para Testes e Pesquisas de Materiais), pelo apoio, amizade e dedicação demonstrados durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança pela orientação, amizade, pela confiança depositada, e pelo grande apoio durante o período de execução deste trabalho, expresso a minha profunda gratidão.

Ao amigo Jaime Pedrassani, por seu permanente interesse, por sua amizade, conselhos, pelo aprendizado e pelas oportunas manifestações de companheirismo.

À Eng. Cristine Grings Schmidt, pelas sugestões e apoio incondicional durante a execução deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do LACER André Zimmer, Antônio Takimi, Caio Marques, Cassiano Scapineli, Daniela Villanova, Felipe Sánchez, Felipe Nobre, Hélio Lengler, Hugo Alves, João Marcos Hohemberger, José Luís Iserhard, Leonardo Ladeira, Márcio Lima, Rafael Trommer, Rubens Camaratta, Leonardo Taglapietra, Fernando Beuren, Roberto Morkis, Tania Basegio, e a todos os demais colegas, amigos e parceiros não citados, que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, expresso meu profundo reconhecimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ser pública gratuita e de qualidade, assim como todos os professores do PPGEM pelo conhecimento técnico transmitido e pelas profundas amizades formadas.

Ao EMPA, na pessoa do Prof. Dr. Frank Clemens pela supervisão e por todo apoio durante a execução deste trabalho e principalmente por intermediar minha viagem à Suíça.



À minha família, por todo apoio, carinho e amor, especialmente aos meus pais, minha irmã e minha namorada pelo apoio incondicional e motivação em todos os momentos de minha vida.

# SUMÁRIO

---

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES .....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....</b>	<b>5</b>
<b>4. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>6</b>
4.1. MEMBRANAS CERÂMICAS PARA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO.....	6
4.1.1. Membranas Com Condutividade Mista .....	8
4.2. PEROVSKITA - COMPOSTOS E ESTRUTURA.....	10
4.2.1. Compostos de Perovskita.....	10
4.2.2. Estrutura da Perovskita .....	11
4.3. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PREPARAÇÃO DOS TUBOS.....	13
4.3.1. <i>Pó de Perovskita</i> .....	13
4.3.2. <i>Componentes Orgânicos para a Preparação do Feedstock</i> .....	15
4.3.2.1. <i>Ácido Esteárico</i> .....	18
4.3.2.2. <i>Poliestireno</i> .....	18
4.3.2.3. <i>Polietileno</i> .....	19
4.3.2.4. <i>Polietileno Glicol</i> .....	19
4.4. OBTENÇÃO DOS TUBOS CERÂMICOS.....	20
4.4.1. <i>Mistura dos Componentes do Feedstock</i> .....	20
4.4.2. <i>Extrusão Termoplástica</i> .....	21
4.4.3. <i>Debinding</i> .....	23
4.4.3.1. <i>Remoção do Ligante por Tratamento Térmico</i> .....	24
4.4.3.2. <i>Remoção do Ligante por Solvente</i> .....	26
4.5. EQUIPAMENTOS EMPREGADOS NA ANÁLISE DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	28
4.5.1. <i>Análise de Tamanho de Partícula e Área Superficial</i> .....	28
4.5.1.1. <i>Difração a Laser</i> .....	29
4.5.1.2. <i>BET</i> .....	29
4.5.2. <i>Rheomixer R600 (misturador)</i> .....	30
4.5.3. <i>Reômetro Capilar</i> .....	31
4.5.4. <i>Micrometro de varredura a Laser</i> .....	32
4.5.5. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	33
4.5.6. <i>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i> .....	33
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
5.1. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E FORMULAÇÕES E PROCESSOS UTILIZADOS.....	36
5.1.1. <i>Recobrimento com Ácido Esteárico</i> .....	36
5.1.2. <i>Preparação das Misturas de Pó Cerâmico Usando Diferentes Ligantes</i> .....	39
5.2. EXTRUSÃO.....	43

5.2.1. Reômetro Capilar (Extrusora).....	43
5.3. REMOÇÃO DO LIGANTE POLIMÉRICO (DEBINDING).....	46
5.3.1. Remoção do Ligante por Tratamento Térmico .....	46
5.3.2. Remoção dos componentes orgânicos por solvente.....	48
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS TUBOS.....	48
5.4.1. Inspeção Visual.....	48
5.4.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....	48
5.4.3. Perda de Massa.....	49
5.4.3.1. Medida .....	49
5.4.3.2. Teórica .....	49
5.4.4. Propriedades Geométricas .....	49
5.4.4.1. Microscópio Ótico.....	49
5.4.4.2. Micrometro de varredura a Laser .....	51
5.4.4.3. Paquímetro .....	51
5.4.5. Densidade .....	51
5.4.5.1. Picnômetro a Hélio.....	51
5.4.5.2. Teórica .....	51
5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E MISTURAS.....	51
5.5.1. Análise de Distribuição de Tamanho de Partícula e Área Superficial .....	51
5.5.1.1. Difração a laser .....	52
5.5.1.2. BET .....	52
5.5.2. Picnometria (Densidade) a Hélio .....	52
5.5.3. Análise Termogravimétrica.....	52
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
6.1. COMPARAÇÃO ENTRE O PÓ BSCF E O PÓ BSCF RECOBERTO.....	55
6.2. AVALIAÇÃO DA VISCOSIDADE DOS FEEDSTOCK PS E PEBD.....	56
6.2.1. PS Feedstock.....	57
6.2.2. PEBD Feedstock.....	57
6.3. ANÁLISE DA MISTURA (PÓ CERÂMICO + COMPONENTES ORGÂNICOS).....	58
6.3.1. Otimização do PS Feedstock.....	58
6.3.1.1. Análise do coeficiente angular da curva torque em função do tempo para o feedstock PS.....	61
6.3.1.2. Avaliação do torque de mistura para o PS Feedstock .....	62
6.3.1.3. Avaliação da qualidade dos tubos extrudados com PS feedstock .....	64
6.3.2. Otimização do PEBD Feedstock.....	64
6.3.3. Otimização da mistura de Ligantes.....	66
6.3.3.1. Poliestireno e Polietileno.....	67
6.3.3.2. Poliestireno e Polietileno Glicol.....	68
6.3.3.3. Comparação dos feedstocks contendo mistura de ligantes.....	70
6.4. EXTRUSÃO DOS TUBOS.....	72
6.4.1. Caracterização dos Tubos Verdes .....	73
6.4.1.1. Feedstock PS170°.....	73
6.4.1.2. Feedstock PEBD .....	73
6.4.1.3. Feedstock PS+PEBD10.....	74
6.4.1.4. Feedstock PS+PEBD50.....	74
6.4.1.5. Feedstock PS+PEG10 .....	75
6.4.1.6. Feedstock PS+PEG20 .....	75
6.4.1.7. Feedstock PS+PEG40 .....	76
6.4.2. Densidade dos Tubos Verdes .....	76
6.4.3. Diâmetro Externo dos Tubos Antes do Debinding.....	77
6.5. DEBINDING.....	78
6.5.1. Análise Termogravimétrica.....	78
6.5.2. Debinding Térmico .....	81
6.5.2.1. Vista geral dos tubos após diferentes programas de remoção térmica dos polímeros.....	81
6.5.2.2. Diâmetro Externo Após a Remoção dos Ligantes.....	82
6.5.2.3. Perda de Massa Após a Etapa do Debinding.....	83

6.5.2.4. Retração longitudinal e espessura da parede do tubo após a etapa do debinding térmico.....	84
6.5.2.5. Comparação do diâmetro externo antes e depois do debinding térmico .....	85
6.5.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	86
6.5.3.1. Feedstock PS170°.....	87
6.5.3.2. Feedstock PS+PEBD10.....	88
6.5.3.3. Feedstock PS+PEG20 .....	89
6.5.4. <i>Remoção dos componentes orgânicos por solvente</i> .....	89
6.6. ESCOLHA DA MELHOR COMPOSIÇÃO.....	89
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS.....</b>	<b>94</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 4.1 - Tipos de membranas cerâmicas baseado no mecanismo de condução (a) Eletrólito sólido e (b) Misto iônico eletrônico: (i) membrana de fase única e (ii) membrana de fase dupla..	7
Figura 4.2 – Membrana esquemática de separação do oxigênio CMIE.	9
Figura 4.3 – Estrutura da célula unitária perovskita ideal.	12
Figura 4.4. –Estrutura molecular do PEG com PM 8000 g/mol (a) e 20.000g/mol (b)..	20
Figura 4.5 – Cuvas de torque versus tempo para misturas (A) pó molhado pelo ligante, (B) decomposição do ligante, (C) endurecimento do ligante, e (D) excesso de pó. ....	21
Figura 4.6. – Distribuição esquemática das partículas do pó no processo de debinding . (a) Distribuição esquemática do ligante ao longo da peça. (b) Estágio inicial do debinding. (c) Estágio intermediário e (d) Estágio final.....	27
Figura 4.7 – Foto do Rheomixer R600.....	31
Figura 4.8 - Componentes básicos do reômetro capilar. (1) transdutor; (2) cavidade do pistão, (3) amostra do material e (4) Matriz.....	32
Figura 4.9 – Desenho do micrometro de varredura a laser.....	33
Figura 5.1 - Fluxograma das etapas do processo de obtenção dos tubos cerâmicos. ....	35
Figura 5.2 – Vista do moinho de bolas (Zoz GmbH). ....	37
Figura 5.3 – Imagem do evaporador rotativo (Buechi R-134, Buechi B-480).....	37
Figura 5.4 – (a) Misturador (Haake Rheocorder 9000 Fisons e (b) Rheomixer R600).....	39
Figura 5.5 – Fotografia do <i>feedstock</i> homogeneizado.....	43
Figura 5.6 – Sistema de prensagem: matriz (a); prensa hidráulica uniaxial (b). ....	44
Figura 5.7 – Foto do <i>feedstock</i> denso em forma cilíndrica.....	44
Figura 5.8 – Vista do Reômetro Capilar (RH7 Flowmaster).....	45
Figura 5.9 – Vista da matriz utilizada para a conformação dos corpos de prova.....	45
Figura 5.10 - Figura esquemática da distribuição dos tubos para o debinding. ....	46
Figura 5.11 – Temperatura vs tempo em função do tipo de programa térmico. ....	47

Figura 5.12– Tubo esquemático na posição vertical .....	50
Figura 5.13 – Microscópio ótico Leica Wild M32. ....	50
Figura 6.1 – Distribuição de tamanho de partícula acumulado, para o pó de BSCF recoberto e não recoberto. ....	55
Figura 6.2 – Curva da perda de massa para o pó BSCF recoberto e não recoberto. ....	56
Figura 6.3– Comportamento da viscosidade (dada pela relação torque/RPM) para a composição de PS <i>feedstock</i> . ....	57
Figura 6.4 – Comportamento da viscosidade (dada pela relação torque/RPM) para a composição de PEBD <i>feedstock</i> . ....	58
Figura 6.5 – Análise do torque na primeira etapa da mistura do pó BSCF recoberto com o poliestireno a 190°C e durante 30min. ....	59
Figura 6.6 - Análise do torque na segunda etapa da mistura do pó BSCF recoberto com o poliestireno a 170°C e durante 150min. ....	60
Figura 6.7 – Comparação do valor do torque em diferentes temperaturas de mistura para o PS <i>Feedstock</i> . ....	62
Figura 6.8 – Força requerida pelo pistão para fazer a extrusão dos PS <i>feedstocks</i> nas .....	63
Figura 6.9 - Análise do torque para a primeira mistura do pó BSCF recoberto com o ligante PEBD a 120°C e durante 30 minutos. ....	65
Figura 6.10 - Análise do torque para a segunda mistura do pó BSCF recoberto com o ligante PEBD a 100°C e durante 150 minutos. ....	66
Figura 6.11 – Análise do torque para a primeira mistura das composições (PS+PEBD10 e PS+PEBD50) a 170°C e durante 30minutos. ....	67
Figura 6.12 - Análise do torque para a segunda mistura das composições (PS+PEBD10 e PS+PEBD50) a 150°C e durante 150minutos. ....	68
Figura 6.13 - Análise do torque para a primeira mistura das composições (PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40) a 170°C e durante 30minutos. ....	69
Figura 6.14 - Análise do torque para a segunda mistura das composições (PS+PEG10, .....	69
Figura 6.15 – Valor do torque de equilíbrio versus a quantidade de PEG em mistura com PS. ....	70

Figura 6.16 – Tubos verdes produzidos com PS170° e extrudados a 170°C.....	73
Figura 6.17 – Tubos verdes produzidos com o <i>feedstock</i> PEBD e extrudados a 110°C.....	73
Figura 6.18 – Tubos verdes produzidos com o <i>feedstock</i> PS+PEBD10 e extrudados a 170°C. .....	74
Figura 6.19 – Tubos produzidos com o <i>feedstock</i> PS+PEBD50 e extrudados a 150°C. ....	74
Figura 6.20 – Tubos preparados com <i>feedstock</i> PS+PEG10 e extrudados a 155°C. ....	75
Figura 6.21 – Tubos produzidos com o <i>feedstock</i> PS+PEG20 e extrudados a 145°C.....	75
Figura 6.22 – Tubos preparados com o <i>feedstock</i> PS+PEG40 e extrudados a 135°C. ....	76
Figura 6.23 - Diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo dos tubos verdes (para a mesma seção transversal). ....	77
Figura 6.24 – Curvas de perda de massa dos componentes orgânicos puros (formulação 100% de ligante ou do ácido esteárico) em função da temperatura.....	78
Figura 6.25 – ATG para as composições de <i>feedstock</i> PS, PEBD, PS+PEBD10 e PEBD50. .	80
Figura 6.26 –ATG para os <i>feedstocks</i> PS, PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40.....	80
Figura 6.27 – Tubo produzido com o <i>Feedstock</i> PS+PEBD10 após a etapa de <i>debinding</i> .....	83
Figura 6.28 - Tubo produzido com o <i>Feedstock</i> PS+PEG20 após a etapa de <i>debinding</i> .....	83
Figura 6.29 - Perda de massa (teórica e medida) após a etapa de <i>debinding</i> . ....	84
Figura 6.30 – Diâmetro externo (superior, médio e inferior) antes e depois do <i>debinding</i> para os tubos produzidos com o <i>feedstock</i> PS170°. ....	86
Figura 6.31 – MEV da superfície dos tubos antes (a), depois do <i>debinding</i> (b) e depois do <i>debinding</i> com maior magnitude(c).....	87
Figura 6.32 – MEV da superfície dos tubos antes (a), depois do <i>debinding</i> (b) e depois do <i>debinding</i> com maior magnitude(c).....	88
Figura 6.33 – MEV da superfície dos tubos produzidos com o <i>Feedstock</i> PS+PEG20 antes (a), depois do <i>debinding</i> 5000X (b), 15000X (c) e 1000X de aumento (d) . ....	89

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 4.1 – Tipos de produtos obtidos por extrusão de pós cerâmicos e aplicações.....	22
Tabela 5.1 - Densidade das matérias-primas usadas na preparação dos <i>feedstocks</i> .....	41
Tabela 5.2 – Composição dos <i>feedstocks</i> .....	41
Tabela 5.3 – Temperaturas da 1º e 2º etapa da mistura BSCF + ligantes.....	42
Tabela 5.4 – Taxa de aquecimento, temperaturas e número de rampas e patamares em função do tipo de programa térmico.....	47
Tabela 6.1 - Distribuição de tamanho de partícula para o pó BSCF recoberto e não recoberto. ....	55
Tabela 6.2 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo para a segunda mistura do pó BSCF e poliestireno. Relativo aos últimos 40 min. da Fig. 6.6.....	61
Tabela 6.3 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo para o polímero PS (sem pó cerâmico) em diferentes temperaturas de mistura. ....	61
Tabela 6.4 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo para o PS <i>feedstock</i> em diferentes temperaturas (150,160 e 170°C) de mistura.....	62
Tabela 6.5 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo. Relativo aos últimos 40min da segunda mistura dos <i>feedstocks</i> . ....	71
Tabela 6.6 – Torque apresentado pelas diferentes composições de <i>feedstock</i> ao final da segunda mistura. ....	71
Tabela 6.7 – Temperatura de extrusão e força resultante para diferentes composições de <i>feedstock</i> . ....	72
Tabela 6.8 - Densidade (teórica e medida) dos tubos verdes produzidos com diferentes composições de <i>feedstock</i> .....	76
Tabela 6.9 – Perda de massa (temperatura inicial e final) dos componentes orgânicos.....	79
Tabela 6.10- Visão geral dos tubos após diferentes programas de <i>debinding</i> térmicos.....	81
Tabela 6.11 - Diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo em porcentagem após a etapa do <i>debinding</i> .....	82



Tabela 6.12 – Retração longitudinal e espessura da parede do tubo após a etapa do <i>debinding</i> térmico. ....	85
Tabela 6.13 – Comparação da perda de massa calculada (porcentagem da massa teórica do PEG na composição do <i>feedstock</i> ) e medida para os tubos que possuem PEG na composição. ....	89

## LISTA DE ABREVIACOES

---

1.*BSCF* –  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ;

2.*CMIE* - Membrana com condutividade mista iônica e eletrônica;

3.*PS* – Poliestireno;

4.*PEBD* – Polietileno de Baixa Densidade;

5.*PEG* – Polietileno glicol

6.*PSA* - Pressure swing adsorption (tecnologia usada para separar algumas espécies de gás a partir de uma mistura de gases sob pressão)

7.*D* – Tamanho de cristalito médio;

## RESUMO

---

Membranas cerâmicas formadas por óxidos com estrutura perovskita (condutividade mista iônica-eletrônica) podem seletivamente separar o oxigênio do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio. Estas membranas são promissoras para uso em muitos processos industriais que requerem contínuo fornecimento de oxigênio puro. As aplicações previstas variam desde bombas de oxigênio para aplicações médicas a uso em larga escala em processos de combustão (gaseificação de carvão). Outra aplicação é encontrada na área de processos químicos, que requerem oxigênio puro para obter gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Para tais aplicações, a taxa de fluxo é principalmente influenciada pelo material, condições ambientes (pressão parcial do gás e temperatura) e pelo fator geométrico (área da membrana e espessura). Neste trabalho, o objetivo principal foi o desenvolvimento de membranas tubulares finas de perovskita ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) com espessura de parede menor que  $300\mu\text{m}$ . A influência na qualidade dos tubos extrudados foi avaliada em função de ligantes poliméricos (PS, PEBD e PEG). Foram investigados a degradação do polímero durante o processo de mistura, assim como, fatores geométricos antes e depois da remoção do ligante. Os resultados da formulação contendo 20% de PEG e 80% de PS na composição do ligante são muito promissores. Mesmo após a remoção dos ligantes poliméricos estes tubos apresentaram bom alinhamento e cilindridade e, sobretudo ausência de defeitos superficiais.

## ABSTRACT

---

Ceramic membranes made from mixed ionic-electronic conductor (MIEC) perovskite oxides can selectively separate oxygen from air or other gas mixtures containing oxygen. These membranes are promising for use in many industrial processes that require a continuous supply of pure oxygen. The applications envisioned range from small-scale oxygen pumps for medical applications to large-scale usage in combustion processes, e.g. coal gasification. Another application of mixed-conducting oxide membranes can be found in the field of chemical processes, which require pure oxygen such as the oxidation of methane or other hydrocarbons to obtain synthesis gas (CO+H<sub>2</sub>), the so-called syngas. For these application, the flux rate is mainly influenced by the material, environmental conditions (partial pressure of the gas and temperature), and the geometrical factor (membrane area and thickness). In this work, the main aim was the development of thin tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membranes with a wall thickness of less than 300 μm. The influence on the quality of thermoplastic extruded tubes with different polymeric binder, e.g. polystyrene, polyethylene and polyethylene glycol was discussed in detail. Degradation of the polymer during compounding, as well as the roundness, straightness and deformation before and after *debinding* step were investigated for the different binder systems. The results of the formulation containing 20% of PEG and 80% of PS in the composition of the binder are very promising. Even after the removal of polymeric binders these tubes showed good straightness and roundness and especially the absence of defects.

# 1. INTRODUÇÃO

Como obter oxigênio puro e barato é uma questão muito importante na indústria. Criogenia, PSA (pressure swing adsorption), tecnologia usada para separar algumas espécies de gás a partir de uma mistura de gases sob pressão em função das espécies moleculares características e de afinidade para um material adsorvente) e separação por membrana polimérica são os processos comumente utilizados para produção de oxigênio. No entanto, é difícil para o PSA e separação por membranas poliméricas atingir um elevado grau de pureza do oxigênio, pois eles se baseiam na diferença das propriedades físicas da molécula de oxigênio com outros gases acompanhantes em uma mistura (WANGA et al, 2004). Membranas cerâmicas formadas por óxidos com estrutura perovskita (condutividade mista iônica-eletrônica) podem seletivamente separar o oxigênio do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio sem usar nenhuma voltagem externa (PANDEY e CHAUHAN, 2001).

Estas membranas tornaram-se de grande interesse devido ao seu potencial econômico e por serem um meio limpo e eficiente de produção de oxigênio por separação do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio (BOUWMEESTER e BURGGRAAF, 1996). O transporte de oxigênio através deste tipo de membranas é na forma de íons de oxigênio em vez de moléculas de oxigênio, de modo que o oxigênio com alto grau de pureza pode ser obtido. Membranas cerâmicas são basicamente barreiras que permitem algumas espécies passarem ao mesmo tempo em que outras são bloqueadas. Elas devem combinar várias propriedades estruturais e funcionais. Desejáveis propriedades normalmente incluem uma combinação de alta taxa de permeabilidade da espécie desejada, suficiente estabilidade térmica, química e mecânica sob condições de serviço, baixa taxa de incrustantes, longa e confiável vida útil e ser economicamente viável. Uma importante consideração no projeto de uma membrana de separação de gás é a sua espessura, uma vez que a taxa de permeação é maximizada quando a espessura é minimizada. Adicionalmente durante o seu desempenho a membrana deve resistir à pressão em combinação com reagentes agressivos e/ou altas temperaturas (MEINEMA, et al, 2005).

As aplicações previstas variam desde bombas de oxigênio para aplicações médicas a uso em larga escala em processos de combustão (gaseificação de carvão) (CAROLS, et al, 1993).

Outra aplicação é encontrada na área de processos químicos, que requerem oxigênio puro para obter gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), conhecido como syngas (BOUWMEESTER e

BURGGRAAF, 1996). Syngas são muito utilizadas como uma fonte de combustível ou como intermediário para a produção de outros produtos químicos.

As membranas cerâmicas permeáveis a oxigênio descritas na literatura são geralmente na forma de pequenos discos (1-2 cm de diâmetro), facilmente moldados e manufaturados. No entanto, uma baixa área efetiva do disco conduzir a um baixo desempenho da membrana (WANG et al, 2002). Devido à sua geometria, o design tubular oferece condições mais favoráveis do que o planar (TERAOKA et al, 1988). Dois métodos podem ser empregados para preparar a membrana tubular: um é a pressão isostática e o outro é a extrusão plástica. Todavia, a extrusão parece ser o método de fabricação mais economicamente vantajoso para a produção de membranas tubulares.

A grande dificuldade de se conformar tubos cerâmicos para serem utilizados na separação do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio é a ausência de plasticidade do pó cerâmico. Esta ausência de plasticidade pode ser suprida através da formação de um composto do pó cerâmico com ligante polimérico. O ligante polimérico fornece a plasticidade necessária durante a conformação dos tubos cerâmicos, mas deve ser eliminado antes da sinterização, que muitas vezes é difícil e demorada. A remoção do ligante é um dos passos mais críticos do processo devido aos defeitos que podem ser produzidos pela remoção inadequada do ligante, como inchaço, bolhas, fendas superficiais e grandes vazios internos (TSENG et al, 1999). Kim et al. mostraram que a taxa de remoção dos componentes orgânicos desempenha papel principal na produção de defeitos, devido as mudanças estruturais nos capilares dentro do corpo verde. O processo para obtenção de membranas tubulares é ainda mais complexo quando se almeja obter membranas com espessura de parede inferior a 300µm, visto a dificuldade de obter tubos alinhados e com boa cilindridade após a etapa de extrusão. Além disso, a fina parede dos tubos limita a resistência das peças, dificultando também a retirada dos componentes orgânicos sem deformação geométrica por piroplasticidade.

Neste trabalho a primeira etapa do processo para obtenção dos tubos foi recobrir o pó de perovskita ( $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  - BSCF) com ácido esteárico. Para isto, o pó BSCF foi disperso em tolueno contendo ácido esteárico dissolvido, em um moinho com bolas de  $ZrO_2$ . O objetivo do recobrimento foi prevenir aglomeração e melhorar a distribuição do pó. Os feedstocks (mistura do pó cerâmico e ligante polimérico) foram preparados usando diferentes ligantes polímeros: poliestireno (PS), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno glicol (PEG). Em um trabalho anterior (MORKIS, 2007) foram testados diferentes razões de pó + ligante polimérico PS e, como resultado, a composição com 52% em volume de pó

BSCF (54,8% em volume de pó BSCF recoberto) apresentou o melhor comportamento. Conseqüentemente, no presente trabalho, todas as composições foram feitas com 54,8% em volume de pó BSCF recoberto, mantendo-se a mesma quantidade de ligante polimérico em porcentagem volumétrica, mas variando os ligantes poliméricos bem como suas misturas e proporções.

A qualidade dos tubos obtidos foi avaliada em função dos diferentes ligantes poliméricos utilizados na preparação do feedstock. Foram investigados a degradação do polímero durante o processo de mistura, assim como, fatores geométricos e deformação antes e depois da remoção do ligante.

## **2. OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

O objetivo principal desta dissertação foi o desenvolvimento com (potencial de aplicação) de membranas tubulares finas da perovskita ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) com espessura de parede inferior a 300  $\mu\text{m}$ , conformada por extrusão, com o auxílio de ligantes poliméricos.

### **Objetivos Específicos**

Avaliar a qualidade dos tubos extrudados em função do tipo de ligantes poliméricos, testando-se diferentes ligantes e misturas deles (PS, PEBD e PEG).

Investigar a eficiência de mistura (pó cerâmico + ligante polimérico) em função da temperatura e taxa de cisalhamento.

Avaliação do processo de remoção dos aditivos orgânicos, por meio da caracterização geométrica dos tubos antes e após a remoção dos componentes orgânicos.



### 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

O desenvolvimento deste trabalho apresentou limitações que devem ser levadas em conta durante a análise e interpretação dos resultados. Estas são listadas abaixo:

i) Os tubos extrudados requerem uma espessura de parede de apenas 300 $\mu\text{m}$  o que limita muita a resistência das peças, dificultando também a retirada dos componentes orgânicos sem deformação geométrica. A parede extremamente fina dos tubos propicia uma baixa resistência à deformação pirolástica, tornando a etapa de *debinding* ainda mais crítica. Estes fatos levam a uma perda significativa de amostras o que limita o número de testes e de misturas a serem analisadas.

ii) A matriz da extrusora era composta por três peças, que deveriam estar bem alinhadas. A falta de um perfeito alinhamento, que era inerente a matriz utilizada, propicia alguma variação de espessura e de cilindricidade dos tubos, sem, no entanto, comprometer os resultados.

iii) O pó BSCF utilizado neste trabalho foi desenvolvido por uma equipe de pesquisa que não fazia parte do EMPA. Assim, alguns dados por serem considerados potencialmente como “segredos industriais” não foram fornecidos ao autor, de modo que não são informados nesse trabalho. Por exemplo, informações relevantes como o método de síntese utilizado para a obtenção do pó. Desta forma, este trabalho teve início a partir da caracterização do pó BSCF fornecido.

## 4. REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1. Membranas Cerâmicas Para Separação do Oxigênio

Membranas densas que conduzam apenas íons de oxigênio pelo movimento de vacâncias através da estrutura cristalina oferecem oportunidades tecnológicas e comerciais muito promissoras para as aplicações de separação de oxigênio do ar. A matéria-prima para a produção das membranas é baseada em estruturas de fluorita e perovskita, que com uma dopagem apropriada podem conter alta quantidade de vacâncias de oxigênio móveis. O transporte de oxigênio é efetuado através de um fluxo de íons oxigênio que é contrabalanceado por um fluxo de elétrons, impulsionado por um gradiente de pressão de oxigênio entre as interfaces da membrana. O fluxo total de íon oxigênio é determinado pela permeabilidade e espessura do material da membrana e pela taxa de reação do oxigênio molecular na interface da membrana (MEINEMA et al, 2005).

Os principais sistemas de separação de oxigênio baseado em membranas cerâmicas são: o de condução de oxigênio puro e o de condução mista iônica-eletrônica, ilustrados no desenho da Figura 4.1. Uma força motriz deve ser fornecida para o oxigênio permear através da membrana. Esta força motriz pode ser tanto um gradiente de potencial elétrico ou um gradiente de potencial químico (ou seja, componente de pressão parcial do gás) (SUNARSO, et al, 2007). Como o oxigênio é transportado na forma iônica, para se satisfazer os critérios de neutralidade elétrica, deve haver um fluxo simultâneo de elétrons na direção oposta para compensar as cargas do fluxo de oxigênio (BADWAL e CIACCHI, 2001). Em certos materiais que fornecem apenas condutividade iônica, eletrodos são fornecidos para que a passagem eletrônica possa ocorrer, conforme ilustrado na Figura 4.1a. Uma vantagem inerente de tal sistema é o controle sobre a quantidade de oxigênio gerado através da aplicação de uma corrente elétrica.

Membrana cerâmica com Condutividade Mista Iônica-Eletrônica (CMIE), em contrapartida, não necessita de eletrodos para operar. A força motriz para todo transporte de oxigênio é a diferença de pressão parcial de oxigênio aplicada através da membrana. Como a membrana com CMIE é densa e de pequeno tamanho intersticial, a passagem direta das moléculas de oxigênio é bloqueada, mas os íons de oxigênio podem seletivamente migrar através da membrana. Dissociação e ionização do oxigênio ocorrem na superfície do óxido no lado da pressão alta (lado da alimentação), onde elétrons são capturados a partir dos estados (próximos) de superfície eletrônica acessíveis. O fluxo de íon oxigênio é compensado por um

fluxo de carga eletrônica simultânea na direção oposta. Na chegada ao lado de pressão baixa (lado permeado), os íons de oxigênio individuais e seus elétrons recombina-se novamente para formar moléculas de oxigênio, que são liberadas no fluxo permeado. Estas membranas não têm que ser constituídas de uma única fase capaz da condução iônica e eletrônica como idealizado na figura 4.1b (i). Por exemplo, vários grupos de pesquisa propuseram a dispersão de metais insolúveis ou de outra fase cerâmica, com propriedades de condução eletrônica superior em uma fase predominantemente de condução iônica, que é uma maneira inteligente para a formação da membrana com fase dupla (mista iônica eletrônica) como mostrado na Figura 4.1b (ii). (BOUWMEESTER e BURGGRAAF, 1996).

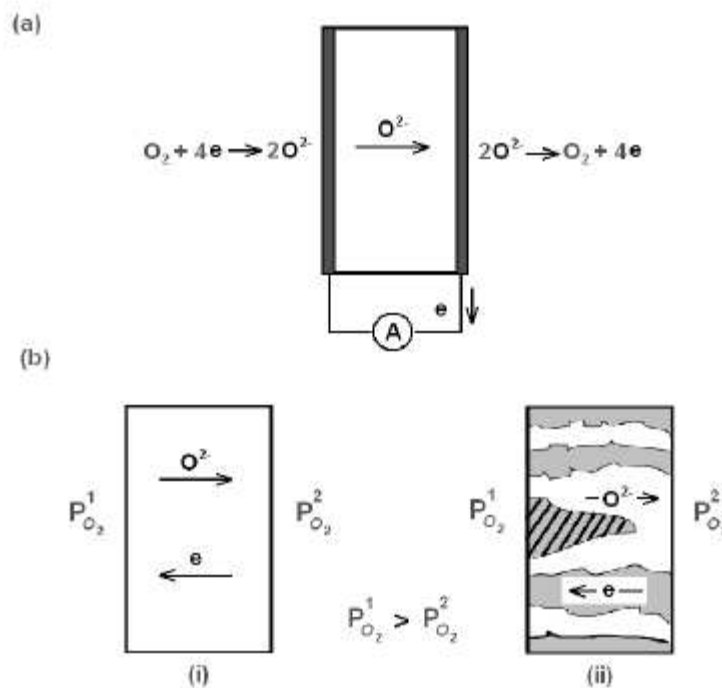


Figura 4.1 - Tipos de membranas cerâmicas baseado no mecanismo de condução (a) Eletrólito sólido e (b) Misto iônico eletrônico: (i) membrana de fase única e (ii) membrana de fase dupla. Fonte: SUNARSO et al, 2007.

Teorias de volume de difusão a respeito de transporte em óxidos indicam, claramente, que as maiores correntes (fluxos) são obtidas quando a condutividade eletrônica ou iônica aumenta, ou quando ambas aumentam simultaneamente. O fluxo atinge condutividade total máxima quando os números de transferência iônica e eletrônica são iguais, ou seja, razão 1. O objetivo geral de um ótimo desempenho da membrana é, portanto, maximizar a mobilidade e a concentração dos transportadores de carga iônicos e eletrônicos, em intervalos apropriados de temperatura e pressão parcial de oxigênio (BOUWMEESTER e BURGGRAAF, 1996).

#### 4.1.1. Membranas Com Condutividade Mista

Membranas cerâmicas com condutividade mista iônica e eletrônica vêm recebendo considerável atenção devido à sua possível aplicação em separação de oxigênio (PANDEY e CHAUHAN, 2001).

Membranas são basicamente barreiras que permitem algumas espécies químicas passar ao mesmo tempo em que bloqueiam outras. Elas devem combinar várias propriedades estruturais e funcionais. Desejáveis propriedades normalmente incluem uma combinação de alta taxa de permeação, seletividade de espécies, suficiente estabilidade mecânica, química e térmica nas condições de uso, baixa taxa de incrustantes, longa vida útil e custo de produção economicamente viável. Em geral, é bastante difícil um único material satisfazer a todos estes requisitos. Uma consideração importante no projeto de membrana para separação de gás é a espessura da membrana, uma vez que a taxa de permeação é maximizada quando a espessura é minimizada (MEINEMA et al, 2005). Além disso, durante o seu desempenho a membrana deve resistir à queda de pressão em combinação com os reagentes agressivos e / ou altas temperaturas.

A gama de aplicações das CMIE vislumbra em pequena escala aplicações médicas (bombas de oxigênio) e uso em larga escala em processos de combustão, por exemplo, gaseificação do carvão (BOUWMEESTER e BURGGRAAF, 1996).

Outra aplicação desse tipo de membrana é na área de processos químicos que requerem oxigênio puro, como à oxidação do metano e outros hidrocarbonetos para obter gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), chamado de “syngas”. Este é muitas vezes usado como uma fonte de combustível ou como intermediário químico para a produção de outros produtos químicos.

A transformação do gás natural em produtos de maior valor agregado como metanol, amônia, éter dimetílico, etc., passa pela produção de syngas, que é uma mistura de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  cuja proporção de  $\text{H}_2:\text{CO}$  ideal deve ser igual a dois. As duas principais rotas para a produção de gás de síntese são: (1) reforma a vapor e (2) oxidação parcial, ilustradas nas equações a seguir:



A reforma a vapor do metano é um processo altamente endotérmico e, portanto, exige grande quantidade de energia fornecida, devendo a proporção  $H_2:CO$  ser acima de 2 como mostrado na reação 1. Por outro lado a oxidação parcial do metano é ligeiramente exotérmica, mas a proporção  $H_2:CO$  deve ser 2. Para a oxidação parcial do metano, é necessário utilizar o oxigênio puro, pois o processo é fechado do início até o final. O oxigênio é normalmente fabricado utilizando uma técnica criogênica, de elevado custo operacional e de capital. Pode-se combinar os dois processos em um chamado processo autotérmico, no entanto, a fabricação de oxigênio é ainda necessária. Uma rota alternativa é usar uma membrana de oxigênio que consiste em um condutor misto iônico e eletrônico (SOGAARD, 2007)

A membrana tipo CMIE pode conduzir íons de oxigênio e elétron, simultaneamente, como ilustrado no desenho esquemático da Figura 4.2. Para esse material, não há nenhuma necessidade de aplicação de tensão para a transferência de oxigênio, uma vez que o gradiente de potencial de oxigênio pode ser a força motriz do transporte de oxigênio. Ou seja, a membrana CMIE é considerada como um material inteligente pelo qual o oxigênio necessário para a conversão de metano pode ser automaticamente fornecido como oxigênio puro, utilizando o gradiente de potencial de oxigênio (CREST, 2009).

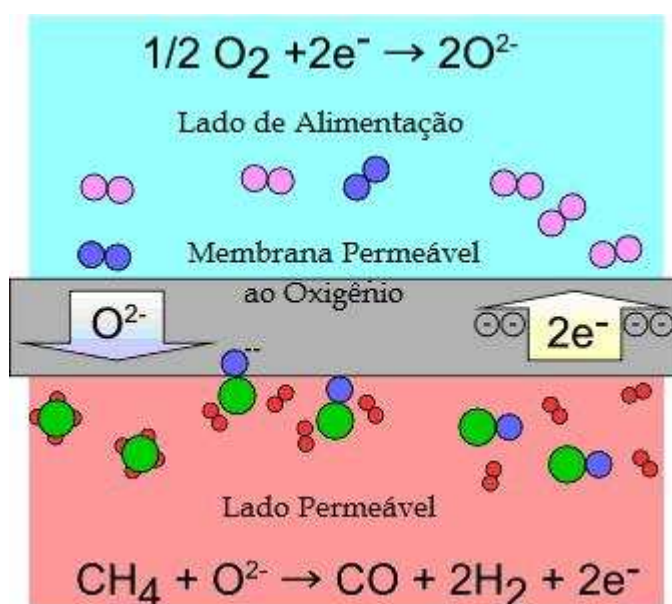


Figura 4.2 – Membrana esquemática de separação do oxigênio CMIE (CREST, 2009).

Em um dos lados da membrana, existe um fluxo de ar (lado de alimentação) e do outro lado existe um fluxo de gás (lado permeável). A membrana é permeável aos íons oxigênio e estes são seletivamente transportados através da membrana devido ao gradiente no potencial químico de oxigênio. Elétrons são transportados de forma oposta em relação aos íons de oxigênio para manter a neutralidade elétrica. Os parâmetros que regem a permeabilidade de oxigênio através do material são.

- Oxigênio não estequiométrico
- Condutividade iônica do óxido
- Cinética de superfície do oxigênio

Pesquisas recentes têm mostrado que no material  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , a fração  $\delta$  pode atingir valores de 0,8 que ainda manterá a estrutura perovskita (SOGAARD, 2007). Isto é surpreendente, uma vez que mais de 1/4 dos íons do óxido estão faltando na rede cristalina sem o colapso da estrutura perovskita.

Em temperatura elevada ( $> 700^\circ\text{C}$ ) os íons do óxido nos materiais estudados tornam-se mais móveis. A fim de caracterizar esta mobilidade pode ser usado um íon óxido como um parâmetro de condutividade. Em temperaturas próximas a  $1000^\circ\text{C}$ , a condutividade do íon óxido pode se tornar tão elevada quanto  $1 \text{ s.cm}^{-1}$  para materiais tipo perovskita. Vários parâmetros são utilizados para descrever a condutividade do íon óxido no material. A reação do oxigênio na superfície da membrana inclui adsorção de  $\text{O}_2$ , ionização, dissociação e transferência iônica na parte interna do material. Tendo em vista a elevada condutividade eletrônica desses materiais, a permeabilidade de oxigênio é limitada pela condutividade iônica, ou seja, pela quantidade e mobilidade das vacâncias de oxigênio.

## **4.2. PEROVSKITA - Compostos e Estrutura**

### **4.2.1. Compostos de Perovskita**

Compostos de perovskita que são deficientes em cátions, ânions ou ambos existem em grande número, com fórmula  $\text{BO}_3$  e  $\text{ABO}_{3-\delta}$  para compostos como:  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  e  $\text{EuTiO}_{3-\delta}$ . Compostos como  $\text{ReO}_3$  possuem uma estrutura perovskita em que os cátions do sítio A estão completamente ausentes, o que sugere que a estrutura perovskita pode tolerar desvios da composição química de até 100% em alguns casos, (MULLER e ROY, 1974). Compostos de interesse são aqueles com a fórmula  $\text{ABO}_{3-\delta}$  que têm carência de ânion oxigênio. O fluxo de oxigênio permeado de defeito dopado em compostos à base de

perovskita geralmente é determinado pela sua condutividade iônica se o filme é relativamente espesso, ao contrário das membranas à base de fluorita. A condutividade eletrônica comumente representa uma parcela muito superior em toda a condutividade elétrica. Muitos grupos de pesquisa têm trabalhado com os sistemas baseados em cobalto e estrôncio, a fim de encontrar os melhores dopantes e condições de funcionamento, uma vez que estes materiais apresentam um grande potencial em termos de fluxo de oxigênio. Alguns aspectos importantes dos materiais perovskita  $ABO_{3-\delta}$  relaciona-se com íons alcalinos terrosos ou de terras raras no sítio A, o qual é comumente usado para ajustar a concentração de vacância de oxigênio; enquanto o sítio B é ocupado pelos íons metálicos de transição, em grande parte responsável pela condutividade eletrônica total. A condutividade iônica ocorre com os íons de oxigênio saltando de um sítio de oxigênio vago para um sítio vizinho vago, enquanto a condução eletrônica ocorre via pares de condução (SUNARSO, et al, 2007).

#### **4.2.2. Estrutura da Perovskita**

Entre as diversas estruturas existentes, as que exibem melhores propriedades de permeação ao oxigênio são as estruturas cristalinas de fluorita ou perovskita (SUNARSO, et al, 2007). Como neste trabalho foi utilizado óxido de perovskita na forma de pó com condutividade mista iônica eletrônica, por esse motivo a discussão sobre a estrutura será centralizado em torno de compostos de perovskita.

Perovskita, em linhas gerais, define uma estrutura de famílias, além de ser o nome de uma composição mineral particular,  $CaTiO_3$ . Atualmente, o material mais promissor para membrana de produção de oxigênio é da família perovskita com fórmula geral  $ABO_{3-\delta}$ , onde A é uma mistura de metais alcalinos e alcalinos terrosos e B é uma mistura de Co e Fe (VENTE e HAIJE 2005). A estrutura perovskita ideal  $ABO_3$  consiste de uma estrutura cúbica, em cuja célula os íons A situam-se nos oito vértices do cubo, o único íon B no centro do cubo e os oxigênios no centro de cada uma das seis faces (CALLISTER, 2003) (Figura 4.3). O sítio do íon A, pode ser ocupado por um íon alcalino, alcalino terroso ou de terras raras e B é um cátion metal de transição. Em muitos casos, o octaedro formado por  $BO_6$  é distorcido, ou inclinado, devido à presença da ação de A, que geralmente é maior em tamanho do que o cátion B. Alternativamente, a estrutura perovskita pode ser considerada como um pacote cúbico fechado de camadas  $AO_3$  com os cátions B colocados nos interstícios das camadas octaedrais (KATZ e WARD, 1964). Este último gira para fora para ser mais prático distinguir os diferentes arranjos estruturais (seqüências de empilhamento) de blocos perovskita.

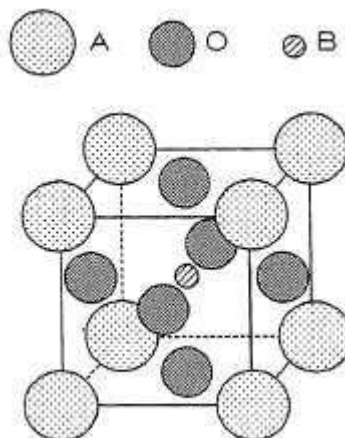


Figura 4.3 – Estrutura da célula unitária perovskita ideal.

Os limites de tolerância dos raios catiônicos nos sítios A e B são definidos pelo fator de Goldschmidt, que se baseia em considerações geométricas:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad 4.1$$

Onde:  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios dos respectivos íons. Quando a distorção se torna muito grande, outra simetria cristalina como ortorrômbica e romboédrica aparecem. Nominalmente, a estrutura perovskita deve ser estável entre  $1,0 > t > 0,75$ . A estrutura perovskita ideal só existe para fatores de tolerância muito próximos de um (GOLDSHIMIDT, 1946).

É a estabilidade da estrutura perovskita que permite uma grande variação da estequiometria ideal, resultado da substituição com cátions aliovalentes no sítio A ou B ou a partir de processos redox, associados com a presença de átomos de metal de transição que podem adotar diferentes estados de oxidação. Vacâncias de oxigênio estão livres para se deslocar entre os sítios cristalográficos energeticamente equivalentes, desde que a estrutura perovskita exiba uma simetria cúbica ideal. O comportamento vicioso entre sítios desaparece após a distorção da estrutura para baixas simetrias. O início da condutividade eletrônica depende principalmente da natureza do cátion do sítio B. A condutividade elétrica total pode ser tanto predominantemente iônica, como nos aluminatos de terras raras dopados ou predominantemente eletrônico, como na perovskita contendo metal de transição (BOUWMEESTER e BURGGRAAF, 1996)



Dentre as diferentes propriedades os compostos de Perovskita tipo  $ABO_3$  podem ser isolantes, dielétricos, materiais magnéticos, condutores iônicos, condutores eletrônicos, condutores mistos, ou supercondutores. Alguns são quimicamente bastante ativos e bons catalisadores enquanto outros são inativos. Quando os íons B possuem um estado de valência mista, tais como metais de transição, a substituição parcial dos cátions do sítio A por outros cátions metálicos de menor valência, geralmente, provoca a formação de vacâncias de oxigênio e a alteração no estado de valência dos íons B, para manter a neutralidade elétrica (TERAOKA et al, 1988). A concentração de vacâncias de oxigênio pode também ser aumentada pela substituição de íons de dimensão semelhante, mas inferior valência no sítio B. Os óxidos, chamados condutores mistos, por exemplo,  $A_xA'_{1-x}ByB'_{1-y}O_{3-\delta}$  ( $A = La$ ;  $A' = Ba, Sr, Ca$ ;  $B = Cr, Fe, Co, Mn$ ;  $B' = Ni, Cu$ ) podem mostrar tanto alta condutividade iônica ao oxigênio, devido à alta concentração de vacâncias de oxigênio; como uma alta condutividade eletrônica, devido ao estado de valência mista (MIZUSAKI et al, 1985). Algumas destas estruturas de perovskita foram relatadas tendo permeabilidade ao oxigênio de 1 a 2, com ordens de grandeza superior a zircônia convencional estabilizada e têm potencial para serem utilizadas como membranas de permeação ao oxigênio para a separação de  $O_2$  do ar, sem a utilização de um circuito elétrico externo. Também tem sido demonstrado que a condutividade eletrônica é sempre muito elevada, por isso, a taxa de permeação de oxigênio é limitada pela condutividade iônica do oxigênio (TERAOKA et al, 1988).

### **4.3. Matérias-Primas Utilizadas na Preparação dos Tubos**

#### **4.3.1. Pó de Perovskita**

A etapa de preparação do pó de perovskita desempenha um papel crítico na determinação das dimensões das partículas do pó, e, conseqüentemente, tem influência sobre a microestrutura da membrana. A investigação do efeito do método de síntese do pó sobre a microestrutura e desempenho de permeabilidade ao oxigênio das membranas, nas mesmas condições de sinterização foi feita por (TANA et al, 2003).

O óxido de perovskita  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) é um condutor cerâmico de oxigênio misto (iônico e eletrônico) proveniente do óxido  $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (SCF). Apresenta alta condutividade e bom desempenho eletroquímico. O coeficiente de expansão térmica do BSCF é extraordinariamente alto, com o valor próximo de  $19,7 \times 10^{-6} K^{-1}$  de 50 a  $900^\circ C$  (MAZANEC ET AL, 1992). A condutividade elétrica do BSCF é inferior a de outros óxidos com condutividade mista iônica e eletrônica, o que pode influenciar o comportamento

eletroquímico (CLEMENS e GRAULE, 2002). Além disso, o BSCF, em particular, exibe alta condutividade iônica ao oxigênio e estabilidade estrutural (VEEN et al, 2003).

Cerca de cinco métodos de síntese têm sido bastante empregados para a produção de compostos de óxido misto de perovskita (COUSIN e ROSS, 1990):

*I. Reações de estado sólido*

*II. Coprecipitação*

*III. Técnicas de sol-gel*

(a) Rota via Alcóxido

(b) Rota salgada via Alcóxido

(c) EDTA / rota de complexação do citrato

*IV. Hidrotermal*

*V. Spray e secagem de congelamento*

Abaixo estão descritos os métodos de síntese mais relevantes para a produção de compostos de óxido misto, de BSCF.

**Reações de estado sólido:** O processo de síntese mais comum para a produção convencional de pó emprega reações de óxidos mistos, carbonatos, hidróxidos ou sais e queima a temperaturas de pelo menos 2/3 do ponto de fusão, por períodos de até 10 horas (WANG CONG e YANG, 2002). O tamanho das partículas é controlado pela difícil mistura mecânica de matérias-primas e processos de moagem. A homogeneidade e pureza do pó são consideradas pobres, além de ampla distribuição de tamanho de partículas (COUSIN e ROSS, 1990). Esse processo tem um elevado consumo de energia devido à alta temperatura. Outros problemas podem surgir quando um componente no composto (por exemplo, Pb tóxico) vaporiza durante a reação de longo prazo (MULLER e ROY, 1974).

**Técnica sol gel (EDTA/rota de complexação do citrato):** A técnica sol-gel envolve a produção de um tipo de gel amorfo, seguido de desidratação em baixas temperaturas (HAAS, 1989). Esta técnica proporciona elevado grau de pureza e excelente controle de produção. EDTA / rota de complexação do citrato é muito popular e tem sido amplamente utilizada devido às suas vantagens, tais como: compostos óxidos finais quimicamente homogêneos com uma elevada densidade relativa, livres de carbonato. Ácido cítrico, ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) ou glicina podem ser utilizados como agentes quelante. Esta rota envolve a complexação de íons metálicos em EDTA / ácido cítrico, seguido por evaporação de água e

decomposição térmica do complexo com subsequente formação da fase perovskita. Um agente quelante é utilizado para evitar a segregação parcial de componentes metálicos, o que poderia ocorrer no caso de estabilidade com os diferentes íons metálicos em solução. Geralmente, o pH pode ser ajustado para controlar o grau de complexação (DOORN et al 1998). Em alguns casos, um poliol (por exemplo, etileno glicol) é adicionado à batelada da reação para promover a polimerização com o agente quelante e produzir um polímero organometálico, o que resulta em precursor perovskita ou fluorita após secagem e pirólise (PECHINI, 1967).

**Hidrotermal:** Este método de síntese é aplicado para produzir óxidos mistos avançados, um composto com características específicas em sua composição, tais como pigmentos para a eletrônica. Esse processo geralmente utiliza temperaturas entre o ponto de ebulição da água e da temperatura crítica do material, enquanto que a pressão pode ser tão alta quanto 15 MPa (HART, PETERS et al, 1989). Por conseguinte, a etapa de calcinação exigida por outros métodos discutidos acima pode ser eliminada neste caso. Síntese hidrotermal pode ser usada para ajudar a técnica de sol-gel no controle do tamanho de partícula. Os materiais utilizados são geralmente baratos, fácil de controlar em termos do seu tamanho, forma e estequiometria. A eliminação de impurezas associadas à moagem e outras vantagens mencionadas resultam em um pó cerâmico muito fino e altamente reativo (COUSIN e ROSS, 1990).

#### **4.3.2. Componentes Orgânicos para a Preparação do Feedstock**

Durante o processamento do pó cerâmico para conformação em um determinado formato, os aditivos orgânicos são muitas vezes adicionados para se poder dar forma e manusear os corpos verdes (SHENDE, REDFEARN e LOMBARDO, 2004), uma vez que estes aditivos aumentam, por exemplo, a resistência mecânica a verde. Os materiais orgânicos são frequentemente usados em extrusão cerâmica para facilitar o fluxo plástico, mas não só o comportamento plástico é importante para a extrusão de corpos cerâmicos. Os aditivos também contribuem para se baixar a viscosidade e a aglomeração do pó. Os polímeros termoplásticos também contribuem para aumentar a resistência verde do corpo moldado (FELIX, BLAZDEL E NOGUEIRA, 2001). Polímeros são tradicionalmente utilizados como ligantes para cerâmicas avançadas.

Os aditivos orgânicos são utilizados temporariamente para conferir fluidez à mistura, condicionar o pó num formato homogêneo e, portanto, manter o arranjo das partículas até o início da sinterização. Sistemas de aditivos normalmente são constituídos por uma série de

componentes orgânicos que são cuidadosamente selecionados para conferir ótimas propriedades. Esses materiais desempenham um papel muito importante na produção. Depois da moldagem eles são eliminados durante a queima e, assim, não contribuem para a composição do produto final (ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK, Ceramic and Glasses – Volume 4 1991).

Existem muitas outras características que podem ser adquiridas pela adição adequada de matérias orgânicas em uma massa de extrusão cerâmica, ou *feedstock*. Em princípio, três diferentes sistemas orgânicos podem ser utilizados para a extrusão de materiais cerâmicos: sistemas à base de solventes, sistemas termoplásticos e sistemas termofixos (HÄNDLE, 2007).

O chamado sistema à base de solventes contém polímeros que se dissolvem ou incham em um solvente, por exemplo, água ou álcool. Polímeros típicos desta classe e que são utilizados na extrusão incluem polietileno glicol (PEG), poli álcool vinílico (PVA) e celulose. Materiais termoplásticos que quando aquecidos, amolecem, derretem ou tornam-se mais flexíveis e endurecem durante o resfriamento em um processo físico reversível são muitas vezes utilizados no processamento cerâmico. Os materiais desta classe frequentemente utilizados são: polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno e acetado de vinila (EVA), Poli metacrilato de metila (PMMA) e Poliestireno (PS). Polímeros termofixos são materiais que após a sua cura ou reticulação endurecem à medida que calor é fornecido. Polímeros termofixos utilizados na indústria cerâmica são: resinas fenólicas e diferentes resinas siloxanos como o polimetilsiloxano (HÄNDLE, 2007).

Uma das principais vantagens do sistema termoplástico para extrusão cerâmica é a baixa abrasividade do material de *feedstock* em relação aos outros sistemas. Uma vantagem adicional do sistema termoplástico em relação ao sistema à base de solventes é a precisão do contorno do corpo extrudado que permite fácil fabricação de estruturas finas (por exemplo, tubos de parede fina e micro-ferramentas). Para tais estruturas finas com área da seção transversal muito pequena, as pressões de extrusão podem ser tão elevadas quanto 700 ou 800 bar e em tão altas pressões, a separação de fase no *feedstock* pode ocorrer quando utilizado um sistema à base de solventes. No entanto, mesmo para pressões altas, os efeitos de separação de fase dificilmente são observados quando se utiliza sistemas de ligantes termoplásticos (HÄNDLE, 2007).

Um sistema ligante termoplástico geralmente consiste de dois ou mais componentes orgânicos diferentes. Esses componentes podem ser classificados em uma das quatro categorias (QUACKENBUSH et al, 1982):

1. Componente ligante principal: determina o comportamento geral das propriedades finais do ligante.
2. Componente ligante secundário: pode ser facilmente removido e sua remoção cria poros na estrutura durante a primeira etapa de remoção do ligante. Por causa de seu baixo peso molecular, este componente também diminui a viscosidade do *feedstock*.
3. Plastificante: diminui a viscosidade do *feedstock* e, assim, permite fácil fluidez do material.
4. Surfactante: promove o molhamento do pó cerâmico pelo ligante.

Na prática, um determinado componente orgânico pode ser classificado em mais de uma dessas categorias, por exemplo, o ácido esteárico é um surfactante, mas quando utilizado em conjunto com ligante termoplástico como as poliolefinas, irá também atuar como um plastificante. Assim, é possível que um sistema de ligante termoplástico seja composto por apenas dois componentes orgânicos e cada um realizará duas ou mais das funções descritas acima.

Ao selecionar um ligante termoplástico para extrusão termoplástica de corpos cerâmicos, deve salientar-se que a retração de polímeros parcialmente cristalinos é superior à dos polímeros amorfos e, conseqüentemente, o empenamento durante o resfriamento é mais crítico no primeiro caso. Este não é, contudo, o único critério de seleção: preço e processabilidade em temperaturas adequadas são também fatores importantes a considerar (HÄNDLE, 2007).

A seleção do ligante e as proporções de ligante, solvente, plastificante e lubrificante podem variar consideravelmente. O sistema mais comum contém ligantes que são utilizados como espinhas dorsais, dentre os quais se pode citar o polietileno, polipropileno ou poliestireno de baixo e médio peso molecular. Eles atuam de modo a produzir uma satisfatória viscosidade quando misturado com uma alta concentração de pó e, ainda, evitam a degradação na mistura e orientação molecular durante a extrusão. A cera pode servir como um líquido na temperatura de extrusão e como um ligante quando resfriado abaixo da sua temperatura de amolecimento. Óleos vegetais ou minerais funcionam como um solvente líquido / plastificante e o estearato como um lubrificante. Outros aditivos podem incluir um

plastificante de baixa pressão de vapor como um ftalato. Devido à elevada concentração de materiais orgânicos no corpo, geralmente cerca de 40% do volume, a remoção de materiais orgânicos, sem perda da integridade do produto deve ser considerado no projeto de sistemas orgânicos (REED, 1995).

Neste trabalho, o poliestireno, o polietileno de baixa densidade e o polietileno glicol como ligantes e o ácido esteárico como um aditivo foram usados e são explicados abaixo.

#### **4.3.2.1. Ácido Esteárico**

O ácido esteárico ( $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ ) é um exemplo de ácido carboxílico graxo. O ponto de fusão do ácido esteárico é entre 69-71 °C, e o seu ponto de ebulição de 376°C a 1 atm (1000 mbar) e 232°C a 10 mbar. Esse é insolúvel em água e solúvel em tolueno, álcool, éter, clorofórmio, tetraclorometano e dissulfeto de carbono (RÖMPP LEXICON CHEMIE, 1999). Ácidos carboxílicos graxos, tais como o ácido esteárico, são comumente utilizados como componente de superfície ativa de sistemas termoplásticos ligantes para a formação de componentes de óxido cerâmico em pó. O ácido esteárico é caracterizado por apresentar grupo polar (-COOH: radical carboxi) ligado a uma cadeia apolar de hidrocarboneto. O radical polar é atraído para a superfície polar cerâmica e/ou para a fase ligante polar aderida à superfície cerâmica (WEGMANN, 2002).

Como citado no item 4.4.2 o ácido esteárico promove o molhamento do pó cerâmico pelo ligante e quando utilizado em conjunto com ligante termoplástico atua como um plastificante. O fabricante do ácido esteárico utilizado é Fluka Química.

#### **4.3.2.2. Poliestireno**

O homopolímero poliestireno é um termoplástico amorfo, transparente e incolor que é rígido, relativamente duro e quebradiço. Ele tem boas propriedades elétricas, excelente resistência à radiação gama e pode ser esterilizado por radiação, mas tem pobre resistência química e aos raios UV. Quando modificado pela incorporação de elastômeros, torna-se poliestireno de alto impacto (HIPS), que é opaco. O Poliestireno é muito útil e versátil para a fabricação de artefatos, porque pode ser injetado, extrudado ou moldado por sopro. Na temperatura ambiente, o poliestireno é normalmente um termoplástico sólido, mas pode tornar-se viscoso em temperatura mais elevada como a empregada (230°C) nos processos de

transformação, re-solidificado, quando abaixo de 100°C. O PS pode atuar como ligante em um sistema com pó cerâmico.

#### **4.3.2.3. Polietileno**

Na temperatura ambiente o polietileno é um homopolímero semi-cristalino podendo ter comportamento de plastômero (um plástico que ao ser deformado apresenta alongamento da ordem de um elastômero), mas ao fundir os cristalitos, o polímero passa por uma fase elastomérica (LITVINOV PRAJNA, 2002).

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis.

Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados, causam inchamento à temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas. A permeabilidade à água do PEBD é baixa quando comparada a de outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico.

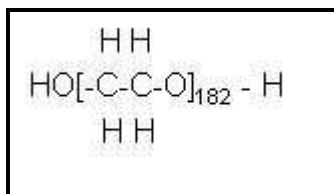
O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (COUTINHO et. al, 2003). Outra importante aplicação é na conformação de peças cerâmicas onde pode atuar como veículo orgânico, possibilitando dar forma a pós cerâmicos carentes de plasticidade. PEBD tem uma temperatura de trabalho relativamente baixa, superfície macia e baixa resistência à tração.

#### **4.3.2.4. Polietileno Glicol**

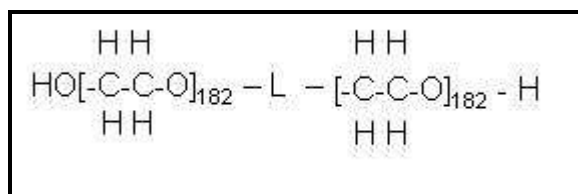
O Polietileno Glicol (PEG) é um óxido de etileno polimerizado. Está disponível comercialmente em massas moleculares variando de 200 a cerca de 20.000g/mol.

Os PEG classificados como de alta massa molecular são similares a ceras sólidas com um elevado grau de cristalinidade. Um PEG de peso molecular muito elevado (na faixa

15-20000g/mol) é feito pela composição de PEG PM = 8000 com uma molécula especial de epóxido L ligada (Figura 4.4). Esta é uma classificação de um material mais amorfo e também mais adequado para ser usado como um ligante em prensagem e extrusão. Os ligantes PEG são muito puros, solúveis em água, e tem uma solubilidade limitada a uma ampla gama de solventes (REED, 1995).



(a)



(b)

Figura 4.4. –Estrutura molecular do PEG com PM 8000 g/mol (a) e 20.000g/mol (b). Fonte: REED, 1995.

## 4.4. OBTENÇÃO DOS TUBOS CERÂMICOS

### 4.4.1. Mistura dos Componentes do Feedstock

Um teste para avaliação da eficiência ou processabilidade da mistura do pó cerâmico com os componentes orgânicos é executado em uma faixa de taxa de cisalhamento definida, e a resposta do material a deformação pode ser registrada como torque em relação ao tempo. Nesse teste, verifica-se a processabilidade da mistura com relação ao seu comportamento reológico em reômetro. A câmara de mistura possui a temperatura controlada por zonas independentes de calor e de frio, mas, devido o calor de fricção da mistura no interior da câmara, uma mudança na temperatura de fusão do material é observada e registrada como indicação da medida. Este "Reograma" (torque, temperatura de fusão, tempo) é característico para diferentes materiais ou misturas e, muitas vezes utilizado como uma "impressão digital" no controle de qualidade de entrada ou saída de produtos inspecionados. Diferentes tipos de



aditivos e concentrações podem ser avaliados e quantificados obviamente através do comportamento na fusão, energia consumida ou viscosidade do material fundido (registro do torque).

O objetivo da mistura é dispersar os aglomerados do pó, recobrir as partículas com o sistema orgânico e obter uma mistura homogênea. A mistura deve ser conduzida, na ausência de ar para evitar a degradação oxidativa dos componentes orgânicos e a uma temperatura inferior a qual os componentes orgânicos seriam degradados. Primeiramente, os componentes orgânicos de mais alto ponto de fusão são misturados e a temperatura é ajustada antes de se adicionar os componentes de temperatura mais baixa de fusão, e em seguida, adiciona-se o pó. O torque da mistura aumenta significativamente quando o pó é adicionado ao sistema ligante e uma misturadora de alto cisalhamento com temperatura controlada deve ser utilizada. A Figura 4.5 mostra a variação do torque versus o tempo para a mistura de um pó que é molhado pelo ligante (A) e casos em que o calor provoca a decomposição do ligante (B) ou endurecimento do mesmo (C). A curva D ocorre quando a concentração de pó é muito grande (REED, 1995).

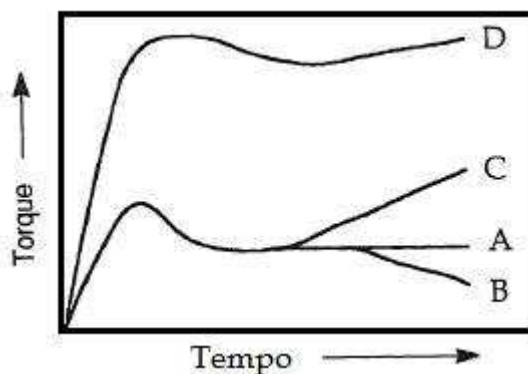


Figura 4.5 – Curvas de torque versus tempo para misturas (A) pó molhado pelo ligante, (B) decomposição do ligante, (C) endurecimento do ligante, e (D) excesso de pó. Fonte: REED, 1995.

Na indústria cerâmica, atualmente, quatro tipos diferentes de misturadores são geralmente utilizados: misturadores com alto cisalhamento, moinho giratório, extrusora com parafuso sem fim e cisalhamento por rolos.

#### 4.4.2. Extrusão Termoplástica

Extrusão é um processo de produção onde o material plástico é forçado através de um orifício de uma matriz rígida, adquirindo assim a forma pré-determinada pelo projetista da

peça. A consistência plástica é produzida usando como ligante uma argila, polímero orgânico, ou uma mistura dos dois ligantes. Extrusão é uma técnica que possui alta produtividade sendo por este motivo utilizada para produção em massa de produtos de grande porte (mais de 1 tonelada), embora seja utilizada também para produção de pequenos produtos que pesam apenas algumas gramas. Sua limitação é a produção de peças de área se seção transversal constante.

Para a produção contínua ou semi-contínua de peças cerâmicas, a extrusão é muito interessante, devido à relativa simplicidade do equipamento. Quase todos os materiais (polímeros, metais, cerâmicos, incluindo-se produtos alimentícios) podem ser extrudados se eles de algum modo ou de outro puderem ser obtidos em um estado plástico que os permita a serem pressionados através do orifício da matriz. No caso dos materiais intrinsecamente não plásticos como a maioria dos pós cerâmicos e metais duros, por exemplo, deve-se adicionar aditivos orgânicos para que a mistura exiba as propriedades plásticas desejadas (Händle, 2007).

Produtos típicos produzidos por extrusão estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tipos de produtos obtidos por extrusão de pós cerâmicos e aplicações.

<b>Forma extrudada</b>	<b>Aplicações</b>
Tubos, dutos	Membranas, trocadores de calor, célula de combustível de óxido sólido, ferramentas, câmaras de combustão, refratários.
Barra	Peças com alta resistência ao desgaste, ferramentas, refratários, odontologia.
Honeycomb	Membranas, trocadores de calor, catalisadores de célula de combustível de óxido sólido.
Lâminas, tiras e películas	Membranas, célula de combustível de óxido sólido, refratários.
Fibras, fibras ocas	Membranas, trocadores de calor, micro ferramentas, compósitos de fibra ativa, micro-reatores, fibras para aplicações funcionais ou estruturais.

Geralmente para extrusão termoplástica de corpos cerâmicos, um ligante com ponto de fusão e amolecimento a temperatura elevada é usado.

Para o processo de extrusão dois tipos diferentes de extrusoras são geralmente empregadas: extrusora de pistão e extrusora de rosca. A extrusora de pistão consiste de um pistão que se move dentro de um cilindro cuja extremidade inferior possui uma matriz (orifício) que proporcionará a geometria desejada. O material a ser extrudado é colocado dentro do cilindro pela parte superior e forçado sob pressão através do orifício da matriz na parte inferior. O pistão normalmente é movido por força hidráulica, mas ele também pode ser impulsionado por força mecânica. O aquecimento do material termoplástico a ser extrudado é realizado através de elementos dispostos dentro ou na parte exterior das paredes do cilindro e da matriz. Devido à sua simplicidade, esta concepção de extrusora tem duas grandes vantagens sobre a extrusora de rosca: a extrusão pode ser realizada a pressões muito elevadas, e o pequeno número de peças móveis significa que o desgaste do equipamento e, conseqüentemente, a contaminação do material de alimentação seja mantido em níveis muito baixos (HÄNDLE, 2007).

#### **4.4.3. Debinding**

Peças cerâmicas podem ser produzidas a partir de um compósito de partículas cerâmicas e ligantes poliméricos. O ligante polimérico fornece plasticidade durante a produção da peça e resistência mecânica para a manipulação do corpo a verde, mas o mesmo deve ser eliminado antes da sinterização, o que é muitas vezes um processo difícil e demorado (LEWIS, 1997).

A remoção do ligante polimérico é uma das etapas mais críticas neste trabalho devido aos defeitos que podem ser produzidos quando uma remoção inadequada do ligante é realizada. Os defeitos mais comuns são: inchamento da peça, bolhas, rachaduras superficiais e grandes vazios internos (TSENG, 1999). A taxa de aquecimento durante a remoção dos componentes orgânicos desempenha um papel principal na produção de defeito devido às mudanças estruturais nos capilares localizados dentro do corpo verde (KIM e LEE, 1999).

A remoção da matéria orgânica no corpo a verde deve ser realizada com muito cuidado, devido à elevada concentração da matéria orgânica que separa as partículas e preenche os interstícios entre as partículas. No caso das grandes seções, a eliminação de todas as matérias orgânicas por vaporização térmica pode requerer semanas para se concretizar. A

eliminação por meios térmicos cria gás e provoca retração diferencial, que produz tensões, bem como o enfraquecimento do corpo quando o ligante é eliminado (REED,1995).

Outras técnicas para eliminação do ligante podem ser desejáveis. O ligante pode ser removido por um ou mais dos seguintes mecanismos:

- a- Fluxo líquido
- b- Extração por solvente
- c- Vaporização ou sublimação
- d- Decomposição térmica ou oxidativa

A vantagem dos dois primeiros mecanismos é a remoção sem formar grandes volumes de gás. Fluxo capilar de líquidos orgânicos dentro de um suporte poroso pode ser usado para remover líquido de baixa viscosidade como cera líquida. O fluxo capilar é motivado pela gravidade e pela sucção capilar. A taxa varia inversamente com a viscosidade do líquido. Assim sendo, esta técnica é limitada a componentes orgânicos de baixo peso molecular (REED,1995).

Ligantes de alto peso molecular, tais como os polímeros termoplásticos, são muito viscosos para fluir após a fusão e, portanto, são removidos por degradação térmica. Reações de pirólise degradam o polímero para formar produtos gasosos ou líquidos pouco viscosos, que podem ser transportados para a superfície onde conseqüentemente evaporarão (KNAPP e HALLORANW, 2006).

Para os pequenos componentes ou componentes com baixa carga de ligante, a degradação térmica dos compostos orgânicos é relativamente simples. Para grandes componentes ou para corpos altamente carregados com ligante, no entanto, os ciclos térmicos são longos e defeitos podem ser introduzidos nos corpos a verde (SHENDE et al, 2004).

#### **4.4.3.1. Remoção do Ligante por Tratamento Térmico**

O ligante orgânico é usualmente removido por pirólise. Os fatores químicos incluem as espécies gasosas produzidas e a questão dos sólidos residuais como o carbono. Os aspectos físicos incluem a massa, transferência térmica local e as alterações nas partículas do corpo. A taxa de produção de gás deve ser baixa e controlada e o gás deve ser capaz de difundir-se para a superfície sem causar defeito na peça. Espécies de baixo peso molecular, tais como óleos e

plastificantes podem ser eliminados por vaporização. Um gás inerte sob pressão pode ser utilizado para evitar a ebulição. A degradação térmica do ligante pode produzir uma variedade de espécies gasosas. Degradação oxidativa pode ocorrer na superfície das partículas óxidas. A presença de oxigênio gasoso na atmosfera altera as espécies de gás produzidas e a taxa de decomposição térmica. Como a eliminação gasosa é controlada por difusão, o tempo de remoção depende do tamanho e forma do produto (REED, 1995).

Em princípio, a remoção de sistemas ligantes termoplásticos de corpos cerâmicos verde pode ser obtida através de tratamento térmico com calor. Ao contrário em sistemas ligantes baseados em solvente onde alguma porosidade inicial está disponível após a remoção do solvente (secagem), não há porosidade aberta em corpos termoplásticos à verde no início do processo de remoção dos componentes orgânicos. Para garantir a queima completa do ligante, a difusão de oxigênio dentro do corpo verde e a difusão de produtos orgânicos evaporados, decompostos ou queimados, para fora do corpo devem ser garantidas. Ceras (polímeros de cadeia curta) são removidas no estado gasoso e a porosidade é criada durante a primeira etapa do processo de remoção orgânica do sistema ligante termoplástico. Posteriormente, a decomposição dos produtos ligantes principais pode ocorrer através da porosidade criada sem causar quaisquer defeitos no corpo cerâmico antes da sinterização (HÄNDLE, 2007).

Ao aumentar a porosidade da fase inicial de desenvolvimento dentro da amostra, temperaturas mais elevadas podem ser utilizadas na extração do polímero e, conseqüentemente, queimas mais rápidas podem ser realizadas. Além disso, os produtos da decomposição do ligante devem ter uma alta pressão de vapor e devem difundir-se rapidamente através da estrutura do corpo (CALVERT e CIRMA, 1990).

Para os corpos com grande espessura de parede a criação inicial de porosidade aberta é crítica (CALVERT e CIRMA, 1990). Durante o tratamento térmico a evaporação e a decomposição polimérica geram gases no interior do corpo. Se os poros não estão abertos ou se não existem caminhos suficientes para canalizar o gás para a superfície do corpo extrudado, a pressão no interior do corpo irá aumentar e fissuras serão criadas durante o processo de remoção do polímero. Por isso, componentes poliméricos com diferentes características de decomposição (ponto fusão, pressão parciais de vapor) são utilizados. A remoção térmica do ligante é muito sensível a alterações nas taxas de aquecimento, tempos e temperaturas de patamar e atmosfera durante a remoção do polímero, portanto, o controle rigoroso do processo é imprescindível.

#### 4.4.3.2. Remoção do Ligante por Solvente

Uma estrutura porosa inicial pode ser criada antes da remoção térmica do ligante, removendo-se apenas uma parte do sistema ligante por extração por solvente. Nesta técnica os corpos cerâmicos verde são imersos em um líquido que dissolve um dos componentes utilizados na composição do ligante. Uma condição essencial deste processo é que o componente ligante que será removido primeiro deve ter uma alta solubilidade no solvente para garantir a rápida dissolução. Além disso, a viscosidade da solução resultante contendo o polímero deve ser baixa e a difusão do líquido no interior do corpo deve ser rápida.

As Figuras 4.6.a, b, c e d mostram esquematicamente como funciona o mecanismo do *debinding* por solvente. A figura 4.6.a mostra esquematicamente a distribuição do ligante na peça. No estágio inicial deste processo há a formação de um gel à medida que a água é difundida no PEG. Quando o teor de água no gel do PEG for maior do que o equilíbrio do conteúdo de água, o PEG começa a dissolver-se (Fig. 4.6.b). O conteúdo de água diminuiu com a profundidade da amostra, pois a água é difundida lentamente a partir do exterior para interior da peça através dos poros. No estágio intermediário, novos canais são formados à medida que a água penetra de forma gradual no interior da peça (Fig. 4.6.c). Como a distância de inter-difusão para a água e PEG é curto no estágio inicial, a taxa *debinding* é muito rápida. À medida que o *debinding* prossegue os canais de poros vão se estendendo para a região interna da peça, com isso a distância de difusão aumenta e a taxa de *debinding* diminui até a completa extração do ligante solúvel (Fig. 4.6.d) (W. W. YANG et al, 2003)

O inchaço dos componentes do ligante durante a extração do solvente pode causar defeitos no interior do corpo cerâmico, devido ao aumento da tensão interna gerada. A extração por solvente é relativamente rápida e o custo do equipamento é relativamente baixo (HÄNDLE, 2007).

Remoção por solvente poderá ser utilizada quando o plastificante, lubrificante, e / ou o ligante secundário, mas não o ligante principal for solúvel em um solvente. O solvente é então removido posteriormente por secagem. Distorção do corpo comumente ocorre por infiltração do solvente e contração na secagem e, portanto, um ligante principal (tipo espinha dorsal) é requerido para manter a integridade do produto. A vantagem desta técnica é que os canais dos poros facilitam a remoção dos componentes restantes (REED, 1995).

A eficácia da técnica de extração por solvente é também fortemente relacionada com a geometria das peças (área superficial/fração volumétrica), temperatura do solvente e

evolução da porosidade. Os componentes orgânicos das peças com alta área superficial/fração volumétrica podem ser mais rapidamente removidos do que aqueles com valores baixos, conforme mostrado por (LIU E TSENG, 1999). O efeito da temperatura é relacionado com o aumento da interação entre o ligante solúvel e o solvente, como pode ser observado em estudos realizados por Yang et al. (2003) e Li et al. (2003).

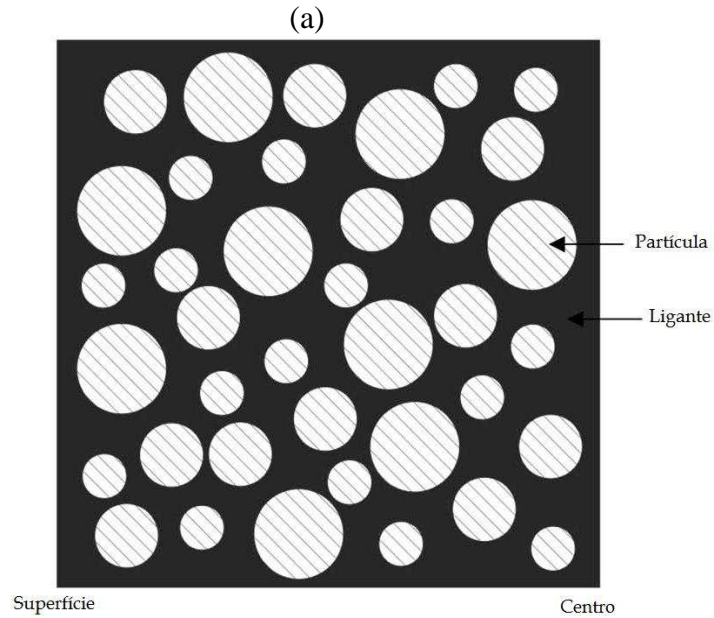
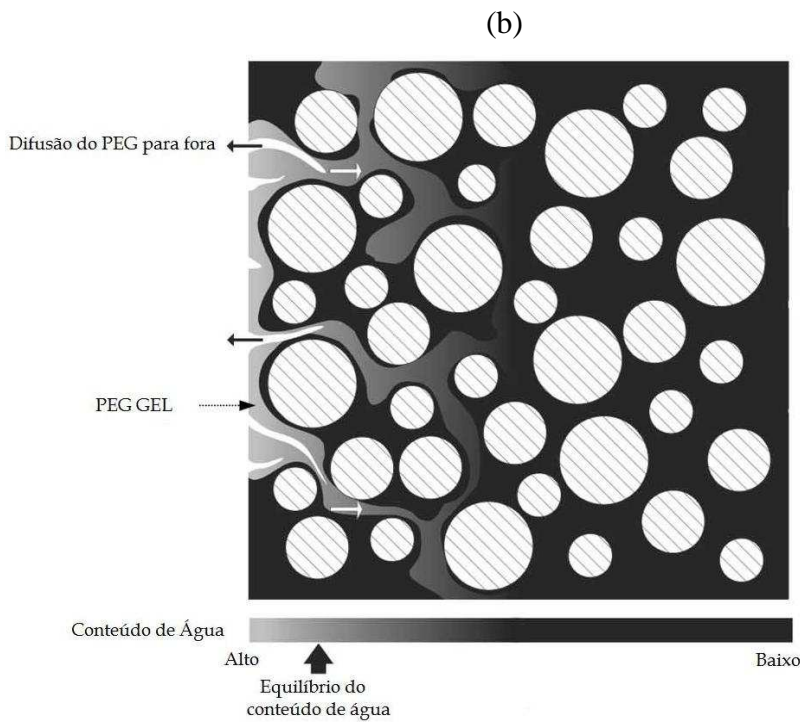
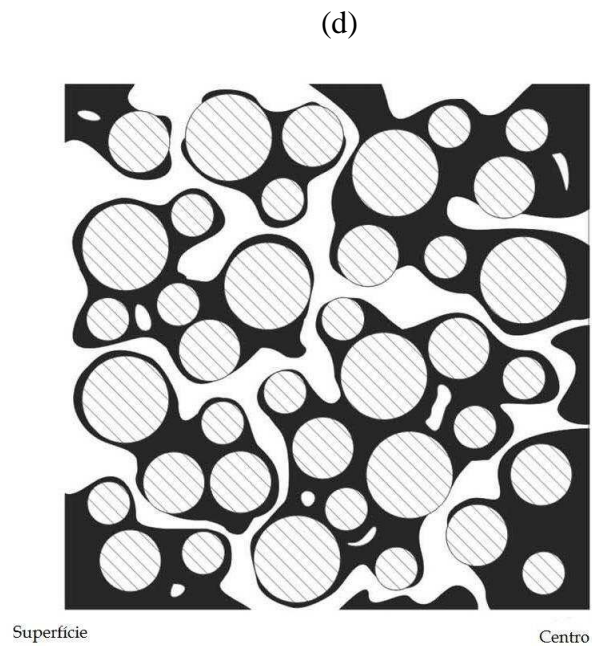
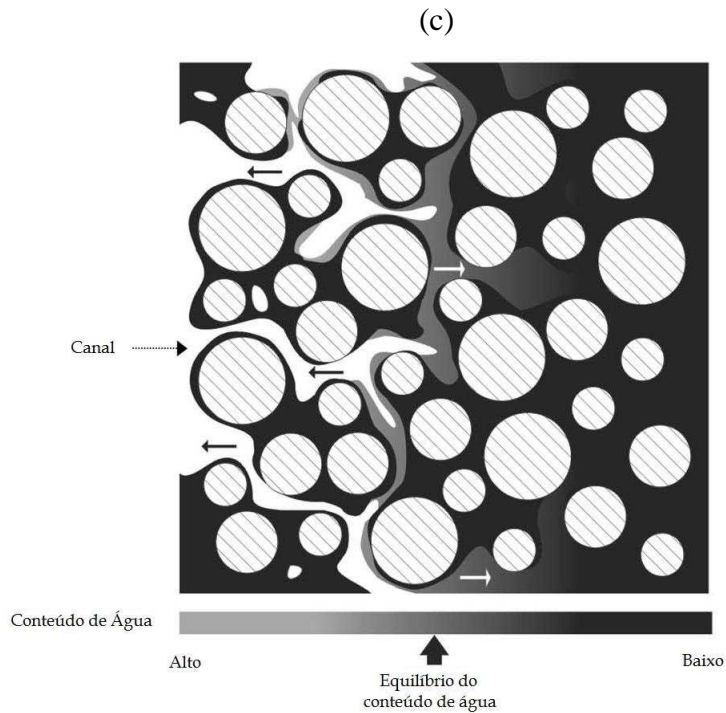


Figura 4.6. – Distribuição esquemática das partículas do pó no processo de debinding . (a) Distribuição esquemática do ligante ao longo da peça. (b) Estágio inicial do debinding. (c) Estágio intermediário e (d) Estágio final. Fonte: W. W. YANG et al, 2003.





## 4.5. Equipamentos Empregados na Análise das Matérias-Primas

### 4.5.1. Análise de Tamanho de Partícula e Área Superficial

O tamanho de uma partícula medida depende da técnica de avaliação, do parâmetro específico a ser medido e forma da partícula. A análise do tamanho da partícula pode ser obtida por várias técnicas que geralmente não oferecem determinações equivalentes devido às



diferenças nos parâmetros físicos medidos. A maioria dos analisadores de partículas usa um parâmetro geométrico para fazer a suposição da existência de uma partícula de forma esférica. A base para a análise pode ser qualquer um dos valores geométricos óbvios, tais como a área superficial, área projetada, dimensão máxima, mínima área de seção transversal ou volume.

#### **4.5.1.1. Difração a Laser**

A difração a laser ou instrumentos de espalhamento de luz podem ser utilizados para a análise de pó seco, pó disperso em dispersantes aquosos ou não aquosos, e também aerossóis finamente divididos. Estes instrumentos são utilizados principalmente para a análise de pequenas quantidades de amostra (normalmente, algumas miligramas a um grama), embora algumas sejam qualificadas para, ou têm acessórios que permitem amostragem de um fluxo em movimento e são, portanto, de tamanho adequado para a caracterização e controle do processo de uma linha de produção industrial.

Instrumentos de difração de luz compreendem uma fonte de luz, geralmente de baixa potência (aproximadamente 10 mW Hélio-Neon, na região de comprimento de onda de 632 nm), fonte de laser, elementos ópticos para a tramitação do feixe incidente, uma célula de amostra dentro da qual a amostra é introduzida. Algumas células de amostras têm sido construídas em ultrasons ou agitadores para manter a amostra de pó disperso e para evitar aglomeração. Células amostras também possuem sistemas de bombeamento para manter a amostra circulando. Instrumentos de difração de luz não possuem a capacidade de distinguir entre um pó bem disperso e aglomerados, e, assim, a prevenção da aglomeração é um fator fundamental para assegurar a confiabilidade e reprodutibilidade. A luz espalhada a partir da amostra é então focada no sistema de detecção, que pode ser um arranjo de multielementos ou numerosos detectores colocados em locais discretos. Os detectores convertem a intensidade da luz incidente espalhada sobre eles em sinais elétricos que são depois transformados para obter informações sobre a dimensão das partículas e tamanho de distribuição.

#### **4.5.1.2. BET**

A adsorção de gás aproxima-se da área superficial de um pó limpo, que é conseguido através de vácuo. A superfície limpa do pó é exposta a diferentes pressões parciais de adsorção de gás conhecidos. A medição é feita através da quantidade de gás adsorvida na superfície do pó versus a pressão parcial.

A área superficial específica de um pó pode ser obtida a partir da determinação do peso,  $W$ , de vapor adsorvido em função da pressão de vapor,  $P$ , do vapor adsorvido a temperatura constante. A curva que representa esta relação é chamada de adsorção isoterma.

Para medições de área superficial normalmente o nitrogênio com 99,99% de pureza é utilizado como gás de medição. As medidas de área superficiais mais precisas e reprodutíveis são obtidas com pó limpo, denso, de baixa porosidade e que são fisicamente pouco adsorvidos (Munro et al, 1995). A preparação da amostra pode afetar significativamente a medição de BET. Aglomeração das partículas e gases residuais adsorvidos, por exemplo, necessariamente influenciam a quantidade de adsorção que pode ocorrer durante o ensaio.

#### **4.5.2. Rheomixer R600 (misturador)**

Nesse teste, verifica-se a eficiência da mistura do pó cerâmico com os componentes orgânicos em relação ao comportamento reológico. A câmara de mistura possui a temperatura controlada por zonas independentes de calor e de frio.

Para testar um material uma velocidade definida é aplicada através de um sistema de medição (pás misturadoras) e a resposta do material é medido como torque. A medição do torque é realizada através de uma célula especial desenvolvida para o sistema que utiliza uma medição com sensores de alta resolução. Isto fornece uma estabilidade muito alta dos sinais gravados.

Diferentes polímeros e misturas podem ser medidos e quantificados objetivamente através do comportamento de fusão, energia consumida ou viscosidade de fusão.



Figura 4.7 – Foto do Rheomixer R600

#### 4.5.3. Reômetro Capilar

O reômetro capilar é empregado em processos de engenharia para simular a deformação ou capilaridade de materiais, onde estes são forçados através de uma matriz capilar.

A Figura 4.8 mostra um desenho dos componentes básicos do reômetro capilar:

O reômetro permite medir a viscosidade de uma amostra de material (3) da seguinte forma:

- Controlando a temperatura na cavidade (2) do pistão (cavidade onde o pistão move-se para cima e para baixo).
- usando um pistão com velocidade definida e que force a amostra através de uma pequena abertura de tamanho conhecida. A pequena abertura está no centro de um pequeno metal (4) conhecido como matriz e que está encaixado na extremidade da cavidade.

Usando um sensor chamado de transdutor (1) para medir a pressão imediatamente acima da matriz.

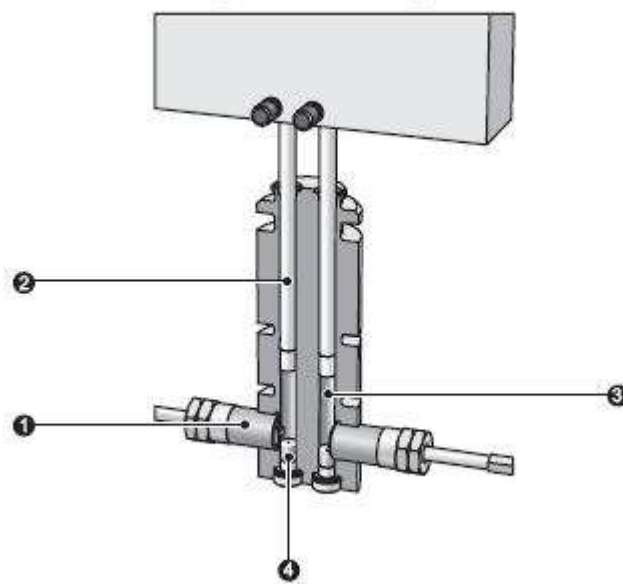


Figura 4.8 - Componentes básicos do reômetro capilar. (1) transdutor; (2) cavidade do pistão, (3) amostra do material e (4) Matriz.

As medidas reológicas podem ser conduzidas utilizando-se diferentes velocidades para se obter várias medidas de viscosidade em função da velocidade do pistão ou taxa de cisalhamento (isto é normalmente chamado de "curva de fluidez), ou em diferentes temperaturas para avaliar como a temperatura afeta a viscosidade do material.

A viscosidade é derivada da pressão medida, da velocidade do pistão e da geometria da matriz. A taxa de cisalhamento é proporcional à velocidade pistão e inversamente proporcional ao raio cúbico da matriz. Por exemplo, a redução da matriz para a metade do diâmetro aumentaria a taxa de cisalhamento em oito vezes.

#### 4.5.4. Micrometro de varredura a Laser

Micrometros de varredura a laser proporcionam alta precisão na medição de objetos na faixa de micrometro. Esta técnica de medição sem contato permite medir o diâmetro exterior (cilindricidade) em áreas de aplicação que englobam sistema de medição em cabos, tubos e mangueiras.

O equipamento possui dois conjuntos de cabeças sensores que medem simultaneamente o diâmetro exterior de um fio ou tubo nos eixos X e Y para determinar o valor médio e desvio padrão (Figura 4.9).

Informações Gerais do equipamento:

- Resolução de 0,05  $\mu\text{m}$
- Taxa de escaneamento de alta velocidade (1200 scans/seg)
- permite até quatro cabeças sensores conectado a um controlador



Figura 4.9 – Desenho do micrometro de varredura a laser.

#### **4.5.5. Análise termogravimétrica**

A técnica de termogravimetria ou análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica de um material e a sua fração de componentes voláteis pelo monitoramento da mudança de peso que ocorre quando uma amostra é aquecida. A medição é normalmente realizada ao ar ou em uma atmosfera inerte, como hélio ou argônio, e o peso é registrado como uma função do aumento da temperatura. Às vezes, a medição é realizada em uma atmosfera pobre em oxigênio (1 a 5% de  $\text{O}_2$  em  $\text{N}_2$  ou He) para diminuir a velocidade da oxidação. Alguns materiais podem ganhar peso ao reagirem com a atmosfera no ambiente de teste (AHMED, 2009).

#### **4.5.6. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

O limite superior possível para a ampliação com um microscópio óptico é de aproximadamente 2000 diâmetros. Conseqüentemente, alguns elementos estruturais são muito finos ou pequenos para permitir a observação utilizando microscopia óptica. Sob tais circunstâncias, a microscopia eletrônica, que é capaz de ampliações muito maiores, pode ser empregada. Uma imagem da estrutura sob investigação é formada utilizando feixes de elétrons em vez de radiações de luz. De acordo com a mecânica quântica, um elétron de alta velocidade se tornará ondulatório, tendo um comprimento de onda que é inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerados em altas tensões, elétrons podem ser

produzidos para ter comprimento de onda na ordem de 0,003 nm (3 pm). Altas ampliações e poder de resolução destes microscópios são conseqüências dos curtos comprimentos de onda dos feixes de elétrons. O feixe de elétrons é focalizado e a imagem formada com lentes magnéticas; de outro modo, a geometria dos componentes do microscópio é essencialmente a mesma que os com sistemas ópticos. Ambos os modos de transmissão e de reflexão do feixe de operação são possíveis para os microscópios eletrônicos.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície de uma amostra a ser analisada é varrida por um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou disperso) é coletado e, em seguida, exibido na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (semelhante a uma tela de TV). A imagem na tela, que pode ser fotografado, representa as características da superfície do espécime. A superfície pode ou não ser polida e atacada, mas deve ser condutora elétrica; uma superfície de revestimento metálica muito fina deve ser aplicada para materiais não condutivos. Ampliações variando de 10 a 50000 diâmetros são possíveis, como também são muito grandes as profundidades de campo. Acessórios para o equipamento permitem análises qualitativas e semi-quantitativas de composições elementares em áreas bem definidas (CALLISTER, 2003).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma referente às etapas do processo para a obtenção dos tubos cerâmicos.

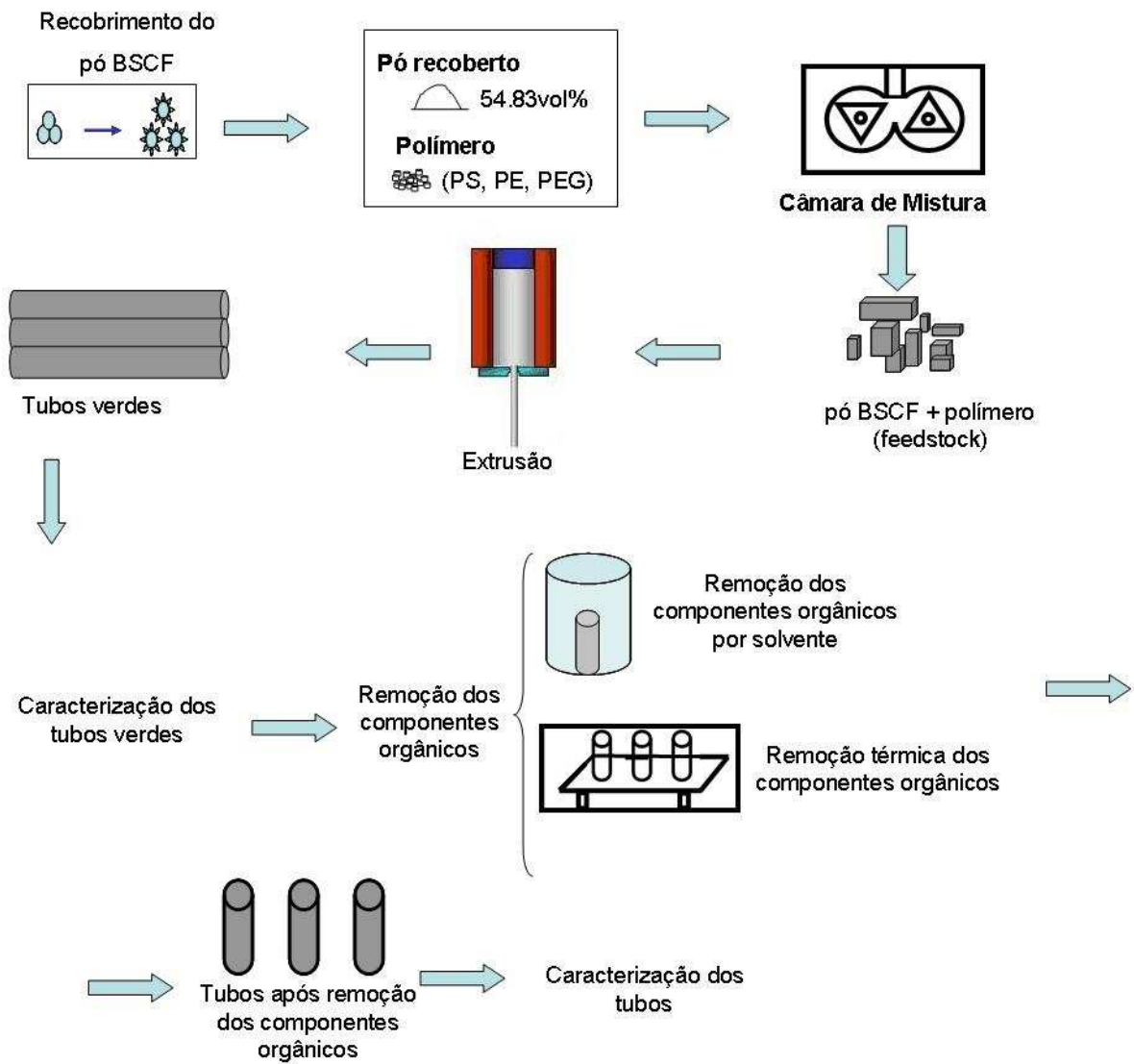


Figura 5.1 - Fluxograma das etapas do processo de obtenção dos tubos cerâmicos.

## 5.1. Preparação das Misturas e Formulações e Processos Utilizados

### 5.1.1. Recobrimento com Ácido Esteárico

Com a finalidade de prevenir aglomeração e melhorar a distribuição granulométrica, foi realizado previamente um recobrimento do pó cerâmico BSCF com ácido esteárico.

Para calcular a quantidade de ácido esteárico necessário para recobrir todas as partículas é necessário saber a área superficial do pó não recoberto, para isto, foi feita a análise da área superficial por BET do pó não recoberto. A quantidade necessária de ácido esteárico para aplicação de uma camada simples nas partículas do pó é estimada pela seguinte fórmula:

$$\text{Camada Simples}_{St.acid} = \frac{BET_{po} \cdot P_{BSCF} \cdot M_{St.acid}}{D_{St.acid} \cdot 10^{-18} \cdot N_A} \quad \text{Eq.5.1}$$

Onde  $BET_{po}$  é a medida da área superficial obtida ( $m^2/g$ ) para o pó BSCF não recoberto,  $P_{BSCF}$  é o peso do pó BSCF (300g) requerido para uma batelada,  $M_{St.acid}$  é o peso molar do ácido esteárico (284,47 g/mol),  $D_{St.acid}$  é a distribuição de ácido esteárico por molécula (0,2  $nm^2/molécula$ ) e  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,0221 \times 10^{23}$  moléculas/mol). Para garantir que a quantidade de ácido esteárico cobrirá todas as partículas do pó BSCF, a quantidade necessária para a camada simples foi multiplicada por 3.

O valor da medida da área superficial para o pó não recoberto foi de 1,2475  $m^2/g$  e o peso de ácido esteárico calculado para recobrir o pó com uma camada tripla foi de 2,64g.

Uma quantidade de 2,64g de ácido esteárico (Fluka Chemie AG, Switzerland) foi dissolvida em 300ml de tolueno PA (Riedel-de Haen). Após a dissolução de ácido esteárico em tolueno, 300g de pó BSCF foram adicionados e dispersos na solução. A solução obtida foi moída utilizando 560g de esferas de  $ZrO_2$  (2,5mm de diâmetro) em um moinho de bolas (Zoz GmbH), durante 20 horas (Figura 5.2).





Figura 5.2 – Vista do moinho de bolas (Zoz GmbH).

Após a moagem a solução foi colocada num equipamento de secagem (Figura 5.3) sob agitação constante de 15rpm, com um banho de água à temperatura de 50°C e com vácuo de 80 mbar para secar o pó (nesta etapa o tolueno é removido). O pó seco e recoberto com ácido esteárico foi desagregado em um almofariz antes da análise de distribuição de tamanho de partícula.



Figura 5.3 – Imagem do evaporador rotativo (Buechi R-134, Buechi B-480).

O pó BSCF recoberto resultante tem 94,83% de pó BSCF e 5,17% de ácido esteárico em volume. Estes valores foram obtidos por meio dos cálculos mostrados abaixo.

$$V_{BSCF} = \frac{P_{BSCF}}{\rho_{BSCF}} \quad \text{Eq.5.2}$$

$$V_{BSCF} = \frac{300g}{5,24g/cm^3} = 57,25cm^3$$

Onde,

$V_{BSCF}$ ,  $P_{BSCF}$  e  $\rho_{BSCF}$  são o volume, peso e densidade do pó BSCF, respectivamente.

$$V_{Ac.st} = \frac{P_{Ac.st}}{\rho_{Ac.st}} \quad \text{Eq. 5.3}$$

$$V_{Ac.st} = \frac{2,64g}{0,845g/cm^3} = 3,12cm^3$$

Onde,

$V_{Ac.st}$ ,  $P_{Ac.st}$  e  $\rho_{Ac.st}$  são o volume, peso e densidade do ácido esteárico, respectivamente.

Então, o volume do pó BSCF recoberto é  $60,37cm^3$ , como mostrado abaixo:

$$V_{po.recoberto} = V_{BSCF} + V_{Ac.st} = 57,25cm^3 + 3,12cm^3 = 60,37cm^3 \quad \text{Eq. 5.3}$$

Isso significa que temos 94,83% em volume de pó BSCF e 5,17% em volume de ácido esteárico. Quando dois ou mais componentes estão misturados a seguinte equação pode ser usada para calcular a densidade da mistura:

$$\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 + \dots = \rho_m \cdot V_m \quad \text{Eq. 5.4}$$

Onde,

$\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades dos componentes 1 e 2, respectivamente, e  $\rho_m$  é a densidade da mistura.  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes dos componentes 1 e 2, respectivamente, e  $V_m$  é o volume da mistura.

A densidade do pó BSCF recoberto foi calculada usando a Equação 5.4, como mostrado abaixo:

$$\rho_{Ac.est.} * V_{Ac.est.} + \rho_{BSCF} * V_{BSCF} = \rho_{BSCF.recoberto} * V_{BSCF.recoberto}$$

$$0,845g/cm^3 * 3,12cm^3 + 5,24g/cm^3 * 57,25cm^3 = \rho_{BSCF.recoberto} * 60,37cm^3$$

$$\rho_{BSCF.recoberto} = 5,01g/cm^3$$

Onde,

$\rho_{\text{BSCF.recoberto}}$  e  $V_{\text{BSCF.recoberto}}$  são a densidade e o volume do pó BSCF recoberto, respectivamente.

### 5.1.2. Preparação das Misturas de Pó Cerâmico Usando Diferentes Ligantes

Neste trabalho a mistura do pó BSCF recoberto com os respectivos ligantes foi realizada num misturador de alto cisalhamento (Haake Rheocorder 9000 Fisons e o Rheomixer R600), que está ilustrado na Figura 5.4.

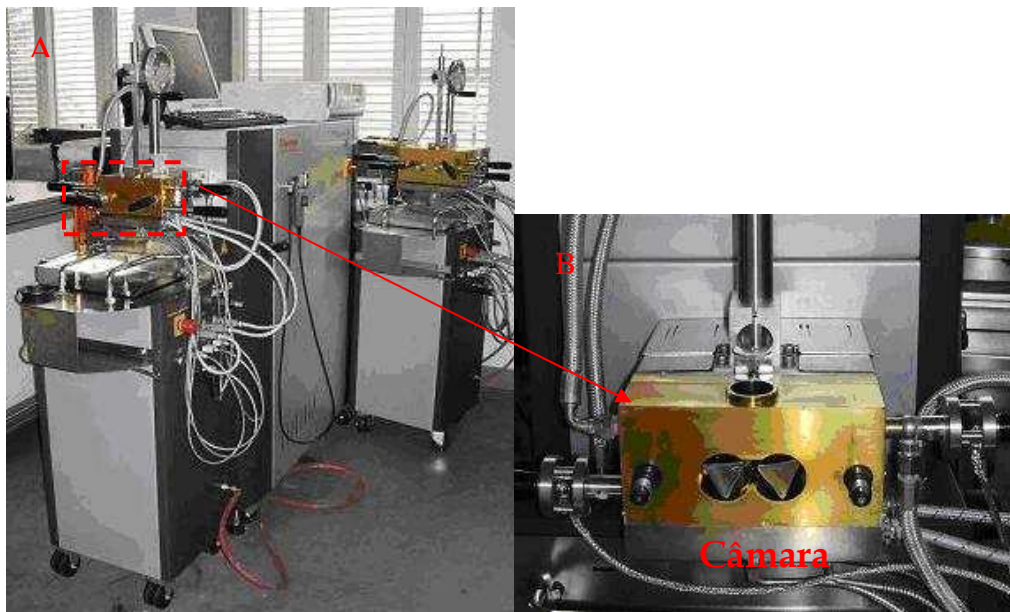


Figura 5.4 – (a) Misturador (Haake Rheocorder 9000 Fisons e (b) Rheomixer R600).

Em trabalho prévio de Morkis (EMPA, 2007) foram testados diferentes níveis de preenchimento (pó + ligante), tentando-se maximizar a quantidade de pó, e a composição com 52% em volume de pó BSCF apresentou o melhor comportamento considerando as diferentes etapas de processamento. Por causa disto, neste trabalho as composições foram feitas com 52% vol. de pó BSCF, optando-se por não reduzir esta quantidade. O peso do pó BSCF foi calculado usando a seguinte fórmula:

$$P_{\text{BSCF}} = V_{\text{carga}} * V_{\text{camara}} * \rho_{\text{BSCF}} \quad \text{Eq. 5.5}$$

Onde,

$V_{\text{carga}}$  é o volume do pó BSCF em porcentagem,  $V_{\text{camara}}$  é  $48,3\text{cm}^3$  (70% do volume da câmara) e  $\rho_{\text{BSCF}}$  é a densidade do pó BSCF ( $5,24\text{g/cm}^3$ ).

Então, o peso do pó BSCF em cada composição foi de 131,61g como mostrado abaixo:

$$P_{BSCF} = 0,52 * 48,3cm^3 * 5,24g / cm^3 = 131,61g = 25,1164cm^3$$

Usando uma relação direta foi possível calcular o peso do pó BSCF recoberto

BSCF Recoberto		BSCF
100vol%		94,83vol%
x		25,1164cm <sup>3</sup>

X= 26,4857cm<sup>3</sup> de pó BSCF recoberto em cada composição

Como mostrado no item 5.2.1, a densidade do pó BSCF recoberto é 5,01g/cm<sup>3</sup>, então o peso de pó BSCF recoberto em cada composição foi 132,69g, como mostrado abaixo:

$$P_{BSCF.recoberto} = 5,01g / cm^3 * 26,4857cm^3 = 132,69g$$

O peso do ligante, P<sub>l</sub>, para cada composição foi calculado usando:

$$P_l = (V_{camara} - V_{BSCF.recoberto}) \rho_l \tag{Eq. 5.6}$$

$$P_l = (48,3cm^3 - 26,49cm^3) \rho_l$$

Onde,  $\rho_l$  é a densidade do ligante.

O *feedstock* (mistura do pó cerâmico e do ligante polimérico) foi preparado usando diferentes polímeros (Poliestireno Styron, Polietileno de baixa densidade Lacqtene e Polietileno Glicol 20.000 Fluka AG.). Quando foi usado na mesma composição mais de um polímero, o peso de cada componente polimérico foi calculado segundo a Equação 5.7

$$P_{cp} = V_t * V_c * \rho_c \tag{Eq. 5.7}$$

Onde,

P<sub>cp</sub> é o peso do componente polimérico, V<sub>t</sub> é o volume total do ligante polimérico na câmara (21.81 cm<sup>3</sup>), V<sub>c</sub> é o volume do componente polimérico em porcento e  $\rho_c$  é a densidade do componente polimérico.

A Tabela 5.1 mostra a densidade das matérias-primas usada para a preparação dos *feedstocks*.

Tabela 5.1 - Densidade das matérias-primas usadas na preparação dos *feedstocks*.

Matérias-Primas	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Ácido Esteárico <sup>(1)</sup>	0,845
Poliestireno <sup>(1)</sup>	1,04
Polietileno de Baixa Densidade <sup>(1)</sup>	0,919
PEG 2000 <sup>(1)</sup>	1,23
BSCF <sup>(2)</sup>	5,24
BSCF Recoberto <sup>(2)</sup>	4,91±0,023
BSCF Recoberto <sup>(3)</sup>	5,01

<sup>(1)</sup>Densidade fornecida pelo fabricante

<sup>(2)</sup>Densidade medida pelo picnômetro de He

<sup>(3)</sup>Densidade calculada

As composições dos *feedstocks* estão resumidas na Tabela 5.2. Para todas as bateladas foi usada a mesma quantidade de pó recoberto (132,69g) e a mesma quantidade de ligante em porcentagem volumétrica, porém foram usados diferentes ligantes poliméricos e misturas de ligantes. Por exemplo, composições de *feedstocks* PS ou PEBD significam que foram usados 100% de PS ou PEBD respectivamente como ligante. A composição de *feedstock* PS + PEBD10 significa que da quantidade total de ligante polimérico utilizado na composição, 90% em volume foi do PS e 10% em volume do PEBD. A mesma regra é válida para as outras composições de ligantes.

Tabela 5.2 – Composição dos *feedstocks* \* considerando os diferentes pesos dos componentes.

Feedstock	PS (g)	PEBD (g)	PEG (g)
PS	22,69	-	-
PEBD	-	20,05	-
PS+PEBD10	20,42	2,01	-
PS+PEBD50	11,35	10,03	-
PS+PEG10	20,42	-	2,68
PS+PEG20	18,15	-	5,37
PS+PEG40	13,61	-	10,74

\* BSCF recoberto = 132,69g

A mistura para todas as composições foi realizada em duas etapas (Tabela 5.3). A primeira etapa teve duração de 30 minutos e rotação de 10 rpm. A segunda etapa foi de 2 horas e 30 minutos ou até o *feedstock* alcançar o equilíbrio e com a mesma rotação da primeira etapa. A mistura do pó BSCF recoberto com os respectivos ligantes foi realizada

num misturador com alto cisalhamento tipo dupla hélice (Haake Rheocorder 9000 Fisons e o Rheomixer R600), o volume total da câmara de mistura é de 69 cm<sup>3</sup>, sendo que o volume total de material colocado na câmara corresponde a 70% do volume total. A primeira e segunda mistura foram realizadas em diferentes temperaturas, pois se utilizou diferentes ligantes poliméricos.

Tabela 5.3 – Temperaturas da 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> etapa da mistura BSCF + ligantes.

Feedstock	1 <sup>o</sup> Mistura T (°C)	2 <sup>o</sup> Mistura T (°C)
PS170°	190	170
PS160°	180	160
PS150°	170	150
PEBD	120	100
PS+PEBD10	170	150
PS+PEBD50	170	150
PS+PEG10	170	150
PS+PEG20	170	150
PS+PEG40	170	150

(1) t = 30'

(2) t = 150'

Procedimento: primeiramente os componentes do *feedstock* devem ser precisamente pesados e a câmara de mistura aquecida. A mistura pode iniciar quando a câmara (Fig. 5.4b) atingir a temperatura requerida. Quando os dados (temperatura e torque) começam a ser registrados o polímero é colocado na câmara de mistura para fundir. Após aproximadamente dois minutos o polímero já está completamente fundido e o pó recoberto é, então, colocado na câmara de mistura contendo o polímero fundido. Após 30 minutos o *feedstock* é cuidadosamente removido (evitando contaminações) da câmara de mistura, que deve ser limpa. Quando a câmara estiver apropriadamente limpa e aquecida o *feedstock* é colocado novamente na câmara para a segunda mistura. A mistura em duas etapas tem como objetivo reduzir a um valor mínimo a quantidade de partículas do pó não recobertas pelo ligante polimérico visto que na primeira mistura há a formação de alguns grumos que impedem uma boa homogeneidade do composto.

## 5.2. Extrusão

### 5.2.1. Reômetro Capilar (Extrusora)

Neste trabalho o reômetro capilar foi utilizado somente para fazer o processamento por extrusão da mistura (pó cerâmico + ligante orgânico), porém este equipamento pode também medir a viscosidade de um determinado material.

Antes de preencher o reômetro, as composições de *feedstock* previamente homogeneizadas (Fig. 5.5) foram colocadas em uma matriz cilíndrica (Fig.5.6a), após esta foi colocada num forno tipo mufla aquecido à temperatura de 150°C para o *feedstock* “amolecer” e então, poder ser conformado na prensa uniaxial, PW20, Paul Otto Weber, (Fig. 5.6b.). A finalidade desta prensagem foi obter um *feedstock* denso e com formato cilíndrico (Fig.5.7), possibilitando, assim, aumentar a quantidade de material dentro do reômetro capilar cuja capacidade é limitada.



Figura 5.5 – Fotografia do *feedstock* homogeneizado.



Figura 5.6 – Sistema de prensagem: matriz (a); prensa hidráulica uniaxial (b).



Figura 5.7 – Foto do *feedstock* denso em forma cilíndrica.

Procedimento: após a conformação do *feedstock* no formato cilíndrico este é colocado na cavidade da extrusora (Figura 5.8) (reômetro capilar, RH7 Flowmaster) que é posteriormente aquecida. O reômetro suporta uma gama de temperaturas que variam de -40 até 500°C e a força máxima que pode ser aplicada é de 40kN. O *feedstock* permanece nesta cavidade aquecida por 45 minutos, garantindo assim a homogeneização da viscosidade. Depois desta etapa a extrusão tem início e o pistão começa a descer. Quando o tubo alcança o comprimento de aproximadamente 10 cm, a extrusão é rapidamente interrompida e o tubo é manualmente cortado com auxílio de um estilete.





Figura 5.8 – Vista do Reômetro Capilar (RH7 Flowmaster).

Foram obtidos tubos com diâmetro externo de aproximadamente 10mm e espessura de parede em torno de 300  $\mu\text{m}$ . A temperatura de extrusão variou entre 140 e 190  $^{\circ}\text{C}$  e como na etapa de mistura a temperatura foi estabelecida em função do ligante usado na composição do *feedstock*.

Os corpos de prova foram extrudados através de uma matriz com 10mm de diâmetro externo e 9,4mm de diâmetro interno (Fig. 5.9). Portanto, tubos com espessura de parede de aproximadamente 300 $\mu\text{m}$  foram obtidos. A velocidade do pistão durante a execução do teste foi de 4mm/min.



Figura 5.9 – Vista da matriz utilizada para a conformação dos corpos de prova.

### 5.3. Remoção do Ligante Polimérico (*Debinding*)

#### 5.3.1. Remoção do Ligante por Tratamento Térmico

Antes da remoção térmica dos componentes orgânicos os tubos verdes foram cortados em pequenos pedaços de 30mm de comprimento com auxílio de uma micro-retífica marca Proxxon. Os tubos produzidos com composições contendo somente PS como ligante, pelo fato de serem muito frágeis, foram cortados com um fio de poliéster embebido em tolueno (o PS é solúvel em tolueno), para prevenir quebras. Para obter extremidades planas, os tubos foram lixados manualmente em papel de SiC número 500. Posteriormente, o diâmetro externo, a espessura de parede, o comprimento e a massa dos tubos verdes foi medida.

Após concluída a etapa de medida, os tubos verdes foram colocados num forno tipo mufla marca Pyrotech Brennofenbau, na posição vertical (Fig. 5.10) e a remoção térmica dos ligantes foi iniciada.

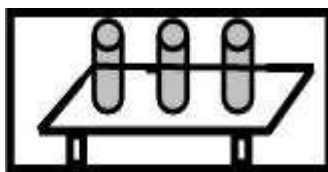


Figura 5.10 - Figura esquemática da distribuição dos tubos para o debinding.

A remoção dos componentes orgânicos consiste em uma série de rampas de aquecimento e tempos de patamar que foram escolhidos com base nos resultados prévios de análise termogravimétrica (TGA). O controle cuidadoso das taxas de aquecimento, tempos de patamar e atmosferas durante a remoção do polímero é necessário para evitar a formação de defeitos como empenamento, inchamento e trincas no corpo verde durante a operação de remoção dos componentes orgânicos.

A etapa de *debinding* tem como principal objetivo remover o polímero, entretanto, é necessário sinterizar os tubos após a etapa de remoção dos ligantes. Os programas de tratamento térmico usados para a remoção dos compostos poliméricos são mostrados na Figura 5.11 e na Tabela 5.4.

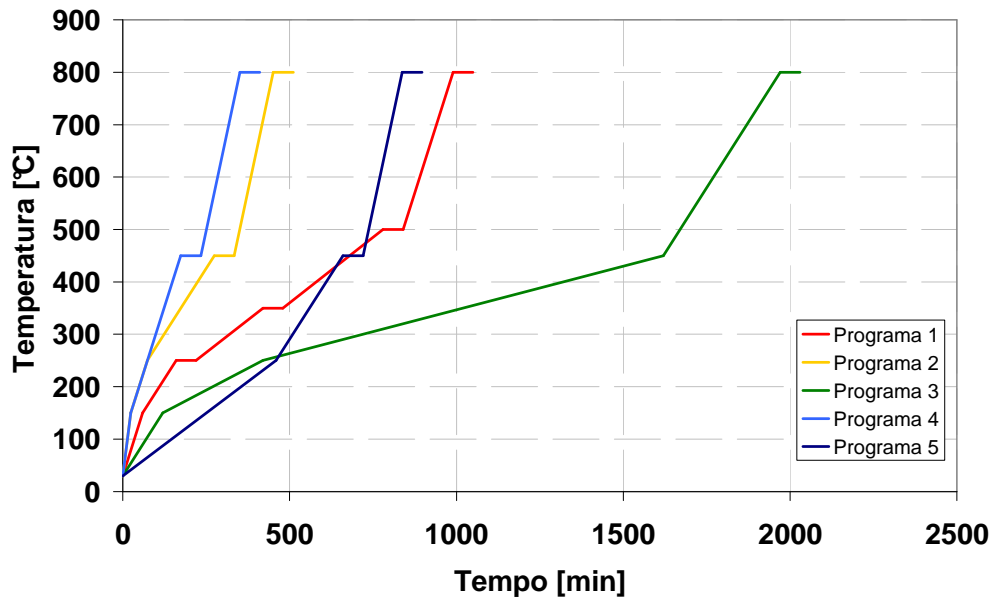


Figura 5.11 – Temperatura vs tempo em função do tipo de programa térmico.

Tabela 5.4 – Taxa de aquecimento, temperaturas e número de rampas e patamares em função do tipo de programa térmico.

<i>Programa</i>	<i>Rampa</i>	<i>Taxa de aquecimento (°C/h)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Patamar (h)</i>
1	1	120	150	0
	2	60	250	1
	3	30	350	1
	4	30	500	1
	5	120	800	1
2	1	300	150	0
	2	120	250	0
	3	60	450	1
	4	180	800	1
3	1	60	150	0
	2	20	250	0
	3	10	450	0
	4	60	800	1
4	1	300	150	0
	2	120	450	1
	3	180	800	1
5	1	30	250	0
	2	60	450	1
	3	180	800	1

### **5.3.2. Remoção dos componentes orgânicos por solvente**

Alguns tubos foram produzidos com *feedstock* que continham polietileno glicol na composição. Para estes tubos dois processos de remoção dos componentes orgânicos foram usados (remoção por solvente numa primeira etapa e tratamento térmico posteriormente).

Procedimento: após a extrusão, os tubos com PEG foram cortados em comprimento de 30 mm e tiveram as extremidades lixadas com papel SiC 500 para obter uma superfície plana como já descrito no capítulo 5.4.1. Posteriormente estes tubos foram pesados em uma balança analítica e colocados em um béquer com água destilada aquecida (60°C) por um período de 5 horas. Depois deste período o béquer com o tubo foi colocado em um equipamento de ultrassom por 5min para remover possíveis sujeiras aderidas na superfície do tubo. Terminado o banho no ultrassom os tubos foram secos em uma estufa aquecida a 70°C por 2h e então pesados novamente. Os tubos foram pesados antes e depois da imersão na água destilada para checar se a dissolução do PEG pela água foi eficiente. O objetivo da dissolução prévia do PEG em água foi promover a formação de poros no corpo do tubo o que teoricamente facilitaria a saída do ligante principal (não solúvel em água) na etapa subsequente de remoção dos componentes poliméricos por tratamento térmico.

## **5.4. Caracterização dos Tubos**

### **5.4.1. Inspeção Visual**

A inspeção visual dos tubos antes e após a remoção dos componentes orgânicos foi realizada para checar o alinhamento e a presença de possíveis defeitos externos.

### **5.4.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

A superfície dos tubos verdes e após a remoção dos componentes orgânicos foi analisada com MEV. Para preparar as amostras para o MEV pequenas porções dos tubos de diferentes composições de *feedstocks* foram cortados. As amostras foram fixadas no suporte com cola e o contato elétrico entre a amostra e o suporte foi feito com uma pasta de carbono. Posteriormente as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (Cressington Sputter Coater 108auto) e analisadas com diferentes magnificações no MEV Vega Tescan.

### 5.4.3. Perda de Massa

#### 5.4.3.1. Medida

A perda de massa dos tubos após a etapa de remoção dos componentes orgânicos foi calculada usando a Equação 5.8.

$$P_m = \frac{(M_A - M_B) * 100}{M_A} \quad \text{Eq. 5.8}$$

Onde  $P_m$  é a perda de massa,  $M_A$  é a massa antes da remoção polimérica e  $M_B$  é a massa após a remoção polimérica.

#### 5.4.3.2. Teórica

Os tubos foram produzidos com diferentes composições de ligante como mostrado na tabela 5.2. Cada composição de *feedstock* contém 132,69g de pó BSCF recoberto (131,69g de pó BSCF e 1,08g de ácido esteárico) mais uma quantidade volumétrica fixa de ligante, com isso o peso do ligante em cada composição variou em função da sua densidade. A perda de massa foi calculada usando a equação abaixo:

$$P_m = \frac{(M_{ac.est.} + M_l) * 100}{M_{po.recoberto} + M_l} \quad \text{Eq. 5.9}$$

Onde,

$M_{ac.est.}$  é a massa do ácido esteárico (1,08g),  $M_l$  é a massa do ligante ou da mistura de ligante,  $M_{po.recoberto}$  é a massa do pó recoberto (132.69g).

### 5.4.4. Propriedades Geométricas

#### 5.4.4.1. Microscópio Ótico

Para todas as composições de *feedstock* o diâmetro externo (superior, médio e inferior) e a espessura da parede dos tubos foram medidos antes e após a remoção dos polímeros. Objetivou-se obter dados referentes às variações geométricas decorrentes da retirada dos componentes orgânicos.

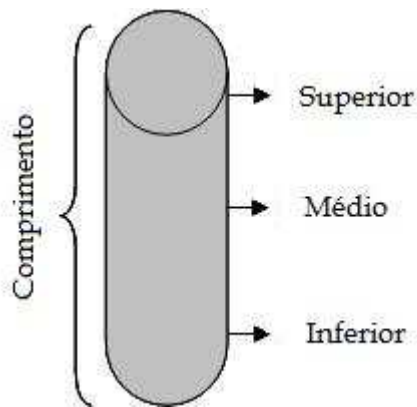


Figura 5.12– Tubo esquemático na posição vertical

As medidas foram feitas no microscópio ótico Leica Wild M32 que possui um sistema acoplado para medir distâncias (Fig. 5.13).

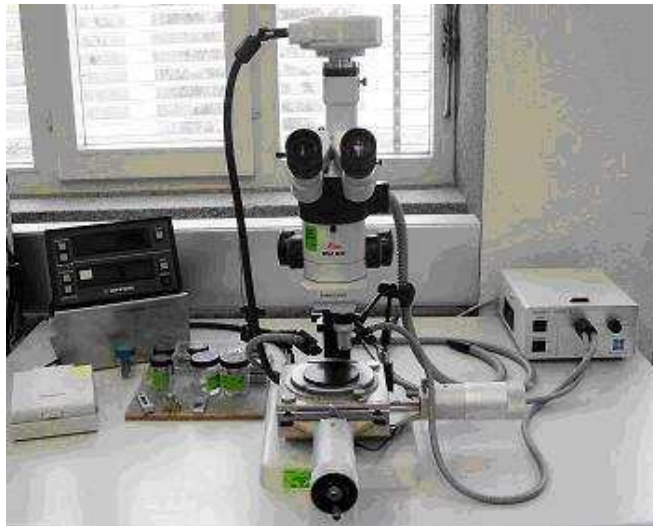


Figura 5.13 – Microscópio ótico Leica Wild M32.

Para calcular a retração linear do diâmetro externo e da espessura de parede foi usado a equação geral abaixo.

$$R = \frac{(M_A - M_B)}{M_A} * 100 \quad \text{Eq. 5.10}$$

Onde,

R é a retração linear,  $M_A$  e  $M_B$  são respectivamente as medidas antes e após a remoção dos componentes orgânicos.

Para ter uma boa média as medidas foram feitas 3 vezes em cada tubo e foram usados 3 tubos de cada composição.

#### **5.4.4.2. Micrometro de varredura a Laser**

Para fazer as medidas utilizando o equipamento a laser foi necessário apenas colocar os tubos na correta posição onde o laser pode atingir a amostra por um lado e então ser detectado no outro lado (detector), como esquematicamente mostrando na figura 4.8. Com este equipamento o diâmetro externo máximo e mínimo antes e depois da remoção do ligante foi medido, em outras palavras, foi possível analisar a cilíndricidade dos tubos.

A Varredura micrométrica a laser foi feita com 2 conjuntos de sensores cabeça que permitem simultaneamente medir o diâmetro exterior de um fio ou tubo nos eixos X e Y .

O LS-5000 é controlado através de um software instalado em um computador. O software baseado em Windows permite configurar o LS-5000 para a operação desejada e a medição pode apresentar resultados numéricos e gráficos em vários formatos.

#### **5.4.4.3. Paquímetro**

Para medir o comprimento dos tubos foi usado um paquímetro digital. Os cálculos da retração longitudinal foram realizados utilizando a equação geral 5.7, capítulo 5.6.4.1.

### **5.4.5. Densidade**

#### **5.4.5.1. Picnômetro a Hélio**

A densidade dos tubos foi medida, usando o mesmo procedimento utilizado na análise do pó (item 5.1.2).

#### **5.4.5.2. Teórica**

Para calcular a densidade teórica dos tubos foi usada a equação 5.1, capítulo 5.2.1.

## **5.5. Caracterização dos Componentes e Misturas**

### **5.5.1. Análise de Distribuição de Tamanho de Partícula e Área Superficial**

O tamanho e distribuição das partículas de um sistema em pó é um pré-requisito para a maioria das produções e processos operacionais. Tamanho e a distribuição das partículas têm um efeito significativo sobre a resistência mecânica, densidade e propriedades elétricas e térmicas do objeto acabado.

A análise da distribuição granulométrica usando difração a laser e área superficial usando adsorção de gás BET foi realizada para o pó BSCF antes e depois do recobrimento com ácido esteárico.

#### **5.5.1.1. Difração a laser**

Tolueno foi o sistema de vapor (solvente) utilizado para medição da distribuição do tamanho de partículas. Uma pequena quantidade de pó recoberto e não recoberto foi dissolvida em tolueno e homogeneizada com tratamento de 5 minutos no ultra-som. Cada solução de pó foi medida pelo menos 2 vezes. O equipamento utilizado foi o Beckman Coulter LS 230.

#### **5.5.1.2. BET**

Para obter a área superficial utilizando a técnica do BET primeiramente deve-se pesar a amostra. O porta amostra foi preenchido com a quantidade necessária de pó recoberto e não recoberto, neste caso, foi entre 6 e 8g. Como é necessário remover as impurezas adsorvidas como vapor, as amostras foram aquecidas até 55 °C (temperaturas maiores podem levar à fusão do ácido esteárico) durante pelo menos 12 horas e depois resfriadas até a temperatura ambiente. O processo de aquecimento e refrigeração foi feito no equipamento Beckman Coulter SA-PREP. Para aferir o peso real das amostras, após o resfriamento, elas foram pesadas novamente em uma balança analítica. Após esta preparação, os pesos das amostras secas foram registrados e elas foram transferidas para serem analisadas pelo instrumento Beckman Coulter SA 3100.

#### **5.5.2. Picnometria (Densidade) a Hélio**

A densidade do pó recoberto e não recoberto foi analisada utilizando picnômetro de hélio automático modelo Micromeritics - AccuPyc 1330. Para isso, os pós foram previamente secos à temperatura de 55 °C por 2 horas. Depois de secas as amostras foram colocadas dentro do porta-amostra e pesadas separadamente numa balança analítica. Após esta etapa, o porta-amostra foi encaixado no interior do equipamento e o teste foi iniciado. Os resultados das medidas foram impressos depois de aproximadamente 30 minutos.

#### **5.5.3. Análise Termogravimétrica**

Uma amostra do material de teste é colocada em um porta-amostra de alta alumina que é apoiado a partir de uma balança analítica localizada fora da câmara do forno. A balança é zerada e o porta-amostra é aquecido de acordo com um ciclo térmico pré-determinado. A



balança envia o sinal do peso para armazenamento no computador juntamente com a temperatura da amostra e o tempo decorrido. A curva de ATG plota o sinal de ATG, convertido para percentual de mudança de peso no eixo y contra a temperatura de referência do material no eixo x. Os testes foram realizados no equipamento Mettler Toledo TGA / TSO SDTA 851e.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro passo para o desenvolvimento das membranas tubulares foi o recobrimento do pó BSCF com ácido esteárico. O recobrimento visou prevenir a aglomeração e melhorar a distribuição granulométrica do pó, foi realizado previamente à etapa de mistura com componentes orgânicos.

A retração de polímeros parcialmente cristalinos é superior à dos polímeros amorfos e, conseqüentemente, o empenamento durante o resfriamento é mais crítico no primeiro caso (FRANK CLEMENS, 2007). Por este motivo optou-se por utilizar num primeiro momento o poliestireno que é um polímero amorfo. Durante a etapa de mistura (pó + ligante polimérico) o PS apresentou degradação fato que acarretou em problemas durante a etapa de *debinding*. Com o propósito de prevenir a degradação do PS foram realizadas novas misturas de PS com o pó cerâmico em temperaturas mais baixas, porém a diminuição da temperatura na etapa de mistura originou problemas na etapa de extrusão.

Pelo fato do PS não apresentar um resultado satisfatório após a etapa de *debinding* optou-se por uma blenda de polímeros.

Com o intuito de diminuir a temperatura de mistura e prevenir a degradação polimérica, optou-se por utilizar o polietileno que possui uma temperatura de amolecimento menor. Primeiramente, o PEBD foi testado sozinho, porém os tubos extrudados apresentaram deformação plástica durante o *debinding*. Posteriormente, foram testadas misturas de PS e PEBD, porém estas apresentaram problemas na etapa de extrusão. Sem sucesso até então partiu-se para uma mistura de poliestireno e polietileno glicol (PEG). A idéia de utilizar o PEG na composição do componente orgânico deve-se ao fato do PEG ser solúvel em água, podendo assim facilitar a etapa de remoção dos componentes orgânicos.

É relevante ressaltar que para todas as bateladas foi usada a mesma quantidade de pó recoberto (132,69g conforme cálculo mostrado no item 5.2.2) e a mesma quantidade de ligante em porcentagem volumétrica, mas como já comentado acima foram usados diferentes ligantes termoplásticos e misturas de ligantes.

## 6.1. Comparação entre o pó BSCF e o pó BSCF recoberto

A distribuição do tamanho de partículas para o pó BSCF e o pó BSCF recoberto é mostrado na Figura 6.1. A Tabela 6.2 mostra os valores de tamanho de grão, a partir do qual determinada fração do pó seja menor. Por exemplo, para D90, 90% do pó recoberto é menor que 4,65 $\mu\text{m}$ .

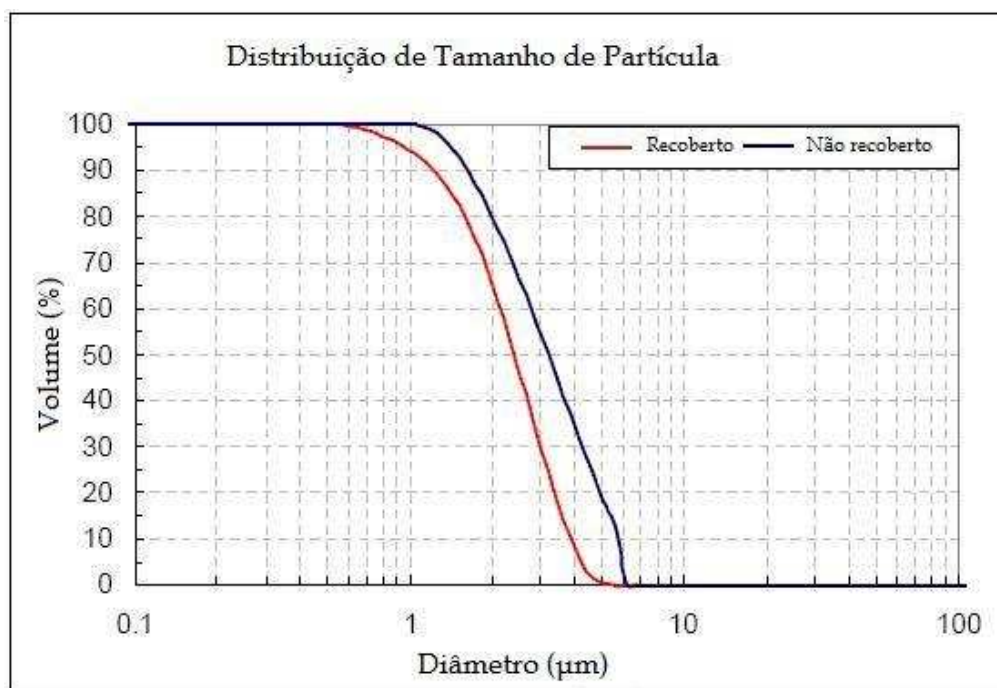


Figura 6.1 – Distribuição de tamanho de partícula acumulado, para o pó de BSCF recoberto e não recoberto.

A Figura 6.1 mostra que o pó BSCF recoberto tem uma distribuição de tamanho de partícula menor que o BSCF não recoberto. Esta diferença ocorre porque o pó recoberto está menos aglomerado, comprovando a eficiência do ácido esteárico como dispersante. Com base neste resultado, as formulações dos *feedstocks* foram feitas com o pó recoberto.

Tabela 6.1 - Distribuição de tamanho de partícula para o pó BSCF recoberto e não recoberto.

Pó BSCF	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )
Não recoberto	2,15	3,51	5,58
Recoberto	1,54	2,79	4,65

Nos termogramas da Figura 6.1 pode ser observado que o pó BSCF recoberto perde mais massa que o não recoberto. Esse comportamento era esperado visto que o pó BSCF

recoberto apresenta 0,87% de ácido esteárico em sua composição. A diferença da perda de massa entre o pó recoberto e não recoberto a 800°C foi de 0,84% e é referente à fração da perda de massa do ácido esteárico. Nota-se que a perda de massa do ácido esteárico começa a 125°C e termina em 265°C. Em aproximadamente em 325°C há uma oscilação nos termogramas tanto para o pó BSCF recoberto como para o não recoberto, esse comportamento provavelmente é decorrente de alguma reação (oxidação) que ocorre com o pó BSCF. Note que depois de 325°C ocorre uma perda gradual, possivelmente de algum aditivo. A perda total de massa a 800°C para o pó revestido e não revestido foi respectivamente 2,90 e 2,06% em peso.

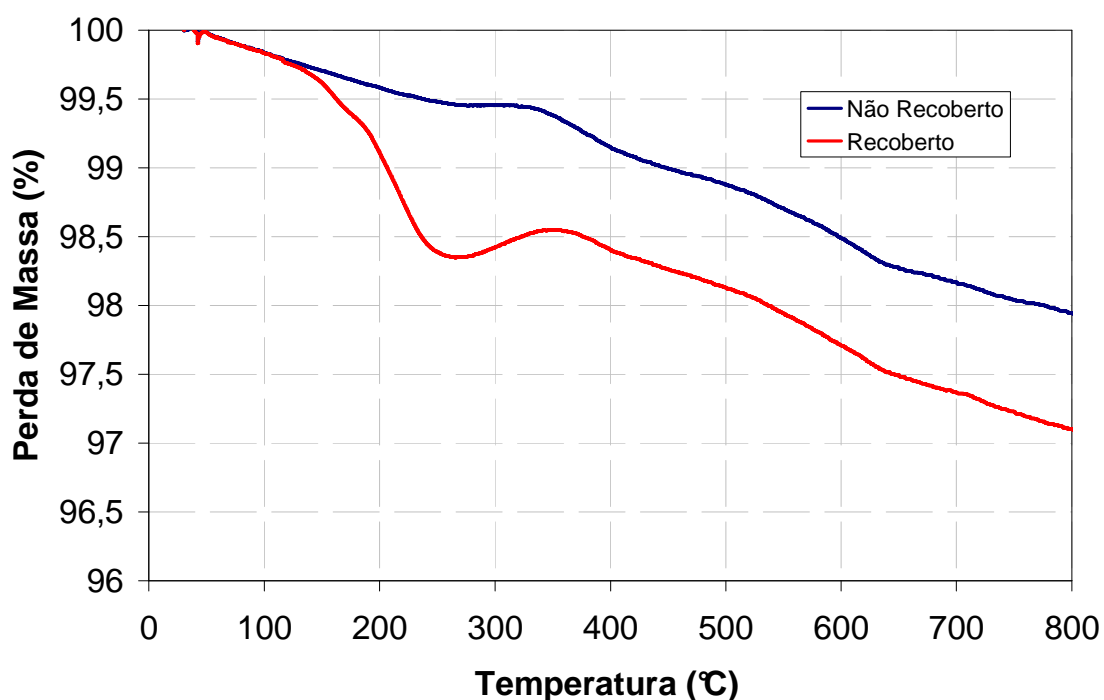


Figura 6.2 – Curva da perda de massa para o pó BSCF recoberto e não recoberto.

## 6.2. Avaliação da Viscosidade dos *Feedstock* PS e PEBD

Segundo Judson, Goodrich e Porter (1967), quando se coloca no gráfico a fração do torque pelo RPM (Torque/RPM) como uma função do RPM em escala logarítmica, para testes em diferentes temperaturas, podem ser obtidas indicações qualitativas da viscosidade de fusão e comportamento da viscosidade em função da temperatura. A divisão do torque pelo RPM seria proporcional à viscosidade, e a RPM comparativa à taxa de cisalhamento.

### 6.2.1. PS Feedstock

A Figura 6.3 mostra o Torque/RPM versus a RPM em escala logarítmica para o PS *feedstock* em diferentes temperaturas (160, 170, 180, e 190°C) e RPM (10 até 100 com incrementos de 10). Estas medidas foram feitas no equipamento de mistura e foi usada uma composição de PS *feedstock* previamente misturada por 30min a 190°C (primeira mistura) e mais 150min a 170°C (segunda mistura).

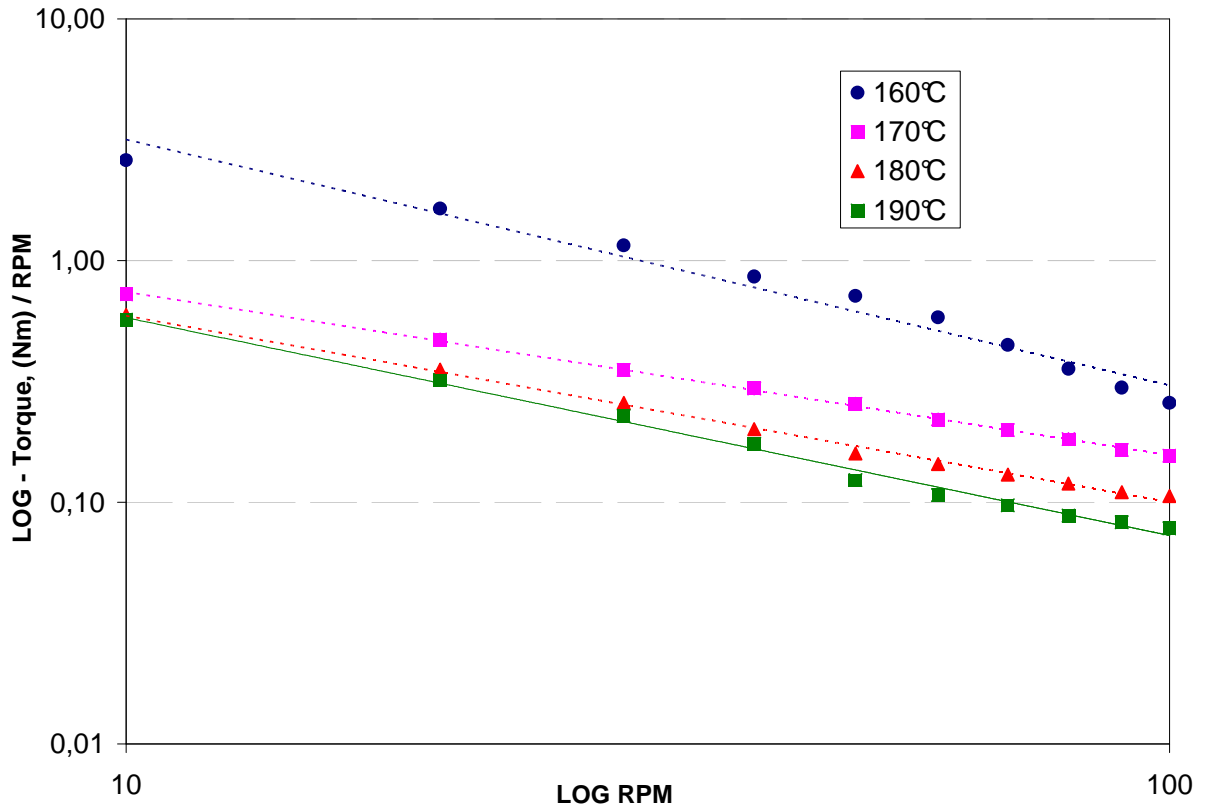


Figura 6.3– Comportamento da viscosidade (dada pela relação torque/RPM) para a composição de PS *feedstock*.

Pode-se notar que o PS *feedstock* tem um comportamento pseudo plástico. A viscosidade, representada neste gráfico pela fração do torque pela RPM, diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (RPM) e, como previsto, diminui com o aumento da temperatura.

### 6.2.2. PEBD Feedstock

A Figura 6.4 mostra o Torque/RPM versus a RPM em escala logarítmica para o PEBD *feedstock*. A amostra utilizada foi previamente misturada por 30 min a 120°C (primeira mistura) e 150min a 100°C (segunda mistura). O gráfico apresenta os resultados do torque em

diferentes temperaturas (100, 110, 120 e 130°C) em função do RPM (10 até 100 com incrementos de 10). Estas medidas foram feitas no próprio equipamento de mistura (Materiais e Métodos item 5.2.2).

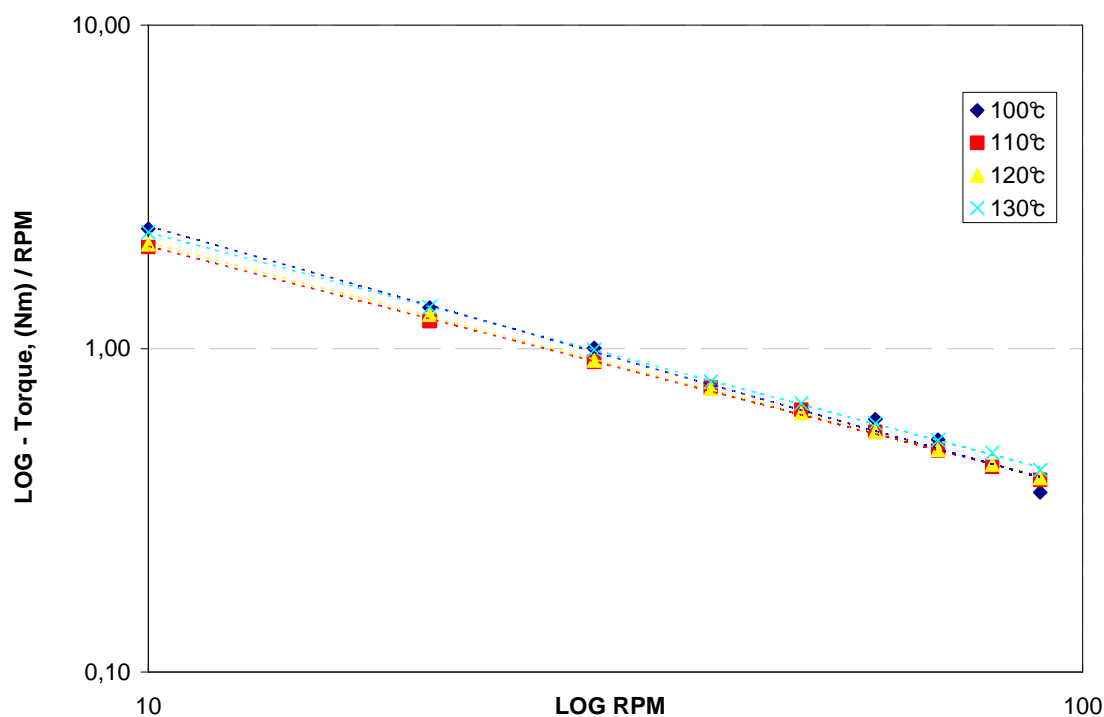


Figura 6.4 – Comportamento da viscosidade (dada pela relação torque/RPM) para a composição de PEBD *feedstock*.

Pode-se observar na Figura 6.4 que o comportamento da viscosidade a 100, 110, 120 e 130°C é muito semelhante. Além disso, o *feedstock* PEBD apresenta um comportamento pseudoplástico para todas as temperaturas ensaiadas.

### 6.3. Análise da Mistura (pó cerâmico + componentes orgânicos).

#### 6.3.1. Otimização do PS Feedstock

A reprodutibilidade em relação ao comportamento do torque na primeira e na segunda etapa de mistura (Materiais e Métodos item 5.2.2 Mistura Usando Diferentes Ligantes) para o PS *feedstock* é mostrada nas figuras 6.5 e 6.6, respectivamente.

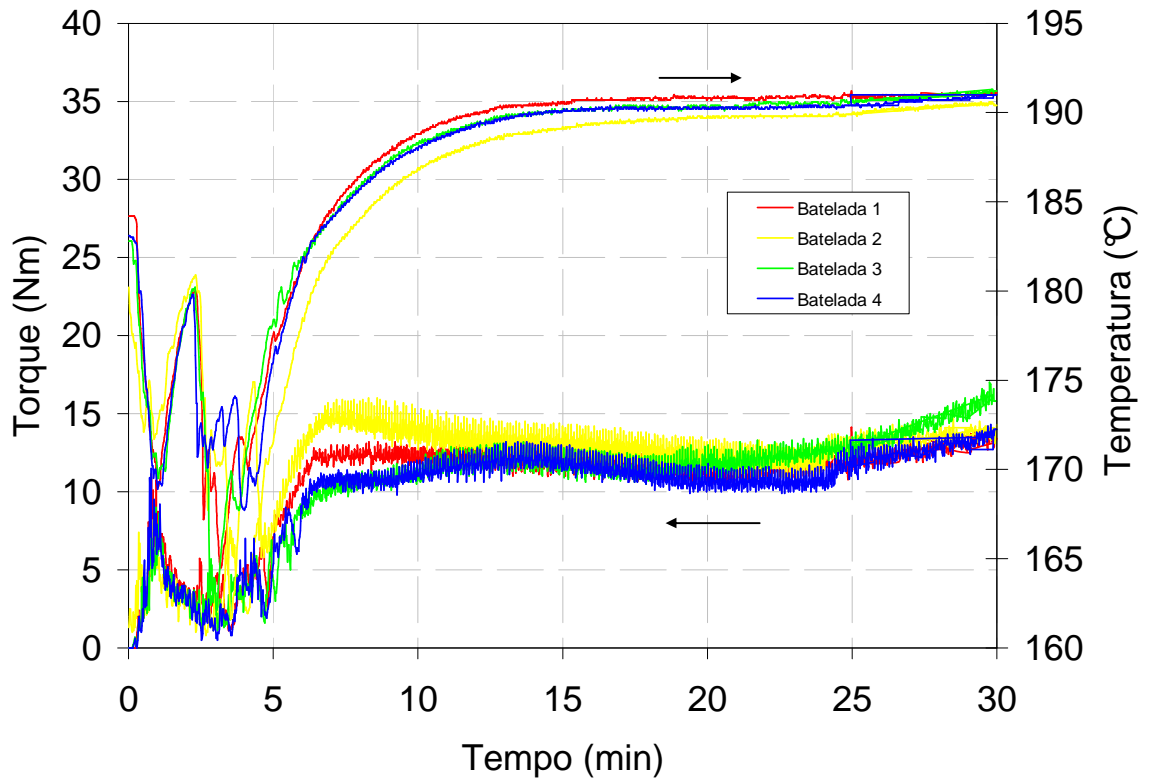


Figura 6.5 – Análise do torque na primeira etapa da mistura do pó BSCF recoberto com o poliestireno a 190°C e durante 30min.

Na primeira mistura o torque teve muita oscilação e apresentou o mesmo comportamento para as quatro bateladas. Essas flutuações do torque durante a primeira mistura ocorrem porque as partículas do pó cerâmico não estão bem misturadas com o ligante polimérico, ou seja, apenas com a primeira mistura não é possível alcançar uma mistura homogênea e os aglomerados do pó cerâmico ainda estão presentes na mistura.

Os aglomerados do pó cerâmico que não são quebrados durante a mistura com o ligante polimérico podem ficar retidos até a etapa de sinterização e se tornar origem de uma da fratura (RONG et al, 2004).

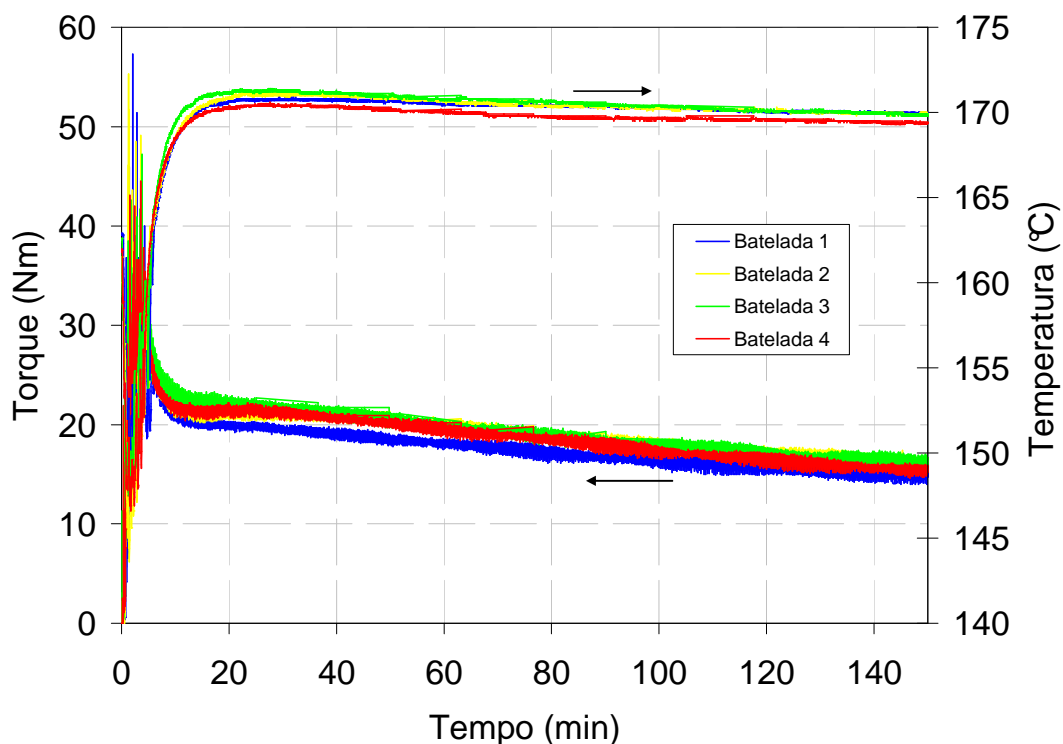


Figura 6.6 - Análise do torque na segunda etapa da mistura do pó BSCF recoberto com o poliestireno a 170°C e durante 150min.

Uma comparação da reprodutibilidade do PS *feedstock* na segunda mistura (Fig.6.6) indica que o torque apresenta o mesmo comportamento para as quatro bateladas. Além disso, o torque diminui com o tempo e após 150 minutos não atinge o equilíbrio. A diferença no valor do torque no tempo 20min e 150min foi de  $-5,6 \pm 0,5$  Nm.

A diminuição do torque com o tempo na segunda mistura provavelmente aconteceu porque a temperatura utilizada no teste estava muito alta. Com isso, o enredamento das cadeias poliméricas no *feedstock* começou a ser desfeito, causando diminuição da viscosidade e provavelmente degradação do polímero. Segundo Rong et al (2004), quanto menor for a variação do torque e viscosidade de mistura maior será a homogeneidade do *feedstock*.

A partir desses resultados, procurou-se analisar mais detalhadamente a estabilidade do torque, por meio do coeficiente angular da reta torque em função do tempo.



### 6.3.1.1. Análise do coeficiente angular da curva torque em função do tempo para o feedstock PS

Os últimos 40min (intervalo de tempo 110 à 150min) do gráfico torque em função do tempo (Figura 6.6) são mostrados na Tabela 6.2, a partir do cálculo do coeficiente angular da reta.

Tabela 6.2 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo para a segunda mistura do pó BSCF e poliestireno. Relativo aos últimos 40 min. da Fig. 6.6.

Bateladas	Coeficiente Angular da Reta
A	-57°
B	-61°
C	-61°
D	-62°

Os resultados mostrados na Tabela 6.2 indicam que mesmo após 150min o torque tende a diminuir. Para checar se a inclinação negativa foi em razão do polímero usado, somente poliestireno (sem o pó cerâmico) foi colocado no interior da câmara em diferentes temperaturas (170, 165 e 160°C). Os resultados destes testes são mostrados na Tabela 6.3

Tabela 6.3 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo para o polímero PS (sem pó cerâmico) em diferentes temperaturas de mistura.

Temperatura	Coeficiente Angular da Reta
170°C	-42°
165°C	-33°
160°C	-14°

Na Tabela 6.3 é possível observar que com a diminuição da temperatura a inclinação da reta tende a zero (equilíbrio do torque). Conforme exposto anteriormente, a inclinação negativa da linha do torque durante a segunda mistura do PS *feedstock* provavelmente ocorre porque o enredamento das cadeias poliméricas começa a ser desfeito (degradação polimérica), causando a diminuição da viscosidade. Face a isso, novas misturas do PS *Feedstock* foram realizadas em temperaturas mais baixas. Os resultados são mostrados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo para o PS *feedstock* em diferentes temperaturas (150,160 e 170°C) de mistura.

Feedstock	Coeficiente Angular da Reta
PS 170°	-60°
PS 160°	-35°
PS 150°	-2°

Na Tabela 6.4, PS 170° significa que o PS *feedstock* foi misturado a 170°C durante 150min, e assim sucessivamente. O melhor equilíbrio de torque foi obtido pelo PS 150° cujo valor foi de apenas -2 graus.

Portanto, a condição mais estável de torque é obtida com a diminuição de temperatura. Entretanto, essa redução de temperatura pode alterar outros parâmetros, os quais são analisados a seguir.

### 6.3.1.2. Avaliação do torque de mistura para o PS Feedstock

O valor do torque de mistura após 150min na segunda etapa de mistura para o PS *feedstock* em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 6.10.

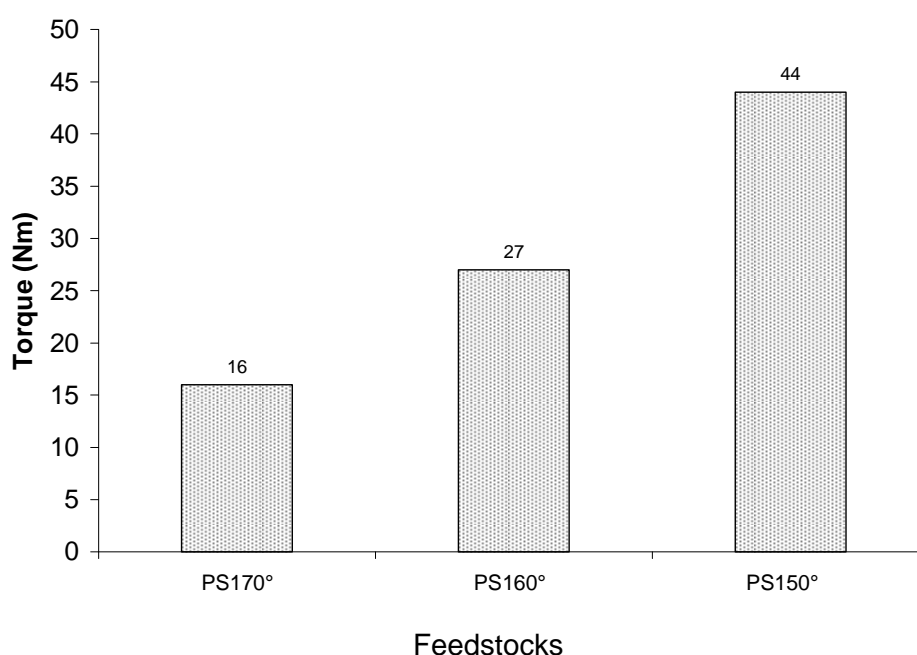


Figura 6.7 – Comparação do valor do torque em diferentes temperaturas de mistura para o PS *Feedstock*.

Na Figura 6.7 pode ser observado que o valor do torque aumenta com a diminuição da temperatura. O *feedstock* PS170° apresenta um valor de torque de 16Nm enquanto o *feedstock* que foi misturado a 150°C apresenta um valor de torque de 44Nm. O aumento do

torque com a diminuição da temperatura indica que a viscosidade do *feedstock* está aumentando. Após a análise do torque os *feedstocks* foram extrudados como mostrado no item 5.3.1. A força necessária para fazer a extrusão dos PS *feedstocks* em duas temperaturas diferentes é mostrada na figura 6.8.

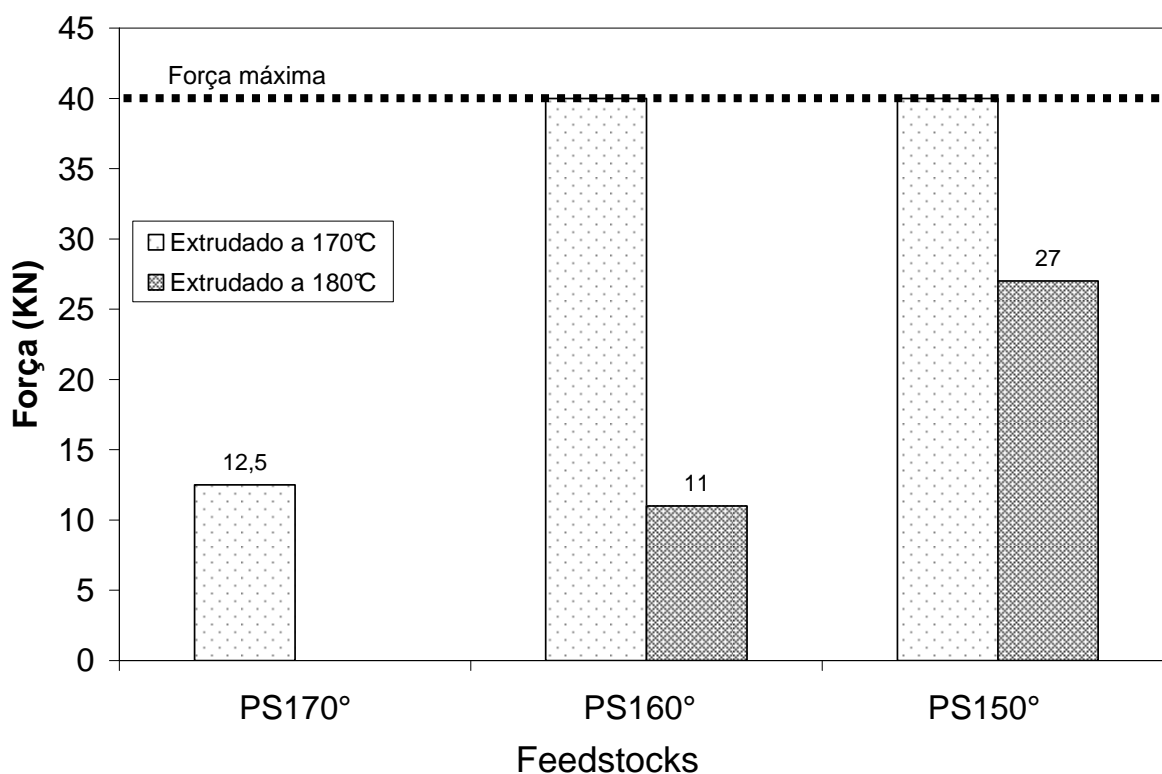


Figura 6.8 – Força requerida pelo pistão para fazer a extrusão dos PS *feedstocks* nas temperaturas de 170 e 180°C.

A Figura 6.8 mostra que a 170°C somente o *feedstock* PS170° foi extrudado, pois para os outros *feedstocks* a força necessária para mover o pistão ultrapassou os 40kN que é a força máxima fornecida pelo equipamento de extrusão. Para diminuir a força de extrusão os *feedstocks* PS160° e PS150° foram extrudados a 180°C. A análise do gráfico indica que a força diminui com o aumento da temperatura de extrusão.

Fazendo uma comparação entre as figuras 6.7 e 6.8 pode-se concluir que os *feedstocks* com alto valor de torque durante a etapa de mistura também apresentam um valor alto da força necessária à extrusão. Um valor de torque mais elevado significa uma maior viscosidade da mistura e, conseqüentemente, uma força maior é necessária para a extrusão.

Portanto, o sistema que apresentou melhor estabilidade (PS150°) alcançou maior torque de mistura e precisa de maiores temperaturas para extrusão. Assim, optou-se por uma caracterização dos tubos extrudados.

### **6.3.1.3. Avaliação da qualidade dos tubos extrudados com PS feedstock**

Os melhores tubos verdes considerando-se cilindricidade, alinhamento e ausência de defeitos superficiais foram produzidos com o *feedstock* PS170°. Porém, após vários programas de *debinding* (etapa da retirada dos componentes orgânicos) estes tubos apresentaram deformação plástica (ver Tabela 6.10, item 6.5.2 - *Debinding* Térmico). Os tubos fabricados com os *feedstocks* PS160° e PS150° mostraram grande deformação durante a extrusão. Portanto, devido ao grande empenamento não foi possível caracterizar estes tubos.

Como os resultados com PS não foram satisfatórios, pois o objetivo era obter tubos sem empenamento e sem deformação plástica após a etapa do *debinding*, novas composições de *feedstock* foram feitas, utilizando-se o PEBD e o PEG. As novas composições de *feedstock* foram: PEBD, PS+PEBD10, PS+PEBD50, PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40. Estas composições de *feedstock* foram previamente explicadas na Tabela 5.2.

Feedstocks não homogêneos podem produzir defeitos na etapa de conformação, resultando em rachaduras e empenamento durante o *debinding* e sinterização, comprometendo desta forma, as propriedades mecânicas e físicas do componente final (M. KHAKBIZ, A. SIMCHI, 2005). No entanto, um bom equilíbrio de torque não significa que as composições de *feedstock* terão um excelente comportamento durante a extrusão e na etapa de *debinding*. Equilíbrio no torque significa que a mistura entre o pó cerâmico e os componentes poliméricos foi eficiente e, especificadamente, segundo Reed (1995): não há degradação do ligante, pois o torque não diminui em relação ao tempo; não há endurecimento do mesmo, pois não ocorre o aumento do torque em relação ao tempo; e o torque não é alto (o que significa que a relação pó/ligante é adequada), pois está compatível com o equipamento de medida.

### **6.3.2. Otimização do PEBD Feedstock**

As figuras 6.9 e 6.10 mostram o comportamento do torque para a primeira e segunda mistura do *feedstock* PEBD.

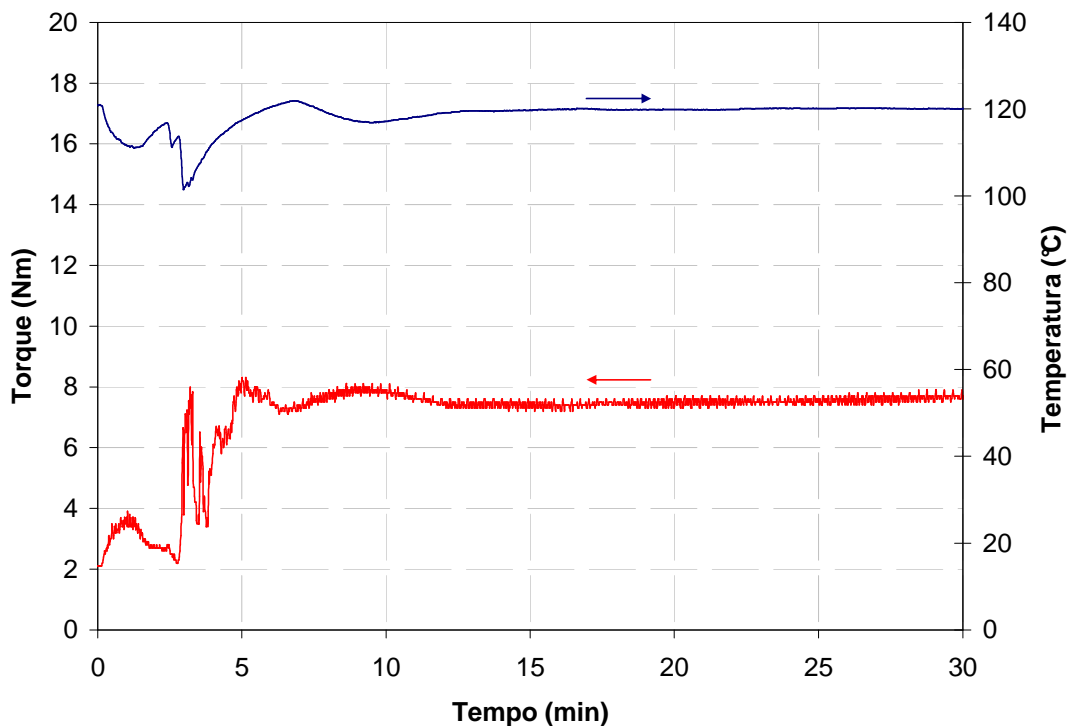


Figura 6.9 - Análise do torque para a primeira mistura do pó BSCF recoberto com o ligante PEBD a 120°C e durante 30 minutos.

Na Figura 6.9 nota-se que para a primeira mistura o torque atinge o equilíbrio após 12min e continua com o mesmo valor (7,5Nm) até o final desta mistura. Entretanto, visualmente observa-se que ainda há alguns aglomerados de pó cerâmico na mistura.

A Figura 6.10 mostra que para a segunda mistura o torque somente atinge o equilíbrio após 120min e permanece com este valor (27Nm) até fim desta mistura (150min). A inclinação angular para os últimos 40min desta reta (torque vs tempo) foi de  $-7,2^\circ$  o que indica uma boa mistura entre o ligante polimérico e o pó cerâmico.

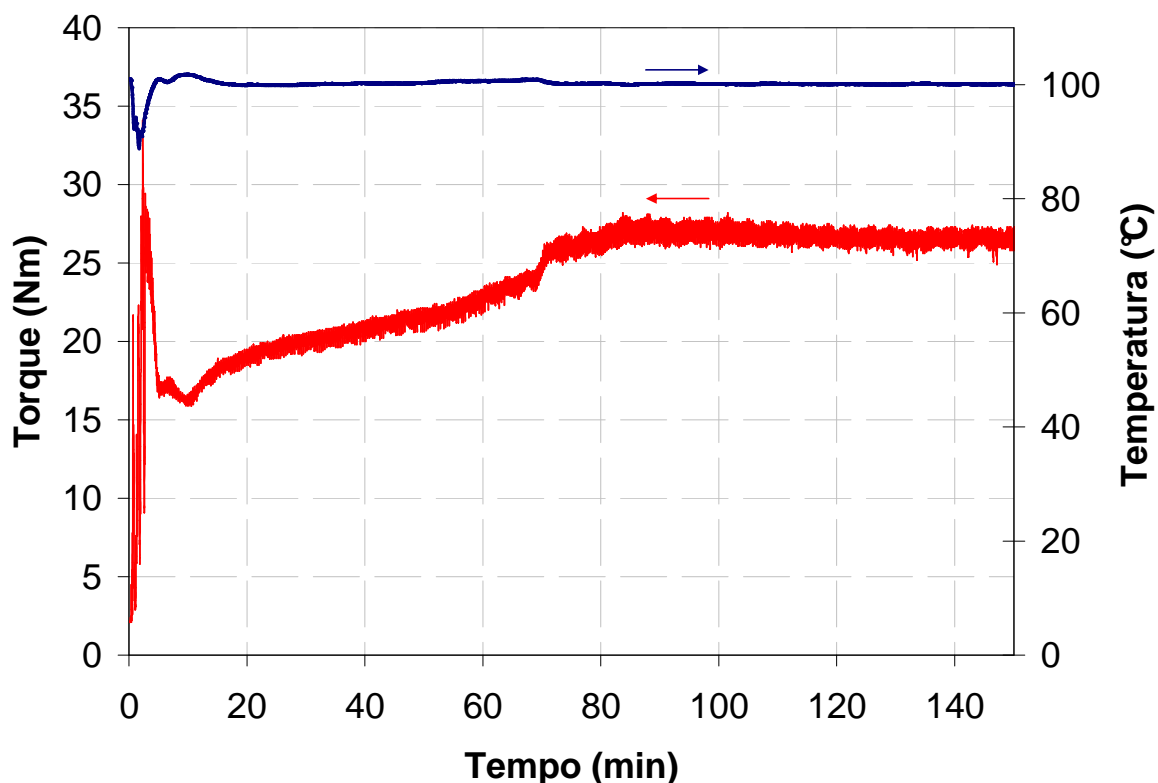


Figura 6.10 - Análise do torque para a segunda mistura do pó BSCF recoberto com o ligante PEBD a 100°C e durante 150 minutos.

Os tubos fabricados com PEBD100° também apresentaram deformação plástica na etapa do *debinding*, como no estudo do PS, mas, neste caso, a cristalinidade parcial do PEBD corroborou para a deformação dos tubos. A retração dos polímeros parcialmente cristalinos como o PEBD é superior à do amorfo (F. Clemens, 2007), retração esta, provavelmente oriunda também da baixa viscosidade durante a termólise do PEBD, sendo por esta razão, mais difícil, obter tubos sem empenamento utilizando polímeros parcialmente cristalinos.

De acordo com a discussão anterior, da dificuldade de se utilizar somente um tipo de ligante, procurou-se analisar misturas de ligantes.

### 6.3.3. Otimização da mistura de Ligantes

Para os testes de misturas de ligantes, optou-se primeiramente pela caracterização do torque em função do tempo (itens 6.3.3.1-6.3.3.2), depois pela comparação das misturas por meio do cálculo do coeficiente angular da reta (item 6.3.3.3). Finaliza-se com o estudo detalhado da extrusão (item 4.4)

### 6.3.3.1. Poliestireno e Polietileno

As Figuras 6.11 e 6.12 mostram o comportamento do torque para a primeira e segunda mistura, respectivamente, quando são usados dois ligantes (PS e PEBD) na composição do *feedstock*. Foram produzidos dois *feedstocks* com diferentes proporções de PS e PEBD (PS+PEBD10 e PS+PEBD50) cuja nomenclatura foi previamente explicada na Tabela 5.2.

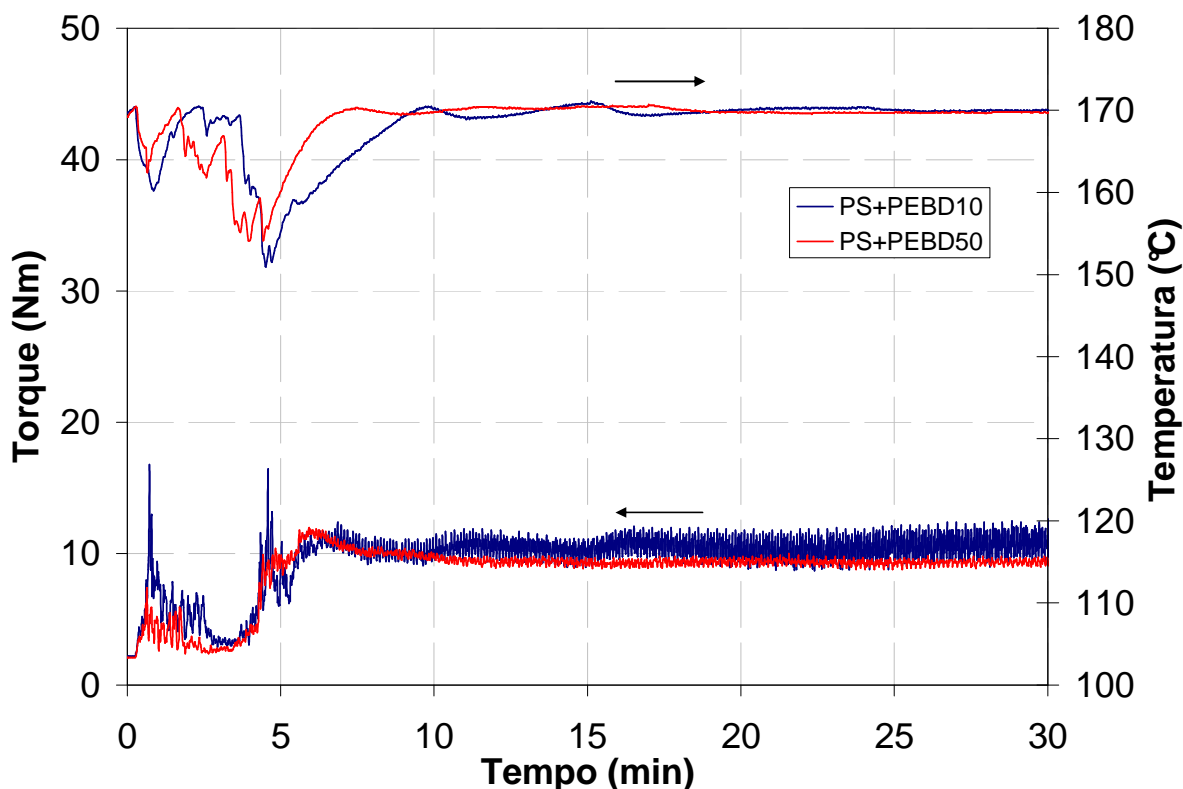


Figura 6.11 – Análise do torque para a primeira mistura das composições (PS+PEBD10 e PS+PEBD50) a 170°C e durante 30 minutos.

A primeira mistura foi a 170°C durante 30min, e a segunda foi a 150°C durante 150min. É possível observar que em ambas as misturas, primeira (Fig. 6.11) e segunda (Fig. 6.12), o torque para o *feedstock* PS+PEBD50 apresenta-se mais estável, com uma menor flutuação com o tempo.

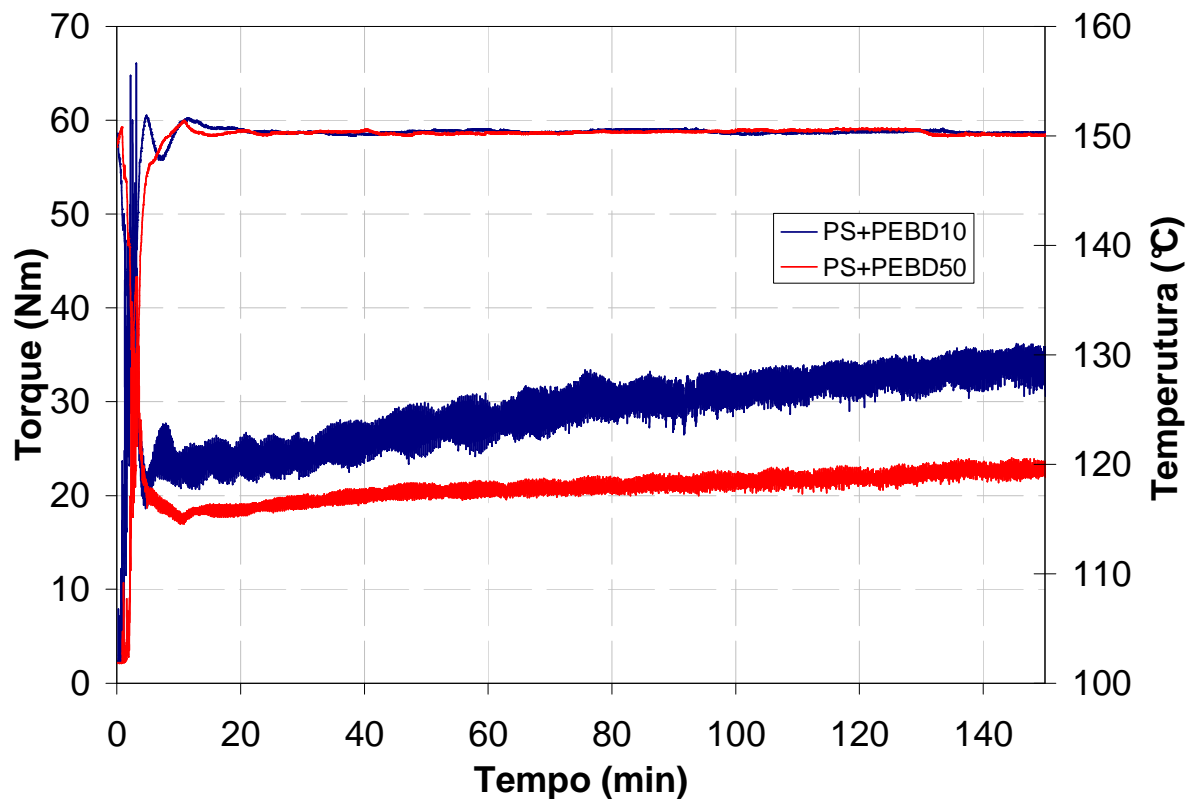


Figura 6.12 - Análise do torque para a segunda mistura das composições (PS+PEBD10 e PS+PEBD50) a 150°C e durante 150 minutos.

Após 150min na segunda etapa de mistura o torque para o PS+PEBD10 e para o PS+PEBD50 *feedstock* foi 34 e 22Nm, respectivamente. O torque do PS+PEBD10 foi superior ao PS+PEBD50 porque este apresenta maior proporção de PEBD. Como é sabido, o PEBD tem uma viscosidade menor em relação ao PS em 150°C. Além disso, a menor oscilação do torque para o *feedstock* PS+PEBD50 indica uma maior homogeneidade de mistura.

### 6.3.3.2. Poliestireno e Polietileno Glicol

As Figuras 6.13 e 6.14 mostram o comportamento do torque para a primeira e segunda mistura, respectivamente, quando são usadas três composições diferentes de *feedstocks* (PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40).



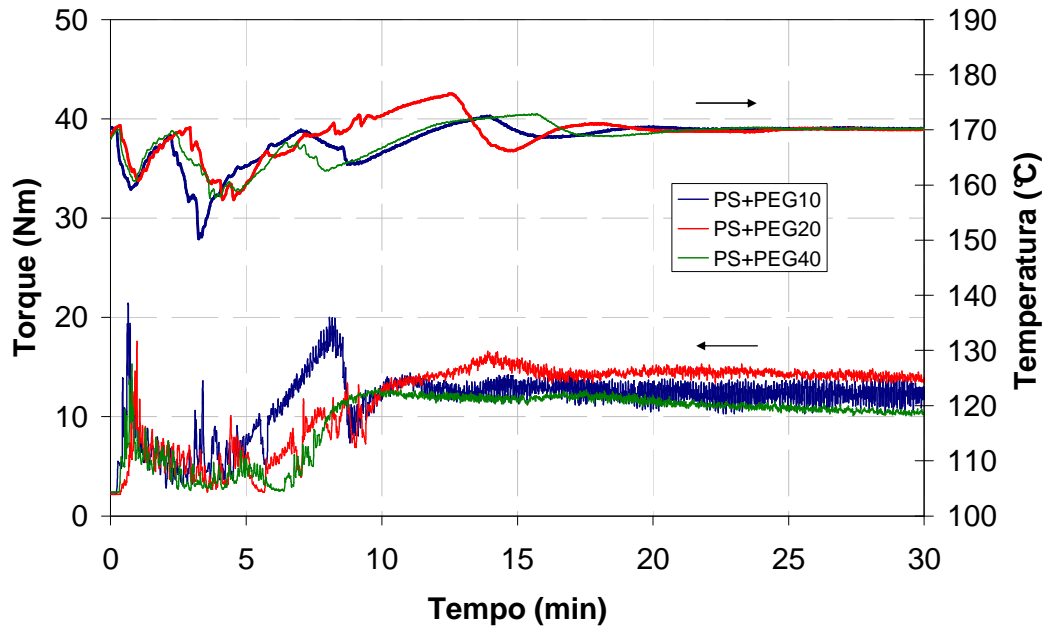


Figura 6.13 - Análise do torque para a primeira mistura das composições (PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40) a 170°C e durante 30 minutos.

A primeira mistura foi realizada a 170°C durante 30min e a segunda foi feita a 150°C durante 150min. Na primeira mistura o comportamento do torque é similar para as três composições de *feedstock*, como pode ser visto na Figura 6.13

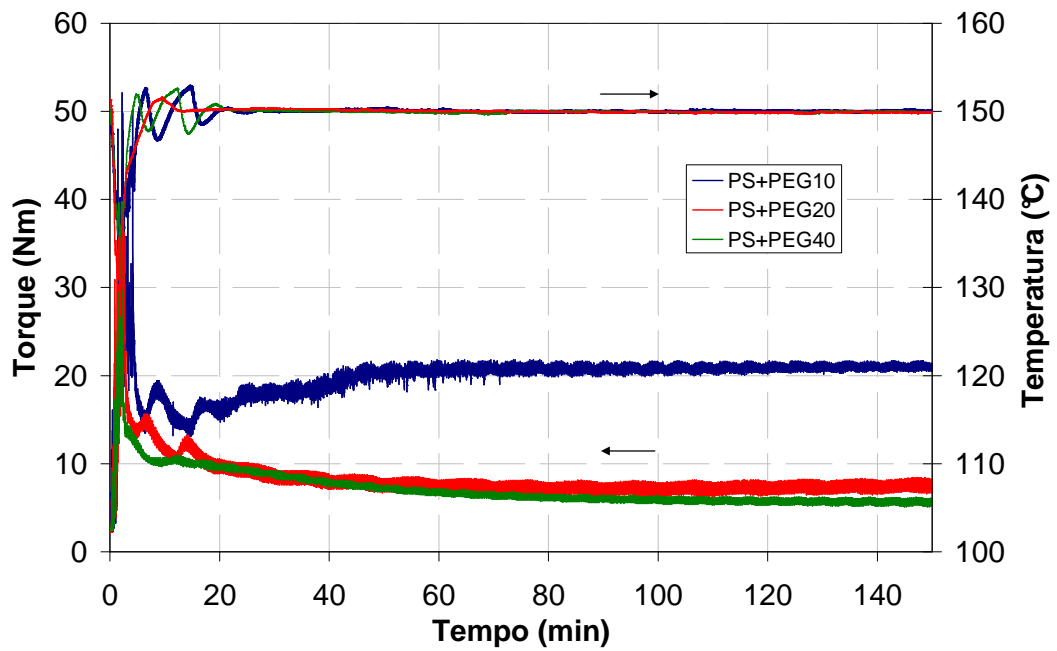


Figura 6.14 - Análise do torque para a segunda mistura das composições (PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40) a 150°C e durante 150 minutos.

Na segunda mistura (Fig.6.14), a qual foi realizada em uma temperatura mais baixa (150°C), existe uma grande diferença entre os valores do torque. O valor do torque no equilíbrio para o PS+PEG10 foi muito superior (20,5Nm) quando comparado com o valor do torque dos *feedstocks* PS+PEG20 e PS+PEG40 que apresentaram valores próximos a 7 Nm. Esta diferença ocorre porque o torque diminui com o aumento da quantidade de PEG na composição (Figura 6.15).

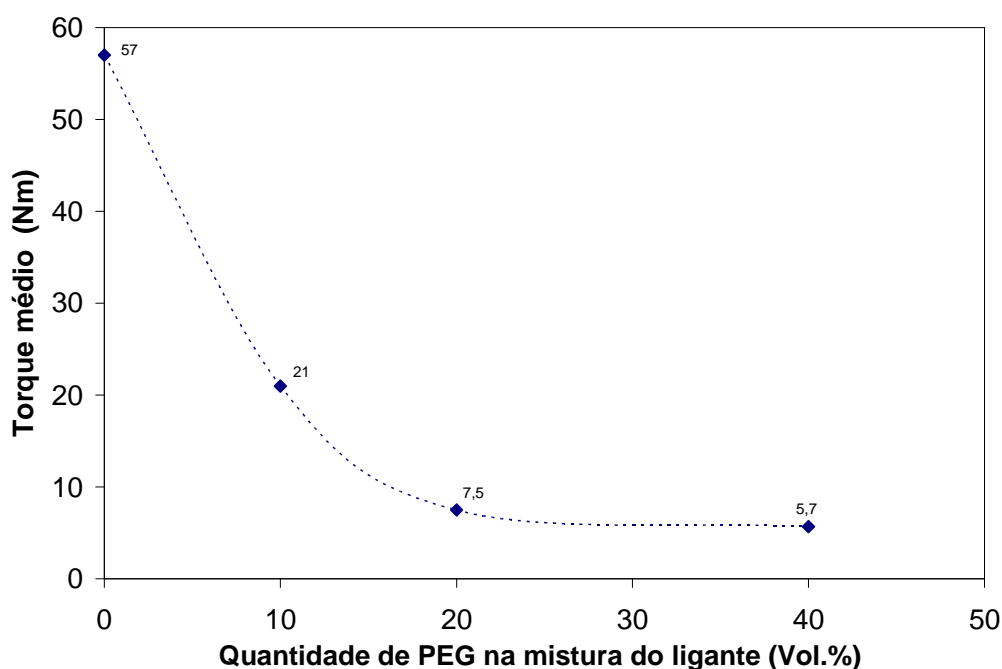


Figura 6.15 – Valor do torque de equilíbrio versus a quantidade de PEG em mistura com PS.

Para plotar o gráfico acima foi utilizado os dados da Figura 6.14. Os valores do torque (média dos últimos 20min), quando utilizado 0, 10, 20 e 40% em volume do ligante PEG na composição do *feedstock*, são, respectivamente, 57; 21; 7,5; e 5,7 Nm. Nota-se que o torque diminui com o aumento da quantidade de PEG e que os valores do torque têm uma tendência a se estabilizar com o aumento do PEG no *feedstock*.

### 6.3.3.3. Comparação dos *feedstocks* contendo mistura de ligantes

Na Tabela 6.5 é comparado a inclinação da reta torque vs tempo (últimos 40 min) da segunda mistura para as diferentes composições de *feedstock* contendo mistura de ligantes. A segunda etapa de mistura foi realizada a 150°C e durante 150 minutos, para todas as composições mostradas na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Coeficiente angular da reta do torque em função do tempo. Relativo aos últimos 40min da segunda mistura dos *feedstocks*.

Feedstock	Coeficiente Angular da Reta
PS+PEBD10	52°
PS+PEBD50	28°
PS+PEG10	7°
PS+PEG20	7°
PS+PEG40	5°

Os *feedstocks* PS+PEBD10 e PS+PEBD50 não alcançaram um equilíbrio de torque mesmo após 150min de mistura. A inclinação angular para as composições com o ligante PEG estão próximos a zero, indicando uma boa eficiência na etapa de mistura, ou seja, o pó cerâmico está bem distribuído no ligante polimérico. Entretanto, como mencionado anteriormente (item. 6.3.1.3) um bom equilíbrio de torque não garante que as composições de *feedstock* terão um excelente comportamento durante a extrusão e na etapa de *debinding*, mas significa que o ligante propicia valor adequado de torque e estabilidade do mesmo, em relação ao tempo de teste.

Além dos parâmetros de temperatura e tempo utilizados na etapa de mistura (previamente apresentados na Tabela 5.3) a Tabela 6.6 apresenta também o valor do torque no final da segunda mistura para todas as composições de *feedstock*.

Tabela 6.6 – Torque apresentado pelas diferentes composições de *feedstock* ao final da segunda mistura.

Feedstock	1º Mistura		2º Mistura		Torque (KN)	Desv.Pad.
	T (°C)	Tempo (min)	T (°C)	Tempo(min)		
PS170°	190	30	170	150	16,4	0,4
PS160°	180	30	160	150	27,4	0,5
PS150°	170	30	150	150	44,6	0,6
PEBD	120	30	100	150	26,7	0,4
PS+PEBD10	170	30	150	150	33,7	1,3
PS+PEBD50	170	30	150	150	23	0,5
PS+PEG10	170	30	150	150	21	0,3
PS+PEG20	170	30	150	150	7,5	0,5
PS+PEG40	170	30	150	150	5,7	0,3

## 6.4. Extrusão dos Tubos

A Tabela 6.7 mostra a temperatura de extrusão e a força resultante para cada *feedstock*. A mesma matriz (Fig.5.9) e a mesma velocidade (4mm/s) foram usadas para todas as composições de *feedstock*.

Tabela 6.7 – Temperatura de extrusão e força resultante para diferentes composições de *feedstock*.

Feedstock	Temperatura (°C)	Força (KN)
PS170°	170	12,5
PS160°	180	11
PS150°	180	27
PEBD	110	13
PS+PEBD10	170	11
PS+PEBD50	150	12
PS+PEG10	155	22
PS+PEG20	145	21
PS+PEG40	135	26

Como explicado no item 6.3.1.2 os *feedstocks* PS160° e PS150° não foram caracterizados porque durante a extrusão esses tubos apresentaram grande deformação (empenamento). Este empenamento possivelmente está associado ao alto valor de torque apresentado por estes *feedstocks* durante a etapa de mistura. O torque elevado indica alta viscosidade e conseqüentemente uma maior tensão do feedstok.

Nesta etapa do processo o ajuste da temperatura de extrusão foi feito por tentativa e erro. Inicialmente, testava-se uma temperatura mais elevada e em função da força necessária para a extrusão e grau de deformação do tubo, ajustava-se a temperatura. Algumas formulações não apresentaram bons resultados de extrusão, mesmo variando-se a temperatura.

## 6.4.1. Caracterização dos Tubos Verdes

### 6.4.1.1. Feedstock PS170°

A Figura 6.16 mostra o aspecto visual dos tubos produzidos com PS170°. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes *aspectos gerais*:

- Bom alinhamento
- Boa cilindricidade
- Frágeis (difícil manuseio)

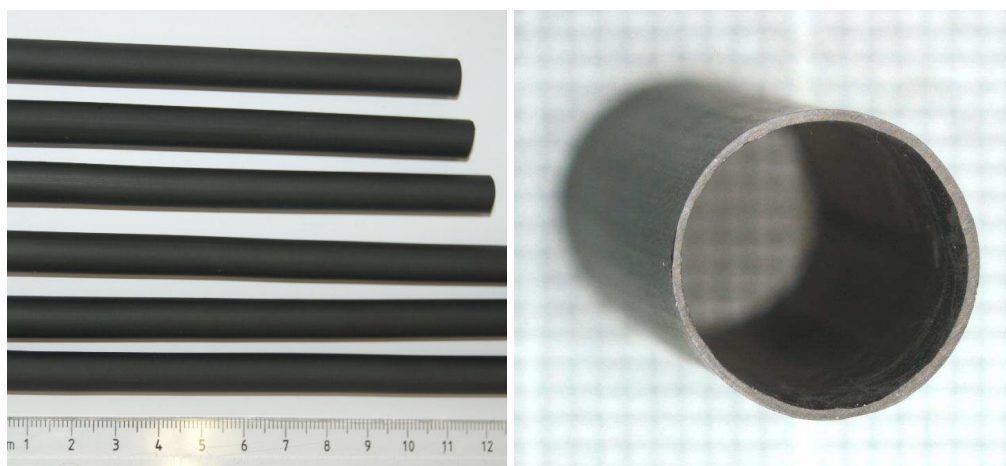


Figura 6.16 – Tubos verdes produzidos com PS170° e extrudados a 170°C.

### 6.4.1.2. Feedstock PEBD

A Figura 6.17 mostra a aparência dos tubos produzidos com PEBD. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes *aspectos gerais*:

- Bom alinhamento
- Moderadamente Flexíveis
- Fácil manuseio
- Cilindricidade moderada

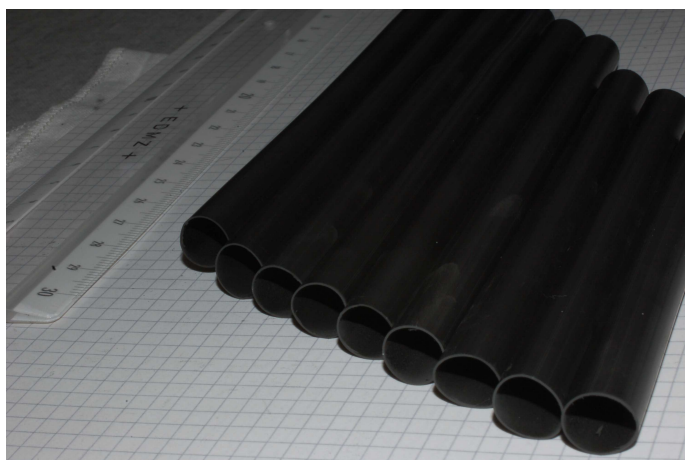


Figura 6.17 – Tubos verdes produzidos com o *feedstock* PEBD e extrudados a 110°C.

#### 6.4.1.3. Feedstock PS+PEBD10

A Figura 6.18 mostra os tubos produzidos com *feedstock* PS+PEBD10. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes *aspectos gerais*:

- Bom alinhamento
- Moderadamente Flexíveis
- Fácil manuseio
- Boa Cilindricidade
- Superfície ondulada (provavelmente este defeito ocorreu porque a viscosidade não estava uniforme durante a etapa de extrusão).

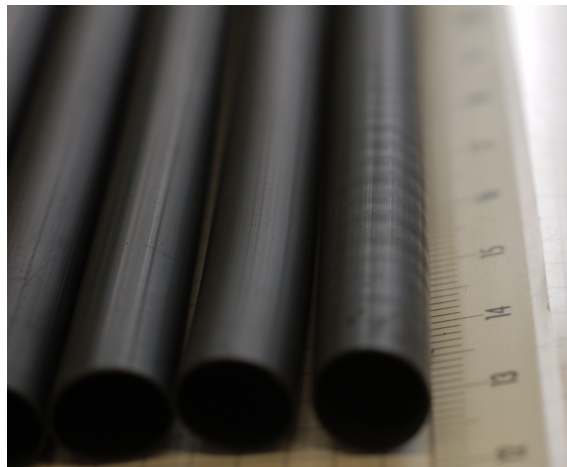


Figura 6.18 – Tubos verdes produzidos com o *feedstock* PS+PEBD10 e extrudados a 170°C.

#### 6.4.1.4. Feedstock PS+PEBD50

A Figura 6.19 mostra a aparência dos tubos verdes produzidos com *feedstock* PS+PEBD50. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes *aspectos gerais*:

- Não apresentaram um bom alinhamento
- Moderadamente Flexíveis
- Não apresentam boa Cilindricidade
- Fácil manuseio



Figura 6.19 – Tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEBD50 e extrudados a 150°C.

#### 6.4.1.5. Feedstock PS+PEG10

A Figura 6.20 apresenta o aspecto visual dos tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEG10. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes *aspectos gerais*:

- Bom alinhamento
- Moderadamente Flexíveis
- Cilindricidade Moderada
- Fácil manuseio

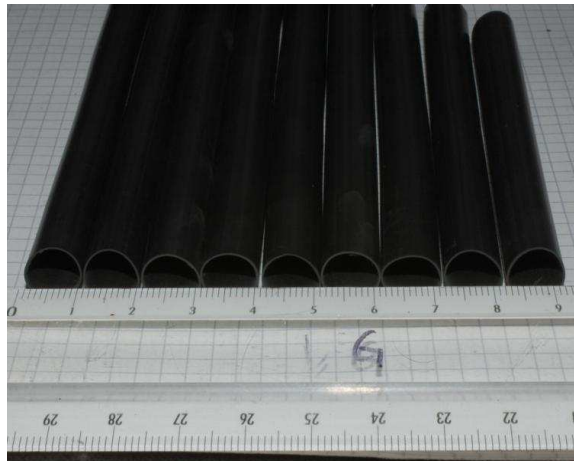


Figura 6.20 – Tubos preparados com *feedstock* PS+PEG10 e extrudados a 155°C.

#### 6.4.1.6. Feedstock PS+PEG20

A Figura 6.21 mostra a aparência dos tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEG20. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes *aspectos gerais*:

- Bom alinhamento
- Moderadamente Flexíveis
- Boa Cilindricidade
- Fácil manuseio



Figura 6.21 – Tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEG20 e extrudados a 145°C

#### 6.4.1.7. Feedstock PS+PEG40

A Figura 6.22 mostra a aparência dos tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEG40. Nesta condição, os tubos apresentaram os seguintes aspectos gerais:

- Tubos totalmente deformados
- Moderadamente Flexíveis
- Péssima cilíndricidade



Figura 6.22 – Tubos preparados com o *feedstock* PS+PEG40 e extrudados a 135°C.

#### 6.4.2. Densidade dos Tubos Verdes

A densidade teórica (calculada segundo a equação 5.1) e a densidade medida com Picnômetro a Hélio para os tubos fabricados com diferentes composições de *feedstock* são mostradas na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 - Densidade (teórica e medida) dos tubos verdes produzidos com diferentes composições de *feedstock*.

Feedstocks	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Medida (g/cm <sup>3</sup> )
PS	3,22	3,34 ± 0,01
PEBD	3,16	3,27 ± 0,01
PS+PEBD10	3,21	3,34 ± 0,04
PS+PEBD50	3,19	3,29 ± 0,02
PS+PEG10	3,23	3,38 ± 0,01
PS+PEG20	3,23	3,38 ± 0,01
PS+PEG20	3,25	3,40 ± 0,03

Analisando os dados da Tabela 6.8 nota-se que os valores da densidade teórica e medida para cada composição de *feedstock* são coerentes. Como esperado (em função das densidades dos ligantes), o *feedstock* PEBD tem a menor densidade e o *feedstock* PS+PEG40 tem a maior densidade. Além disso, o fato das densidades teóricas serem próximas das medidas garante que não houve perdas significativas de ligantes poliméricos na etapa de mistura e extrusão.



### 6.4.3. Diâmetro Externo dos Tubos Antes do Debinding

A Figura 6.23 mostra a diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo dos tubos verdes (para a mesma seção transversal). As medidas do diâmetro externo foram feitas usando o micrômetro de varredura a laser mostrado no capítulo 4.6.4.

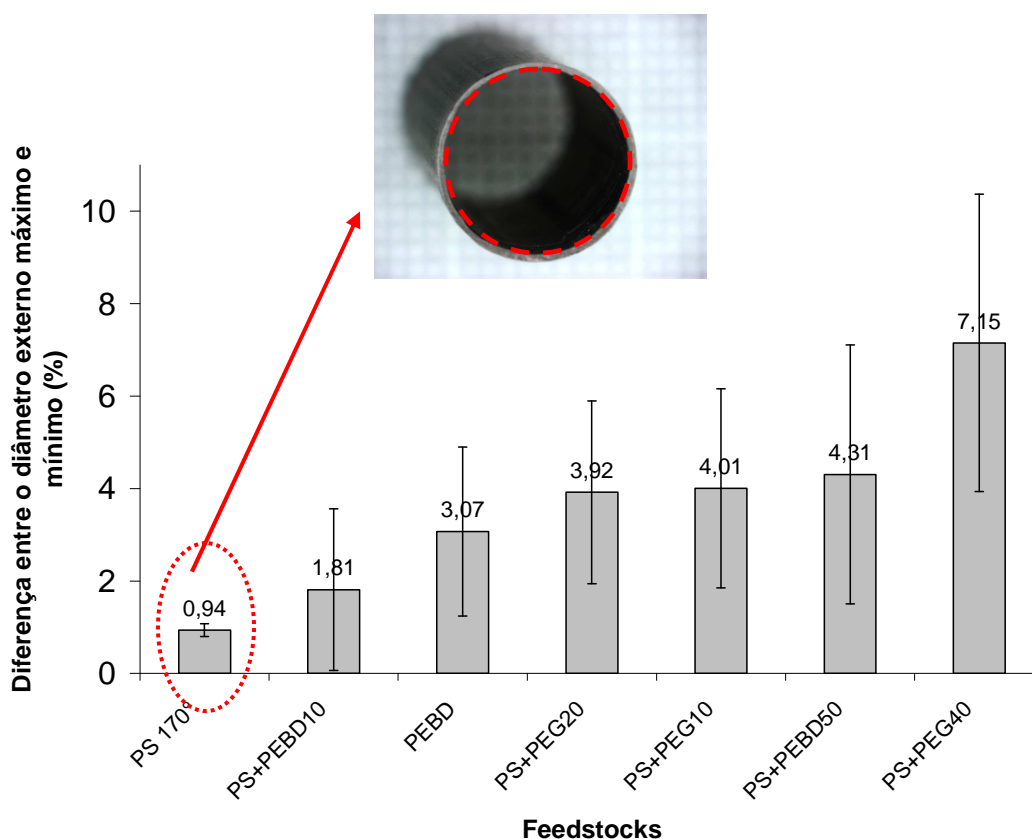


Figura 6.23 - Diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo dos tubos verdes (para a mesma seção transversal).

A diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo permite estimar se a superfície do tubo está equidistante do centro (se esta diferença é próxima de zero significa que o tubo possui uma boa cilindridade. Os tubos verdes produzidos com o *feedstock* PS170°150' apresentaram a melhor cilindridade. Os tubos produzidos com *feedstock* PS+PEG40 apresentaram a pior cilindridade. No entanto, considerando o valor relativamente alto de desvio padrão apresentado, pode-se dizer que as peças de PEBD, PS+PEG20, PS+PEG10 e PS+PEBD50 tiveram desempenho semelhante, quanto à cilindridade. Em princípio esses valores são aceitáveis, uma vez que é mais importante a cindridade após o *debinding* (Tabela 6.11).

## 6.5. Debinding

### 6.5.1. Análise Termogravimétrica

A remoção dos componentes orgânicos por tratamento térmico consiste em uma série de rampas de aquecimento e tempos de patamar que foram escolhidos com base nos resultados prévios de análise termogravimétrica (TGA), na qual se identificou as regiões de temperatura onde ocorreu rápida perda de massa. Dessa forma, foi feito um controle cuidadoso das taxas de aquecimento, temperaturas e tempos de patamar.

A remoção da matéria volátil no corpo a verde deve ser realizada com muito cuidado, devido à elevada concentração da matéria orgânica que separa as partículas e preenche os interstícios entre as partículas. O controle das taxas de aquecimento, tempos de patamar e atmosferas durante a remoção do polímero é necessário para evitar a formação de defeitos como empenamento, inchamento e trincas no corpo verde durante a operação de remoção dos componentes orgânicos.

As análises termogravimétricas (ATG) dos componentes orgânicos puros usados na composição dos diferentes *feedstocks* são mostradas na Figura 6.24. As ATGs foram realizadas em atmosfera de ar.

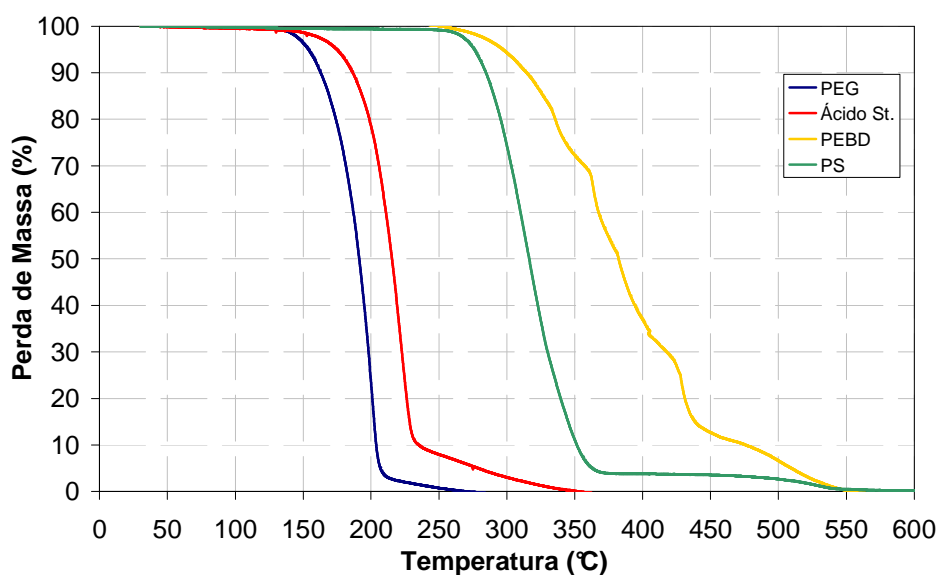


Figura 6.24 – Curvas de perda de massa dos componentes orgânicos puros (formulação 100% de ligante ou do ácido esteárico) em função da temperatura.

Com uma breve análise dos termogramas apresentados na Figura 6.24 é possível notar que todos os componentes orgânicos foram removidos abaixo de 550°C. O PEBD começou sua perda de massa em temperaturas próximas de 275°C e foi completamente removido em temperaturas pouco superior (540°C) quando comparado com os outros

componentes orgânicos. O PS teve o início da perda de massa em temperatura próxima a 260°C e foi removido completamente em temperaturas perto de 370°C. A perda de massa do ácido esteárico ocorreu em dois estágios. No primeiro, 90% da perda de massa ocorreu entre 170 e 235°C e o no segundo estágio de 235 a 450°C. O PEG foi removido entre 150 e 210°C. Estes termogramas individuais podem ser usados para prever o comportamento dos ligantes durante a etapa do *debinding*, auxiliando nas escolhas de taxas de aquecimento, tempos e temperaturas de patamar, mais apropriadas. A Tabela 6.9 mostra a perda de massa (temperatura inicial e final) para os componentes orgânicos mostrados na Figura 6.24.

Tabela 6.9 – Perda de massa (temperatura inicial e final) dos componentes orgânicos usados nos diferentes *feedstocks*.

Componente Orgânico	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
PEG 20.000	150	210
Ácido Esteárico	170	450
PEBD	275	525
PS	260	370

As Figuras 6.25 e 6.26 comparam os termogramas das composições de *feedstock* (misturas de polímero e pó cerâmico). Nestas ATGs, pode-se observar que apenas a fração polimérica é removida (ou seja, a massa cerâmica permanece constante) e a perda desta fração corresponde aproximadamente a 15% em peso a 800°C. Embora todas as composições de *feedstocks* apresentassem o mesmo volume de ligante, a perda de massa a 800°C é um pouco diferente em função da densidade dos polímeros utilizados.

A Figura 6.25 mostra que os componentes orgânicos dos *feedstocks* com maior quantidade de PEBD são removidos em temperaturas superiores em relação às demais composições.

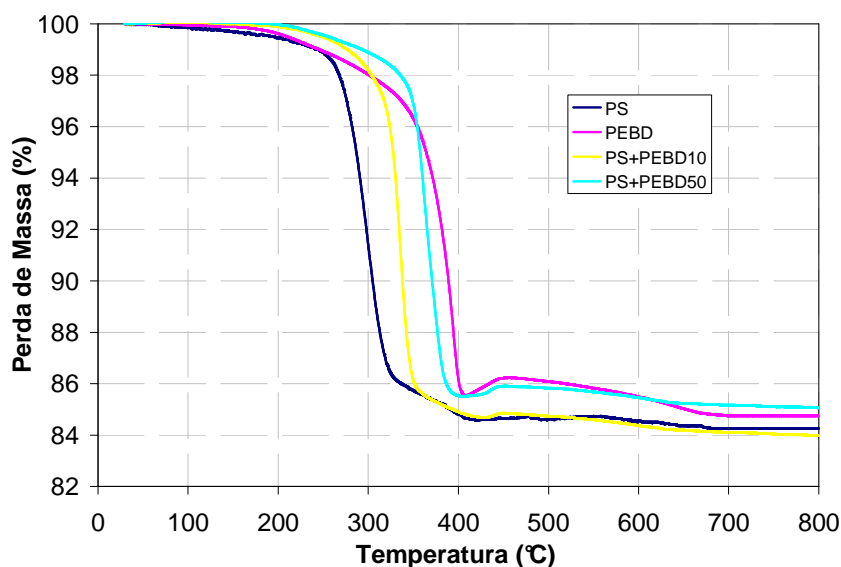


Figura 6.25 – ATG para as composições de *feedstock* PS, PEBD, PS+PEBD10 e PEBD50.

Na Figura 6.26 é possível observar que as composições de *feedstock* iniciam a perda de massa em temperaturas próximas de 150°C, devido à remoção do PEG que ocorre entre 150 e 210°C. Além disso, devido à maior quantidade de PEG em sua composição, o *feedstock* PS+PEG40, apresenta uma maior remoção de matéria orgânica no início do tratamento térmico.

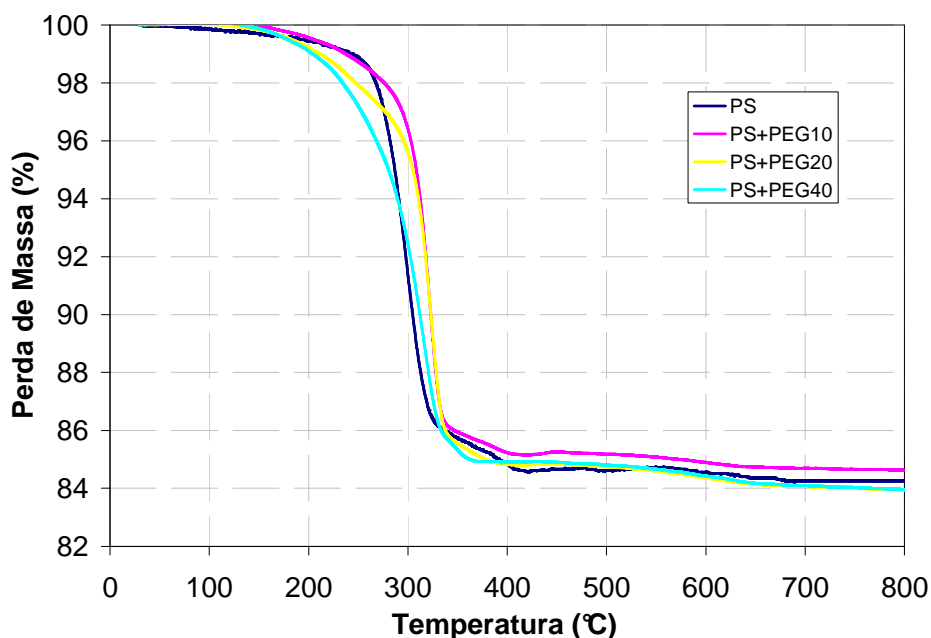


Figura 6.26 – ATG para os *feedstocks* PS, PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40.































Comparando os resultados da ATGs dos polímeros puros com os respectivos *feedstocks*, observa-se que o pó cerâmico não alterou significativamente as temperaturas de degradação dos polímeros.

## 6.5.2. Debinding Térmico

### 6.5.2.1. Vista geral dos tubos após diferentes programas de remoção térmica dos polímeros

Na Tabela 6.10 são mostrados os diferentes programas (temperaturas e patamares de aquecimento) de *debinding* térmicos testados para remover os componentes orgânicos dos tubos. Os programas de *debinding* utilizados foram explicados no capítulo 5.4.1.

Tabela 6.10- Visão geral dos tubos após diferentes programas de *debinding* térmicos.

Feedstock	programa 1	programa 2	programa 3	programa 4	programa 5
PS 170°	 Deformação plástica	 Fluiu	 Deformação plástica	 Trincas	 —
PEBD	 Deformação plástica	 Deformação plástica	 Deformação plástica	 Deformação plástica	 —
PS+PEBD10	 —	 Superfície ondulada	 Deformação plástica	 —	 —
PS+PEBD50	 —	 Trincas	 —	 —	 Laminação
PS+PEG10	 —	 Bolhas	 —	 —	 Não fluiu
PS+PEG20	 —	 —	 —	 —	 Não fluiu

Os programas para a remoção dos componentes orgânicos foram baseados na análise termogravimétrica (ATG), como mostrado no capítulo 6.5.1, que identificou as regiões de temperatura onde ocorreu rápida perda de massa. Dessa forma, foi feito um controle cuidadoso das taxas de aquecimento, temperaturas e tempos de patamar.

Os programas de *debinding* térmico 1, 3 e 4 não apresentaram bons resultados. Após estes programas os tubos apresentaram defeitos como deformação plástica, rachaduras e bolhas, como indicado na Tabela 6.10. Os programas 2 e 5 apresentaram os melhores resultados e, por esse motivo apenas os tubos que foram submetidos a estes programas e que contêm uma borda verde (ver Tabela 6.10) foram caracterizados após a remoção dos componentes orgânicos.

### 6.5.2.2. Diâmetro Externo Após a Remoção dos Ligantes

A Tabela 6.11 mostra a diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo em porcentagem após a etapa do *debinding*. As medidas do diâmetro externo foram realizadas no micrômetro de varredura a laser mostrado no capítulo 4.6.4

Tabela 6.11 - Diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo em porcentagem após a etapa do *debinding*.

Feedstock	Diferença (%)
PS170°	3,69 ± 1,63
PS+PEBD10	0,89 ± 0,47
PS+PEG10	2,39 ± 1,39
PS+PEG20	1,62 ± 0,83

Como explicado para Figura 6.23 se a diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo é próximo de zero significa que a superfície do tubo é equidistante do centro. Portanto, uma análise da Tabela 6.11 indica que o *feedstock* PS170° apresenta a pior cilindridade após a etapa de *debinding*. Os melhores valores foram obtidos para os *feedstocks* PS+PEBD10 (Figura 6.27) e PS+PEG20 (Figura 6.28), porém o *feedstock* PS+PEBD10 apresentou defeitos na superfície externa provenientes da etapa de extrusão. Comparando-se os dados da Figura 6.23 e da Tabela 6.11, observa-se que não há uma relação direta entre os valores. Com exceção da formulação PS170°, as peças apresentaram um aumento da cilindridade após o *debinding*.



Figura 6.27 – Tubo produzido com o *Feedstock* PS+PEBD10 após a etapa de *debinding*.



Figura 6.28 - Tubo produzido com o *Feedstock* PS+PEG20 após a etapa de *debinding*.

### **6.5.2.3. Perda de Massa Após a Etapa do Debinding**

A Figura 6.29 mostra a perda de massa (medida e teórica) após o *debinding*. O procedimento para obter a perda de massa medida e teórica foi feito conforme o capítulo 5.6.3.

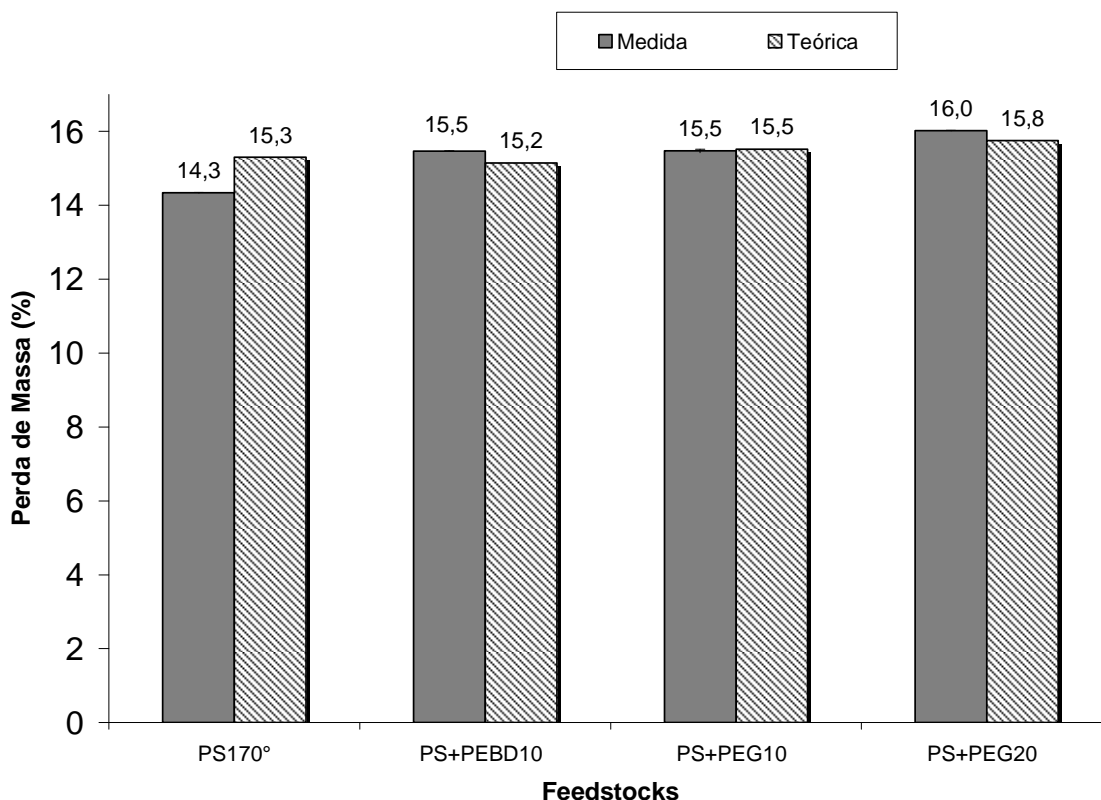


Figura 6.29 - Perda de massa (teórica e medida) após a etapa de *debinding*.

Os valores da perda de massa (teórica e medida) para todas as composições de *feedstocks* estão muito próximos. Isto significa que o tratamento térmico foi eficiente para remover os componentes orgânicos. É possível observar que o *feedstock* PS170° apresentou a perda de massa medida inferior à teórica em aproximadamente 1%, valor este ligeiramente superior quando comparado com os outros *feedstocks*. Isto provavelmente ocorreu porque houve degradação polimérica durante a etapa de mistura ocasionando uma possível perda de massa.

#### 6.5.2.4. Retração longitudinal e espessura da parede do tubo após a etapa do *debinding* térmico

O *feedstock* PS170° apresenta uma retração longitudinal elevada (11,3%) quando comparada com os outros valores de retração longitudinal (Tabela 6.12). Esta larga diferença ocorreu devido à fluidez deste tubo durante a etapa do *debinding* térmico. Para as outras composições de *feedstocks*, a retração longitudinal foi de acordo com o esperado, sendo devido à remoção dos componentes orgânicos. Os *feedstocks* PS+PEBD10, PS+PEG10 e PS+PEG20 apresentaram respectivamente 2,77; 3,03 e 2,86% de retração longitudinal.



Tabela 6.12 – Retração longitudinal e espessura da parede do tubo após a etapa do *debinding* térmico.

Feedstock	Retração longitudinal (%)	Desvio Padrão (%)	Espessura da parede ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
PS170°	11,30	0,42	271,88	14,32
PS+PEBD10	2,77	0,27	278,63	0,88
PS+PEG10	3,05	0,31	261,50	13,44
PS+PEG20	2,86	0,30	300,88	4,77

A Tabela 6.12 mostra também a espessura da parede dos tubos após o *debinding* térmico. As medidas da espessura da parede foram feitas no microscópio ótico como mostrado no capítulo 5.6.4.1. A espessura da parede dos tubos após o *debinding* térmico é aproximadamente 300 $\mu\text{m}$  para todas as composições de *feedstock*. O desvio padrão na espessura da parede do tubo tem como principal origem a dificuldade para centralizar a matriz durante a etapa de extrusão.

#### 6.5.2.5. Comparação do diâmetro externo antes e depois do *debinding* térmico

A comparação do diâmetro externo antes e depois do *debinding* térmico foi realizada com os dados coletados pela análise no microscópio ótico. Como explicado no capítulo 5.6.4.1 as medidas foram realizadas na parte inferior, no meio e na parte superior do tubo, para verificar se o tubo apresentava deformação plástica (ou fluída) durante a remoção dos componentes orgânicos.

A Figura 6.30 compara o diâmetro externo (superior, médio e inferior) antes e depois do *debinding* para os tubos produzidos com o *feedstock* PS170°.

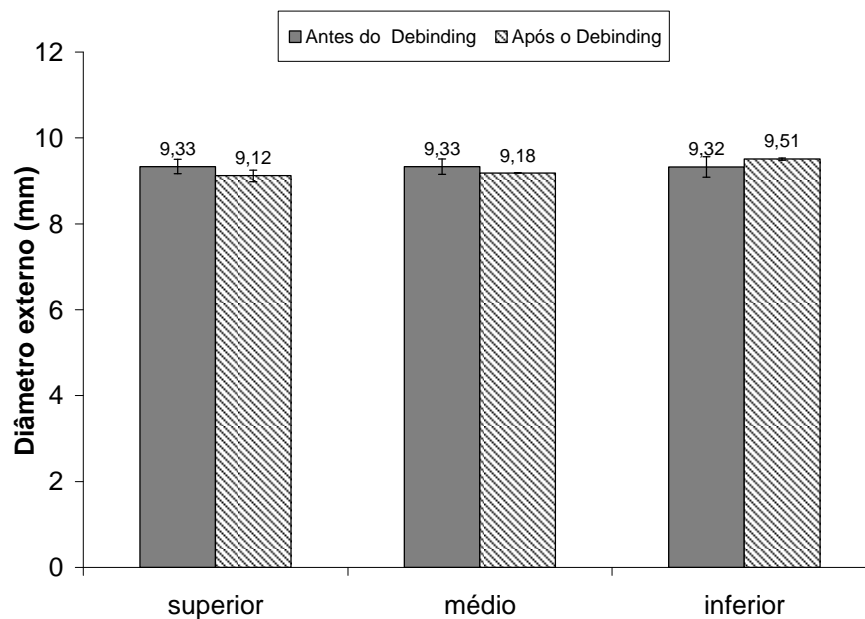


Figura 6.30 – Diâmetro externo (superior, médio e inferior) antes e depois do *debinding* para os tubos produzidos com o *feedstock* PS170°.

No gráfico da Figura 6.30 o diâmetro externo (superior e médio) diminuiu um pouco após a etapa do *debinding*, mas o diâmetro externo inferior após a etapa do *debinding* tem um pequeno aumento. Esta anormalidade para o diâmetro externo inferior ocorreu porque os tubos produzidos com *feedstock* PS170° sofreram deformação (fluíram) durante a etapa do *debinding* e, por ação da gravidade, teve-se o aumento do diâmetro externo inferior.

Para as demais composições de *feedstocks* o diâmetro externo (superior, médio e inferior) diminuiu após a etapa do *debinding* em razão da remoção dos ligantes.

### 6.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para fazer uma inspeção na superfície dos tubos, comparando-se a microestrutura antes e após o *debinding*.

### 6.5.3.1. Feedstock PS170°

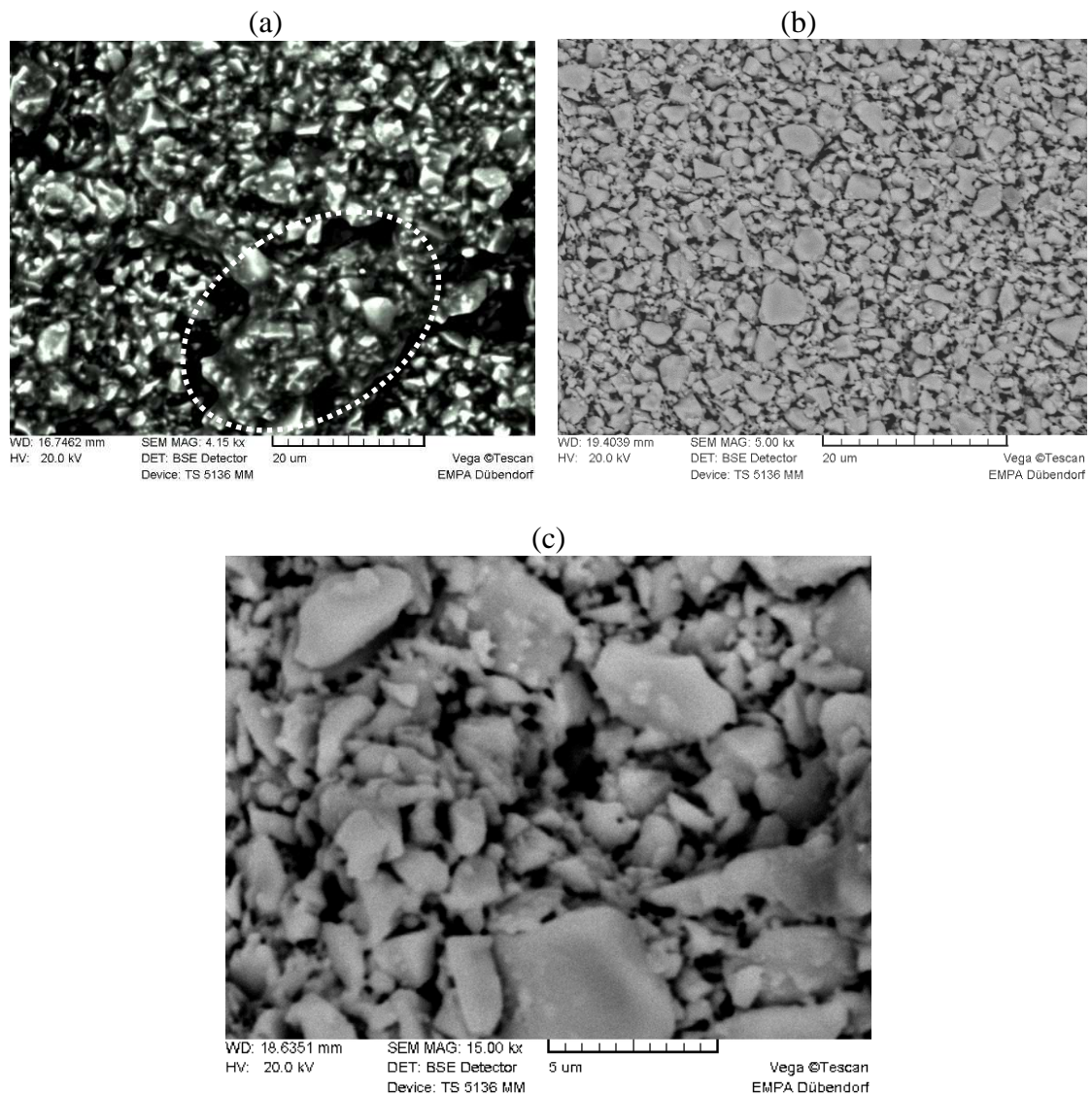


Figura 6.31 – MEV da superfície dos tubos antes (a), depois do *debinding* (b) e depois do *debinding* com maior magnitude(c).

As imagens da Figura 6.31 mostram o aspecto da superfície dos tubos produzidos com o *feedstock* PS170° antes e depois da remoção dos componentes orgânicos. Antes do *debinding* (Figura 6.31a) as partículas do pó estão unidas ao ligante sendo possível observar a presença de aglomerados de partículas envolvidas pelo ligante (destacado na figura). Após o *debinding*, há formação de uma microestrutura homogênea com boa distribuição dos grãos (Figura 6.31b) e sem a presença do ligante que foi totalmente removido pelo *debinding* térmico. A Figura 6.31c mostra a imagem da superfície após o *debinding* em maior magnitude, na qual notam-se algumas regiões mais escuras que provavelmente são vazios oriundos da remoção da matéria orgânica.

### 6.5.3.2. Feedstock PS+PEBD10

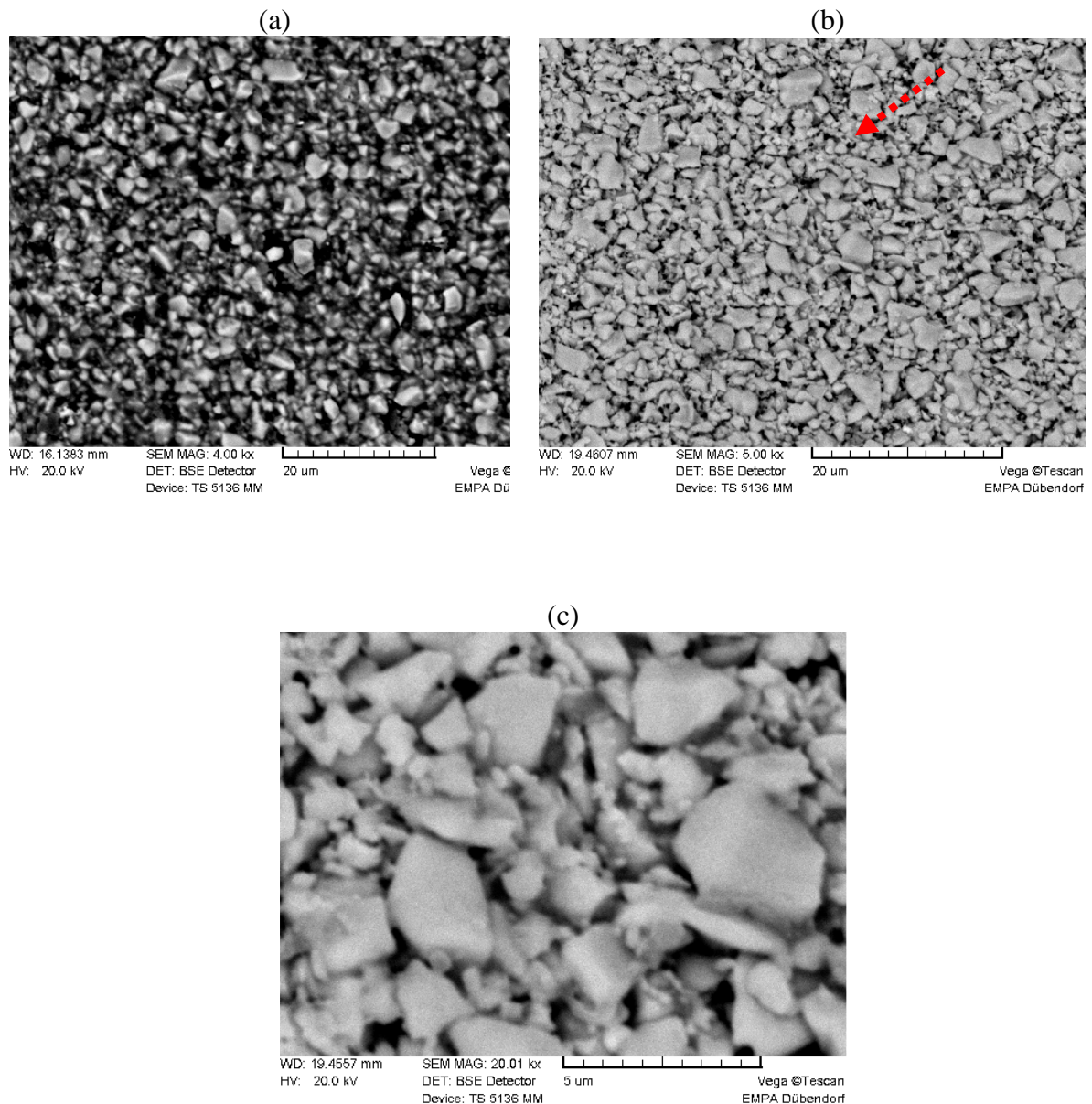


Figura 6.32 – MEV da superfície dos tubos antes (a), depois do *debinding* (b) e depois do *debinding* com maior magnitude(c).

Antes do *debinding* (Figura 6.32a) as partículas do pó estão unidas ao ligante polimérico com uma distribuição uniforme, não se observando a presença de aglomerados. Após o *debinding* (Figura 6.32b), o ligante foi completamente removido, restando uma microestrutura homogênea com boa distribuição dos grãos, no entanto, é observado um poro na microestrutura (identificado por uma seta). Com aumento de 20.000X (Figura 6.32c) nota-se uma boa distribuição do tamanho das partículas do pó, que possibilitou um bom empacotamento das partículas do pó. O diâmetro médio está em torno de  $3\mu\text{m}$ . Na Figura 6.32c também observa-se regiões escuras (possíveis vazios) formados durante o *debinding*.

### 6.5.3.3. Feedstock PS+PEG20

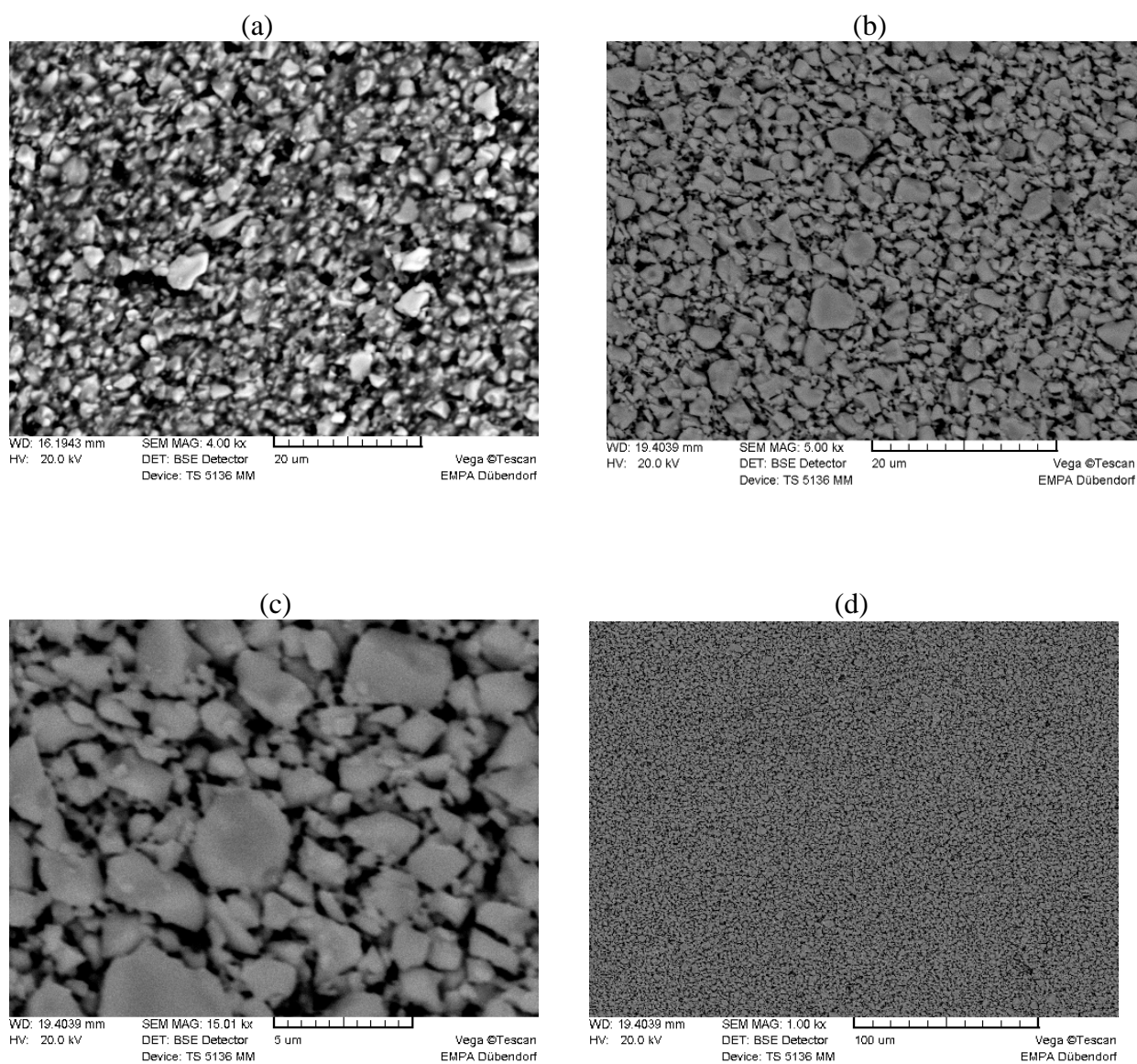


Figura 6.33 – MEV da superfície dos tubos produzidos com o *Feedstock* PS+PEG20 antes (a), depois do *debinding* 5000X (b), 15000X (c) e 1000X de aumento (d) .

Os tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEG20 apresentam uma distribuição homogênea de partículas ao longo da superfície, tanto antes como depois da etapa do *debinding*. Na Figura 6.33a as partículas estão envolvidas pelo polímero e na Figura 6.33b o ligante polimérico já foi completamente removido. Na Figura 6.33c também nota-se a formação de pequenos vazios oriundos da remoção orgânica e na Figura 6.33d (em menor escala) observa-se a homogeneidade das partículas ao longo da superfície.

As diferentes composições de *feedstock* apresentaram comportamentos muito semelhantes frente à análise superficial utilizando o MEV. Para todas as composições, os

tubos produzidos apresentam uma distribuição homogênea de partículas e um bom empacotamento ao longo da superfície tanto antes como após a etapa de *debinding*. Estas características são favoráveis a uma sinterização eficiente.

#### 6.5.4. Remoção dos componentes orgânicos por solvente

Como explicado no capítulo 5.5 os tubos verdes que contém PEG em sua composição foram imersos em água com a finalidade de remover o PEG que é solúvel em água. A Tabela 6.13 compara a quantidade de massa em porcentagem que os tubos perderam após a imersão na água com o valor teórico de PEG na composição. A perda de massa medida é somente do PEG porque este é o único componente solúvel em água.

Tabela 6.13 – Comparação da perda de massa calculada (porcentagem da massa teórica do PEG na composição do *feedstock*) e medida para os tubos que possuem PEG na composição.

<i>Feedstock</i>	<i>Perda de Massa Teórica (%)</i>	<i>Perda de Massa Medida (%)</i>	<i>Eficiência de Remoção (%)</i>
PS+PEG10	1,7	0	0
PS+PEG20	3,4	0,88 ± 0,20	25,88
PS+PEG40	6,8	6,33 ± 0,41	93,08

A Tabela 6.13 mostra que apenas tubos fabricados com PS+PEG40 (40% do ligante PEG na mistura) demonstraram uma eficiente remoção de PEG. Porém, como mostrado no capítulo 6.4.1.8, os tubos fabricados com o *feedstock* PS+PEG40 apresentaram grande deformação após a extrusão. Os *feedstocks* PS+PEG10 e PS+PEG20 não apresentaram uma eficiente remoção de PEG provavelmente porque nestas duas composições a quantidade de PEG não foi suficientemente alta para criar canais do interior do corpo até a superfície externa, cujo mecanismo foi explicado no item 4.5.3.2. (Remoção do Ligante por Solvente). Assim, para o *debinding* térmico foi usado os tubos fabricados com os *feedstocks* PS+PEG10 e PS+PEG20 sem tratamento prévio em água.

## 6.6. ESCOLHA DA MELHOR COMPOSIÇÃO

A escolha da melhor composição engloba todas as etapas do processo, começando com uma boa mistura do pó cerâmico com o ligante polimérico, passando pela extrusão de tubos sem deformação superficial ou geométrica e, por fim, remoção dos componentes orgânicos sem deixar defeitos na peça.



Para as composições que continham apenas o polímero PS como ligante a temperatura teve papel determinante. As composições para as quais foram utilizadas temperaturas mais baixas para a mistura do ligante PS com o pó cerâmico (*feedstocks* PS160° e PS150°) apresentaram grande deformação (empenamento) durante a extrusão. Já a composição PS170° não apresentou problemas de extrusão, mas deformou durante o *debinding*. O empenamento durante a extrusão pode estar associado ao alto valor de torque apresentado pelos dois primeiros *feedstocks* durante a etapa de mistura (27,4 e 44,6 KN, respectivamente). O torque elevado indica alta viscosidade e conseqüentemente um maior tensionamento das cadeias poliméricas do *feedstock*, que ao serem extrudadas liberam esta tensão ocasionando o empenamento. Temperaturas mais elevadas possivelmente induziram a degradação do *feedstock* PS170° (constatado pela inclinação negativa acentuada da linha torque vs tempo). Embora, esta degradação/segregação não tenha influenciado a etapa de extrusão, a etapa do *debinding* ficou comprometida, pois os tubos produzidos com esta composição fluíram durante a etapa do *debinding*.

A composição que continha apenas o PEBD como ligante teve um bom comportamento na mistura e na etapa de extrusão, porém após o *debinding* em diferentes ciclos térmicos não foi possível remover o ligante sem comprometer a geometria da peça, uma vez que os tubos fluíram totalmente.

Os tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEBD10, embora tenham passado pelo tratamento térmico, apresentaram defeitos superficiais durante a etapa de extrusão. Os tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEBD50 não apresentaram uma ótima extrusibilidade de modo que mostraram deficiência no alinhamento. Mesmo assim, posteriormente foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Nestes, os tubos apresentaram algum tipo de defeito (trinca superficial, laminação) que comprometeram a peça.

Os tubos produzidos com os *feedstocks* PS+PEG10, PS+PEG20 e PS+PEG40 apresentaram um equilíbrio estável de torque durante a etapa de mistura, comprovando que possuíam uma boa homogeneidade de mistura do pó cerâmico com os ligantes poliméricos. Após a etapa de extrusão os tubos produzidos com os *feedstocks* PS+PEG10 e PS+PEG20 apresentaram resultados satisfatórios (bom alinhamento e cilindridade), porém os tubos produzidos com o *feedstock* PS+PEG40 ficaram totalmente comprometidos frente ao grau de empenamento. Esta grande deformação provavelmente tem como origem a alta concentração do ligante PEG que possui um ponto de amolecimento em temperaturas mais baixas.

A relação entre a resistência estrutural durante o *debinding* (que a grosso modo é em função da viscosidade da fração líquida do ligante, ligação residual da fração sólida do ligante e formação de ligação entre partículas do pó cerâmico) e o tempo/temperatura de degradação/eliminação de orgânicos, forma um sistema complexo, o qual pode levar a deformação dos tubos ou a manutenção da estrutura dos mesmos. Assim, algumas formulações que não apresentaram bons resultados nos experimentos realizados neste trabalho, poderiam, ao menos teoricamente, apresentarem melhores resultados após a etapa de *debinding*, sendo, no entanto, difícil de se otimizar o programa de *debinding*, sem recorrer a tempos demasiadamente longos.

Levando em consideração a cilindricidade dos tubos, o *feedstock* PS+PEG20 apresentou os melhores resultados após a etapa do *debinding*.



## 7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização deste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

A utilização de ácido esteárico se mostrou eficiente para minimizar a aglomeração do pó BSCF, como demonstrou os testes de caracterização da distribuição de tamanho de partícula. O BSCF recoberto apresentou uma curva de distribuição de tamanho de partículas com menores tamanhos, comparando-se com a do pó sem esse aditivo.

Os testes de caracterização do comportamento da viscosidade, monitorando-se a viscosidade em relação à taxa de cisalhamento, provaram que os *feedstocks* PS e PEBD apresentam um comportamento pseudoplástico, com acentuada redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Os resultados mostraram ser fundamental na etapa de mistura o ajuste da relação tempo e temperatura, para se obter uma mistura eficiente dos componentes do *feedstock*. Esses parâmetros influenciam diretamente a estabilização do torque. Entretanto, essa condição de equilíbrio não é suficiente para se garantir a qualidade dos tubos após extrusão e/ou *debinding*: i) temperaturas mais elevadas na mistura induziram a degradação do *feedstock* PS170° (constatado pela inclinação negativa acentuada da linha torque vs tempo). A condição mais estável de torque foi alcançada para menores temperaturas (na mistura), *feedstocks* PS150° e PS160°, porém estes precisaram de maior torque, o que pode ter favorecido a formação de tensões residuais, de modo que os tubos se deformaram após a extrusão. ii) O *feedstock* PEBD obteve melhor equilíbrio de torque considerando a inclinação angular da reta torque vs tempo em comparação com o PS. No entanto, não apresentou resistência estrutural suficiente após o *debinding*.

A remoção do PEG dos corpos verdes usando a água como solvente, não foi eficiente para as formulações PS com 10 e 20% em volume de PEG. Somente na formulação com 40% de PEG na composição foi possível a remoção quase completa desse aditivo. Portanto, é preciso quantidades significativas de PEG para se obter uma rede de porosidade (poros comunicantes) que permita a extração por dissolução.

Considerando alinhamento, cilindridade e defeitos superficiais os melhores tubos verdes foram produzidos com os *feedstocks* PS170°, PEBD, PS+PEG10 e PS+PEG20.

A otimização da etapa de *debinding* se mostrou ser complexa sendo difícil se prever a resistência estrutural durante o *debinding*. Essa, a grosso modo, é em função da viscosidade da fração líquida do ligante, ligação residual da fração sólida do ligante e formação de ligação

entre partículas do pó cerâmico. Portanto, o programa de tempo/temperatura para a degradação/eliminação de orgânicos, pode levar a deformação dos tubos (a qual pode ser uma consequência direta da má mistura entre ligante e pó cerâmico, bem como de tensões residuais formadas durante a extrusão) ou a manutenção da estrutura dos mesmos. Assim, algumas formulações que não apresentaram bons resultados nos experimentos realizados neste trabalho, poderiam, ao menos teoricamente, apresentarem melhores resultados após a etapa de *debinding*, sendo, no entanto, difícil de se otimizar essa etapa, sem recorrer a tempos demasiadamente longos.

Na análise microestrutural não é possível diferenciar os tubos conformados com diferentes *feedstocks*. Entretanto, é possível observar, por exemplo, a presença de aglomerados de partículas envolvidas pelo ligante, a boa eficiência do *debinding* térmico na remoção dos componentes orgânicos, a homogeneidade da distribuição granulométrica ao longo da superfície, além de vazios oriundos da remoção da matéria orgânica.

Levando em consideração a etapa de mistura, caracterização dos tubos antes e após o *debinding* os *feedstocks* PS+PEG10 e PS+PEG20 apresentaram os melhores resultados, sendo que o *feedstock* PS+PEG20 apresentou o resultado mais promissor de cilindridade após *debinding*.

## **8. SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS**

Estudar outros pós cerâmicos, verificando a validade da metodologia proposta.

Analisar a sinterização dos tubos extrudados, bem como a caracterização tecnológica dos mesmos: resistência mecânica, permeabilidade a gases, microestrutura, etc.

Avaliar os parâmetros de produção dos tubos a verde e sua relação com os tubos sinterizados.

No aprofundamento deste estudo, estudar os fenômenos, bem como a estrutura dos materiais, que levam/explicam a degradação dos ligantes, a relação entre ligantes, a eficiência de mistura, a estabilização do torque de mistura e sua relação com a extrusão, por fim, a correlação desses com a etapa de debinding.

Simular resultados de separação de oxigênio do ar utilizando os tubos produzidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) AHMED: [http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide\\_Section%202\\_TGA.pdf](http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf)
- 2) BADWAL S.P.S., CIACCHI F.T.. Ceramic membrane technologies for oxygen separation, **Adv. Mater.** 13 (12-13) (2001) 993.
- 3) BOUWMEESTER H.J.M., BURGGRAAF A.J., Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: A. J. Burggraaf and L. Cot (Eds.), *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, pp. 435.
- 4) CALLISTER W; *Materials Science and Engineering an Introduction – Supplementary Book*. 2003 (U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc.) 5th edition. (S17 – S21).
- 5) CALVERT P., M. CIRMA. Theoretical Models for Binder Burnout. **J. Am. Ceram. Soc.** Vol 73 No pp 575-579 (1990)
- 6) CAROLS M.F., P.N. DYER, J.M. LABAR SR. AND R.M. THOROGOOD. Process for recovering oxygen from gaseous mixtures containing water or carbon dioxide which process employs ion transport membranes. US Patent 5,261,932, 1993.
- 7) CLEMENS F. e GRAULE T., “Thin Wall Ceramic Tubes by Extrusion of Thermoplastic ZrO<sub>2</sub> Compounds,” **Key Eng. Mater.**, 206–213, 425–8 (2002).
- 8) CLEMENS F. **Themoplastic Extrusion for Ceramic Bodies**, 2007
- 9) COODRICH J. E., R. S. PORTER. A Rheological Interpretation of Torque-Rheometer Data. **Polymer Engineering and Science**, January, 1967.
- 10) COUSIN P., ROSS R.A.. Preparation of mixed oxides: a review, **Mat. Sci. Eng.** A130 (1990) 119.
- 11) COUTINHO F. M.B, MELLO I.L. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- 12) CREST: <[http://ceram.material.tohoku.ac.jp/~takamura/research\\_opm\\_e.html](http://ceram.material.tohoku.ac.jp/~takamura/research_opm_e.html)>, acesso em 10.04.2009.

- 13) Engineered Materials Handbook; **Ceramic and Glasses** – Volume 4 1991 (U.S.A.: ASM International).
- 14) FELIX P, BLAZDEL P AND NOGUEIRA R. Production of Complex Parts by Low-Pressure Injection Molding of Granite Powders 2001 **Brazilian Congress** of Fabrication Engineering (1<sup>st</sup> COBEF).
- 15) GOLDSHIMIDT V.M.. **Akad. Oslo**, A42 (1946) 224.
- 16) HAAS P.A. Gel processes for preparing ceramics and glasses, **Chem. Eng. Prog.** 85 (4) (1989) 44.
- 17) HÄNDLE F. **Extrusion in Ceramics**. 2007, Springer.
- 18) HART A.M., PETERS B.C., PLONKA J.H. West Jr W.H., J.M. Macki, Advanced ceramic opportunities - a review, **Chem. Eng. Prog.** 85 (4) (1989) 44.
- 19) HUANG B. LI S., Y. LI, X. QU, S. LIU, J. FAN. A new type of binder for metal injection molding. **J. Mater. Process Technol.** (2003) 137.
- 20) KATZ L. e WARD R.. Structure relations in mixed metal oxides. **Inorg. Chem.**, 3 (2) (1964) 205-211.
- 21) KHAKBIZ M., A. SIMCHI R. BAGHERI. Analysis of the rheological behavior and stability of 316L stainless steel–TiC powder injection molding *feedstock*. **Sharif University of Technology**, June 2005.
- 22) KIM S.W., H.-W. LEE, H. SONG, Effect of minor binder on capillary structure evolution during wicking, **Ceram. Int.** 25 (7) (1999) 671–676.
- 23) KNAPP A. M., J.W. HALLORANW. Binder Removal from Ceramic-Filled Thermoplastic Blends. **J. Am. Ceram. Soc.**, 89 [9] 2776–2781 (2006).
- 24) LEWIS J. A.. “Binder Removal from Ceramics,” **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 27, 147–73 1997.
- 25) LITVINOV V. M., P. PRAJNA. **Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials**.

- 26) LIU D. M., TSENG W.J.. Binder removal from injection moulded zirconia ceramics. **Ceram. Int.** 25 (6) (1999) 529–534.
- 27) MAZANEC T.J., T.L. CABLE, J.G. FRYE JR. Electrocatalytic cells for chemical reaction, **Solid State Ionics** 53-56 (1992) 111.
- 28) MEINEMA H.A., R.W.J. DIRRIX, H.W. BRINKMAN, R.A. TERPSTRA, J. JEKERLE, P.H. KÖSTERS. Ceramic Membranes for Gas Separation. *Interceram* 54 (2005).
- 29) MIZUSAKI J., YOSHIHIRO M., YAMAUCHI S., e FUEKI K.. “Nonstoichiometry and Defect Structure of the Perovskite-Type Oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,” *J. Solid State Chem.*, 58, 257–66 (1985).
- 30) MULLER O., ROY R.. The major ternary structural families, **Springer-Verlag**, Berlin, 1974.
- 31) MUNRO R, MALGHAN S AND HSU S. Variances in the Measurements of Ceramic Powder Properties. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.** 100 (51-60). 1995.
- 32) PANDEY P. e. CHAUHAN R. S, “Membranes for Gas Separation,” **Prog. Polym. Sci.**, 26, 853–93 (2001).
- 33) PECHINI M.P.. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, **US Patent** 3,330,697 1967.
- 34) QUACKENBUSH CL, FRENCH K, MEIL JT (1982) Fabrication of Sinterable Silicon Nitride by Injection Moulding. **J. Ceram. Eng. Sci Proc** vol 3 pp 30-34.
- 35) REED J. S. Principles of Ceramics Processing. 2nd ed.
- 36) RONG-YUAN WU, WEN-CHENG J. WEI. Kneading behaviour and homogeneity of zirconia *feedstocks* for micro-injection molding. **Journal of the European Ceramic Society** 24 (2004) 3653–3662
- 37) SHENDE R. V., T. R. REDFEARN, S. J. LOMBARDO. Defect Formation during Supercritical Extraction of Binder from Green Ceramic Components. **J. Am. Ceram. Soc.**, 87 [7] 1254–1258 (2004).

- 38) SOGAARD M.; P. HENDRIKSEN; M. MOGENSEN. Transport Properties and Oxygen Stoichiometry of Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskite-type Oxides. **Journal of The Danish Ceramic Society**, 9(1) 2007.
- 39) SUNARSO J., S. BAUMANN, J.M. SERRA, W.A. MEULENBERG, S. LIU, Y.S. LIN, J.C. DINIZ DA COSTA. Mixed Ionic-Electronic Conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science** (2007),
- 40) TANA L., GUA X., YANGA L., JINB W., ZHANGA L., XU N.. Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskite-type membranes. **Journal of Membrane Science** 212 (2003), pp 157-165.
- 41) TERAOKA Y., H. M. ZHANG, K. OKAMOTO, AND N. YAMAZOE, "Mixed Ionic-Electronic Conductivity of  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  Perovskite-Type Oxides," **Mater. Res. Bull.**, 23, 51-58 (1988).
- 42) TERAOKA Y., T. NOBUNAGA, and N. YAMAZOE, "Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite Oxides," *Chem. Lett.*, [3] 503-6 (1988).
- 43) TSENG W.J., C.-K. HSU, Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings, *Ceram. Int.* 25 (5) (1999) 461-466.
- 44) VAN DOORN R.H.E., KRUIDHOF H. A. Nijmeijer, L. Winnubst, A.J. Burggraaf, Preparation of  $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\square}$  perovskite by thermal decomposition of metal-EDTA complexes, **J. Mater. Chem.** 8 (9) (1998) 2109.
- 45) VAN VEEN A.C., REBEILLEAU M., D. FARRUSSENG, C. MIRODATOS. Studies on the performance stability of mixed conducting BSCFO membranes in medium temperature oxygen permeation, **Chem. Commun.** 32 (2003) 32.
- 46) VENTE J.F., HAIJE W.G., Z.S. RAK. Performance of Functional perovskite membranes for oxygen production. **Journal of Membrane Science** In Press, Digital Object Identifier: doi: 10.1016/i.memsci.2005.09.046
- 47) WANG H., Y. CONG, W. YANG. Oxygen permeation study in a tubular  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  oxygen permeable membrane. *Journal of Membrane Science* 210 (2002) 259-271.

- 48) WANGA H., R. WANGB, D. T. LIANGB, W. YANGA, Experimental and modeling studies on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) tubular membranes for air separation. **Journal of Membrane Science** 243 (2004) 405–415
- 49) WEGMANN M. Microextrusion of Barium Titanate for PTCR Applications 2002 **University of Strathclyde** (Glasgow, Scotland) and EMPA.
- 50) YANG W. W., K.-Y. YANG, M.-C. WANG, M.-H. HON. Solvent *debinding* mechanism for alumina injection molded compacts with water soluble binders, **Ceram. Int.** 29 (2003) 745–756.