

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE LIGANTE USADO EM CIM POR EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM CO₂

Tiago de Abreu Siqueira (Siqueira, T. A.) Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais IPR – PUCRS, tiago.siqueira@puhrs.br

Victor Kovaski Cescani (Cescani, V. K.) Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais IPR – PUCRS, Faculdade de Engenharia Química

Rodrigo Sebastian Iglesias (Iglesias, R. S.) Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais IPR – PUCRS

João Marcelo Medina Ketzer (Ketzer, J. M. M.) Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais IPR – PUCRS

Resumo

O processo CIM (ceramic injection molding) é uma técnica de processamento que permite a fabricação de peças complexas e de alto desempenho. A fabricação é composta de distintas etapas como a moldagem por injeção, remoção do ligante e sinterização. Uma alternativa à remoção térmica do ligante é a extração com CO₂ supercrítico, que permite num curto período a remoção de aditivos orgânicos sem a criação de defeitos. O presente trabalho, objetiva desenvolver uma metodologia capaz de promover a extração dos ligantes com maior eficiência. Experimentos realizados, em sistema adaptado, sugerem que os ligantes orgânicos são dissolvidos e extraídos por capilaridade, o que pode reduzir o número de defeitos. Dentre as condições testadas a extração em pCO₂ a 220 bar, 70 °C e fluxo de 1 g/min durante 4h, obteve o melhor percentual de extração atingindo 14,45 % dos 17,78 % iniciais.

Palavras-chave: Moldagem por injeção, extração supercrítica, material cerâmico.

Introdução

Dentre as diferentes técnicas de produção de peças e materiais de alto desempenho usados na indústria, destaca-se a moldagem por injeção de pós cerâmicos (CIM = *ceramic injection molding*). A CIM é uma técnica de processamento que permite a fabricação de peças moldadas complexas, em escala industrial (ESCOBAR; SANTOS, DOS, 2015). A fabricação inicia-se pela composição do ligante juntamente com o pó cerâmico, seguido pela moldagem por injeção, remoção do ligante e sinterização.

Uma alternativa interessante à remoção térmica clássica do ligante é a extração com fluidos supercríticos que permitem, num curto período de tempo, a remoção de aditivos orgânicos sem a criação de defeitos nas peças injetadas (CHARTIER; FERRATO; BAUMARD, J., 1995). O dióxido de carbono é o solvente mais comum utilizado em processos supercríticos extrativos, devido ao seu baixo preço e à sua baixa toxicidade. Esta etapa de remoção de ligantes (denominada de “*debinding*” em inglês) consiste em extrair o material orgânico do componente injetado. É a etapa mais crítica do processo, pois a remoção incorreta pode provocar danos estruturais à peça.

Os mecanismos envolvidos no sistema estudado envolvem a solubilidade do gás, difusão e a migração capilar no caso de compostos orgânicos na fase líquida. No entanto, a principal vantagem da remoção supercrítica do ligante é permitir a remoção dos compostos orgânicos a temperaturas baixas. Os ligantes orgânicos são, neste caso, dissolvidos e não degradados (BORDET; CHARTIER; BAUMARD, J. F., 2002). Comercialmente, o processo de extração de ligantes ainda possui um custo elevado, sendo sua tecnologia desenvolvida e importada do exterior. O Brasil possui diversos segmentos de sucesso no uso de CO₂ supercrítico, dessa forma é possível desenvolver uma metodologia e um sistema de extração supercrítica capazes de atender as demandas dos usuários do processo no âmbito nacional.

Metodologia

A Figura 1 apresenta uma descrição esquemática do sistema adaptado para a realização das extrações supercríticas dos ligantes usados nas peças cerâmicas moldadas por injeção, com um range de temperatura de até 250 °C e 700 bar de pressão com um fluxo de CO₂ de 1 g/min até 50 g/min. O sistema controla o fluxo através de uma bomba de CO₂ acoplada a uma *backpressure regulator*. A câmara de extração é composta por um vaso de aço inox 316 com um volume de 200 mL e uma manta termostática acoplada a 2 termopares para controle da temperatura interna do recipiente. O sistema é alimentado por um cilindro de CO₂ líquido que é convertido em CO₂ supercrítico pela ação do sistema de pressurização e aquecimento/resfriamento.

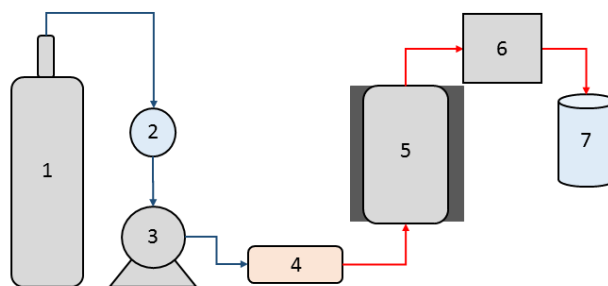


Figura 1. (1) Cilindro de CO₂, (2) Chiller, (3) Bomba de CO₂, (4) Aquecedor, (5) Câmara de extração termostaticada, (6) *Backpressure*, (7) Vaso coletor.

As amostras usadas no experimento possuem aproximadamente 17,78% de seu peso em ligantes, sendo a composição dos ligantes 72% de ceras e 28% de outros ligantes orgânicos. Todas as amostras são pesadas previamente, antes da inserção na câmara de extração. A câmara é carregada com três amostras, logo após, injeta-se o CO₂ a uma taxa de 1g/min até atingir a pressão determinada para a extração. Simultaneamente com a aumento da pressão, acontece o aumento gradativo da temperatura até seu valor pré-estabelecido.

Foram testadas 2 condições de temperatura, 60 e 70°C, juntamente com 3 valores diferentes de Pressão, 200, 220 e 250 bar. O tempo de cada extração foi fixado em 4 horas, sendo este somente o tempo de extração, desconsiderando o tempo necessário para que o reator atingisse a temperatura e a pressão escolhida. O controle de temperatura e pressão é feito através do software fornecido pela *Thar Process*, fabricante do sistema de extração supercrítica, seus valores podem ser acompanhados durante todo o procedimento.

Após a extração, desliga-se o aquecimento de forma lenta e gradativa. Logo após o reator atingir a temperatura ambiente, a pressão é reduzida em intervalos de 10 bar. O percentual de remoção foi obtido pela perda de massa da peça após a extração supercrítica. A diferença mostrada pela balança analítica após fluxo indica a eficiência do processo de extração.

Resultados e Discussões

Os resultados compreendem parte de um projeto ainda em desenvolvimento, sendo estes apenas parciais. Uma caracterização mais aprofundada e outras condições testadas serão apresentadas em um trabalho futuro. Até o momento os dados obtidos durante a extração, bem como suas condições de temperatura, pressão e duração do experimento podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições dos experimentos e seus respectivos percentuais de remoção de ligante.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Amostra	Remoção (%)
60	200	m04	3,43
		m05	2,80
		m09	2,73
		m10	3,76
		m11	3,80
		média de remoção	3,43
70	220	m11	9,42
		m12	9,55
		m13	10,00

		m15	8,98
		Média de remoção	9,49
70	200	m17	7,88
		m18	7,79
		m20	8,3
		m21	8,46
		Média de remoção	8,09
70	250	m23	6,02
		m24	4,05
		m25	4,41
		m26	4,47
		m27	4,96
		Média de remoção	4,47

Com os resultados apresentados na Tabela 1, percebe-se que o aumento de temperatura e o aumento de pressão são parâmetros importantes para a extração supercrítica. O percentual de extração obtido para as condições mais brandas para o par temperatura e pressão (TxP) foi de 3,43 %.

Para a segunda condição testada, a temperatura foi de 70 °C a uma pressão de 220 bar. O índice de remoção atingiu o valor médio de 9,46 %, indicando que o aumento da taxa de remoção aumenta com a temperatura até a temperatura testada.

As condições de TxP do terceiro experimento foram de 70 °C e 200 bar, tendo removido 8,10 % dos ligantes presentes na amostra. A relação entre o aumento da extração com a variação da pressão não é perfeitamente entendida, visto que em condições de baixa pressão, o aumento da pressão provoca uma diminuição da solubilidade, até que esse aumento seja suficiente para alterar a densidade do fluido supercrítico, o que aumenta a solubilidade (SOVOVÁ; NOBRE; PALAVRA, 2016).

O último ensaio foi conduzido sob a temperatura de 70 °C e 250 bar. A condição mais extrema no par TxP até o momento mostrou não ser a melhor condição para a remoção dos ligantes, observado pelo percentual de remoção de apenas 4,47%. A partir dos resultados obtidos a 250 bar, o baixo índice de

remoção pode ser entendido como um afastamento das condições de baixa pressão, tornando mais significativo os efeitos oriundos de outros mecanismos dependentes da temperatura (POVH; MARQUES; MEIRELES, 2001)(SOVOVÁ; NOBRE; PALAVRA, 2016).

Como efeito da extração supercrítica, foi observado em todas as condições a presença de rachaduras nas peças após a extração. Tal efeito pode ter sido ocasionado por um efeito negativo da degradação do ligante residual não extraído durante a extração supercrítica, o que facilitaria a criação de canais preferenciais de deslocamento do ligante degradado comprometendo a resistência mecânica e estrutural das peças (SHUKLA; HILL, 1989). As formações dos defeitos nos materiais cerâmicos podem estar relacionadas à temperatura utilizada no processo, haja vista que uma temperatura elevada, superior ao ponto de fusão do ligante, associada à alta pressão podem promover a degradação dos ligantes em paralelo a extração por capilaridade (KIM, 2010).

Conclusões

Apesar dos resultados preliminares, foi possível observar a dependência do processo de extração com a relação TxP. Foi constatado também que a extração supercrítica ocorreu, em duas das quatro condições testadas, com um percentual relativamente alto, levando em consideração que o processo final de fabricação das peças ainda possui mais uma etapa chamada sinterização, etapa térmica que pode colaborar com o aumento da extração principalmente do ligante residual.

Ainda esperar-se identificar as melhores condições de temperatura e pressão para remoção dos ligantes aumentando a eficiência do processo. O surgimento de rachaduras nas peças sugere a necessidade de uma caracterização morfológica e química mais refinadas, com o intuito de compreender o motivo real de seu surgimento, e com o auxílio da equação da difusividade, pretende-se ainda modelar o perfil da concentração dos ligantes que permaneceram na peça. A segunda lei de Fick tem como variável também o tempo, que por facilidade optou-se por utilizar um tempo fixo de 4 horas para

garantir que a remoção não fosse uma função do tempo, portanto os índices de remoção encontrados no trabalho são referentes a $t \rightarrow \infty$.

Outras técnicas de remoção de ligantes ainda serão testadas, como por exemplo, o uso de solventes orgânicos. A comparação dessa técnica ao uso da extração supercrítica poderá colaborar com a compreensão dos processos extrativos envolvidos e permitirá também realizar uma avaliação econômica dos distintos processos.

Referências

BORDET, F.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J. F. The use of co-solvents in supercritical debinding of ceramics. **Journal of the european ceramic society**, 2002. v. 22, n. 7, p. 1067–1072.

CHARTIER, T.; FERRATO, M.; BAUMARD, J. Supercritical debinding of injection molded ceramics. **Journal of the american ceramic society**, 1995. v. 78, n. 7, p. 1787–1792.

ESCOBAR, C. F.; SANTOS, L. A. DOS. New eco-friendly binder based on natural rubber for ceramic injection molding process. **Journal of the european ceramic society**, 2015. p. 3567–3575. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.006>>.

KIM, S. W. Debinding behaviors of injection molded ceramic bodies with nano-sized pore channels during extraction using supercritical carbon dioxide and n-heptane solvent. **Journal of supercritical fluids**, 2010. v. 51, n. 3, p. 339–344.

POVH, N. P.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. Supercritical co₂ extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*chamomilla recutita* [L.] rauschert). **Journal of supercritical fluids**, 2001. v. 21, n. 3, p. 245–256.

SHUKLA, V. N.; HILL, D. C. Binder evolution from powder compacts: thermal profile for injection-molded articles. **Journal of the american ceramic society**, 1989. v. 72, n. 10, p. 1797–1803.

SOVOVÁ, H.; NOBRE, B.; PALAVRA, A. Modeling of the kinetics of supercritical fluid extraction of lipids from microalgae with emphasis on extract desorption.

Materials, 2016. v. 9, n. 6, p. 423. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/9/6/423>>.

DEVELOPMENT OF BINDER EXTRACTION SYSTEM USED IN *CIM* BY SUPERCRITICAL EXTRACTION WITH CO₂

Abstract

The CIM (ceramic injection molding) is a technique that allows the manufacture of complex and high performance ceramics. The fabrication is composed of different steps, such as injection molding, binder removal and sintering. An alternative to the thermal debinding is the extraction with supercritical CO₂, which allows a short period to remove organic additives without creating defects. This work aims to develop a methodology capable of promoting the extraction of ligands with higher efficiency. Experiments performed in an adapted system suggest that organic binders are dissolved and extracted by capillarity, which can reduce the number of defects. Among the conditions tested, the extraction with *p*CO₂ at 220 bar, 70 °C and a flow rate of 1 g/min for 4h, obtained the best extraction percentage reached 14.45 % of the 17.78 % initials.

Keywords: Injection molding, supercritical debinding, ceramics.