

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE DOIS COMPÓSITOS A BASE DE ZIRCÔNIA PARA MOLDAGEM POR INJEÇÃO

ANALYSIS OF THE THERMAL DEGRADATION OF TWO ZIRCONIA-BASED COMPOSITES FOR INJECTION MOLDING

CARLA CRISTINA GUIMARÃES NOGUEIRA^{1*}, SERGIO BARBOSA RIBEIRO², CIRLENE FOURQUET BANDEIRA³, RENATA MARTINS PARREIRA⁴

1. Professora do curso técnico em Prótese Dentária da Faetec – RJ; 2. Professor mestre do curso de Periodontia e Estágio Supervisionado da UniFOA, Centro Universitário de Volta Redonda, RJ; 3. Professora doutora do Mestrado em Materiais da UniFOA, Centro Universitário de Volta Redonda, RJ; 4. Professora doutora do Mestrado em Materiais da UniFOA, Centro Universitário de Volta Redonda, RJ.

* Rua Joaquim Pinheiro, 377, apto. 507 – bl. 2, Freguesia, Jacarepaguá, RJ, Brasil. Cep.: 22743-660. carlacgn@yahoo.com.br.

Recebido em 10/06/2025. Aceito para publicação em 22/06/2025

RESUMO

A moldagem por injeção cerâmica viabiliza a confecção de peças de pequenas dimensões com alta resistência e complexidade. No entanto, durante o processo de fabricação, a extração dos solventes pode ocasionar defeitos na peça injetada. Assim, este estudo teve como objetivo analisar a degradação térmica de dois grupos de solventes em compósitos cerâmicos para técnica de moldagem por injeção. Para isso, uma zircônia pré-tratada com ácido esteárico foi utilizada em uma proporção de 40% em massa, sendo processada com dois grupos de solventes: o primeiro contendo PEAD e parafina (A1), e o segundo contendo PEAD/PEBD e parafina (A2). Posteriormente, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) para mensurar as taxas de degradação e perda de massa. Observou-se que, em ambas as composições, as taxas de degradação foram convergentes, apresentando resultados semelhantes, nos quais o resíduo indicou perda de zircônia durante a degradação dos solventes.

PALAVRAS-CHAVE: moldagem por injeção de cerâmica; zircônia em pó; solventes orgânicos; análise termogravimétrica.

ABSTRACT

Ceramic injection molding makes it possible to make small parts with high strength and complexity. However, during the manufacturing process, the extraction of solvents can cause defects in the injected part. Thus, this study aimed to analyze the degradation of solvents in zirconia-based ceramic composites. For this, a zirconia pretreated with stearic acid was used in a proportion of 40% by weight, being processed with two groups of solvents: the first containing HDPE and paraffin (A1), and the second containing HDPE/LDPE and paraffin (A2). Subsequently, the samples were submitted to thermogravimetric analysis (TGA) to measure the rates of degradation and mass loss. It was observed that, in both compositions, the degradation rates were convergent, presenting similar results, in

which the residue indicated loss of zirconia during the degradation.

KEYWORDS: ceramic injection molding; zirconia powder; organic solvents; thermogravimetric analysis.

1. INTRODUÇÃO

O advento da moldagem por injeção cerâmica permitiu à indústria a produção em massa de componentes com maior complexidade, menor tamanho, melhor resistência e maior precisão dimensional, aplicáveis em áreas como eletrônica, ortopedia, automotiva e telecomunicações^{1,2}. Essa técnica, no entanto, envolve várias etapas, utilizando altas concentrações de cargas cerâmicas (40 a 70%) dispersas em solventes e aglutinantes que garantem a fluidez necessária ao processo^{3,4}.

Grande parte dos defeitos em peças cerâmicas obtidas por moldagem por injeção decorre do processo de remoção dos veículos orgânicos. Essa remoção deve ser realizada de forma lenta e gradual, sendo facilitada pelos canais inseridos ao longo da peça, que permitem o escoamento dos diferentes ligantes em temperaturas específicas, sem causar colapso estrutural⁵. Quando há uma alta proporção de solventes e de partículas cerâmicas de dimensões micrométricas, são necessários canais tortuosos, de comprimento maior que a espessura da peça e com diâmetro reduzido⁵. Durante a remoção dos solventes, a proporção de pó cerâmico na peça aumenta, resultando em perda de fluidez e no comportamento típico de um sólido quebradiço. Para evitar esse problema, cerca de 3% em massa de solventes devem permanecer na peça, garantindo manuseio adequado até a sinterização⁵.

A extração térmica dos ligantes baseia-se na elevação gradual da temperatura da peça cerâmica, que pode ocorrer ao ar ou em leito poroso. A degradação térmica ao ar é o método mais comum, devido à sua simplicidade. À medida que a

temperatura aumenta, os ligantes são removidos por evaporação; e, conforme o nível de saturação do ligante diminui, o líquido restante na mistura migra para a superfície, onde também evapora. O fluxo de ligantes através das partículas compactadas é um fator crucial nesse processo, ocorrendo de forma líquida (via fluxo capilar) ou gasosa (por evaporação) ⁵.

Assim, visando à preservação dimensional das peças de zircônia obtidas por moldagem por injeção após a remoção dos solventes, este trabalho tem como objetivo mensurar a temperatura de degradação dos aglutinantes nos compósitos de zircônia, utilizando dois grupos distintos de solventes em uma única rota de processamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, utilizou-se:

- Zircônia estabilizada com ítria de grão D50 60µm, densidade de 1.3g/cc, área de superfície específica de 6-8m²/g (GY3Z-R60 3 mol% Y-TZP granules Dental applications Saint-Gobain ZirPro);
- Polietileno de alta densidade (SHC7260LS-L, Braskem);
- Polietileno de baixa densidade (SBC818, Braskem);
- Ácido esteárico vegetal com ponto de fusão de 60°C;
- Cera de parafina com ponto de fusão e fulgor de, respectivamente, 60,3°C e 244°C, penetração 100g/5s a 25°C em partículas de 0.1mm.

Inicialmente, submeteu-se a zircônia ao processo de secagem a 110°C por 1h em uma estufa Quimis (Modelo Q31714-33, número de série 11080907).

Resfriou-se a zircônia em temperatura ambiente, sendo acrescida do ácido esteárico (4% em massa). A mistura foi levada ao moinho de bolas (Pulverisette5, da Marca Alemmar S.A), por 15 minutos a 50 rpm, com o intuito de promover a ligação química com a superfície da zircônia, reduzindo, assim, a interação e melhorando o estado de dispersão das partículas^{2,6}.

Obtiveram-se as amostras a partir da incorporação direta da zircônia pré-tratada aos grupos de aglutinantes no homogeneizador MH-100-220V, número de série 5711, com frequência de 60Hz da MH Equipamentos, por 7 minutos.

Os componentes, suas proporções e a composição da amostra final estão listados na tabela 1, a seguir.

Tabela 1. Amostras de processamento único

AMOSTRAS	SÓLIDOS 40% em massa	AGLUTINANTES 60% em massa
A1	Zr96% AE4%	PEAD 44% PF56%
A2	Zr96% AE4%	PEAD33% PEBD 11% (proporção de 75/25) PF56%

Fonte: Dos autores.

Os ensaios de termogravimetria (TGA) das amostras foram realizados em um equipamento STA 6000 (Análise Térmica Simultânea) da PerkinElmer Ltda, disponível no Laboratório de Caracterização dos Materiais da UniFOA. As curvas foram obtidas através de rampas de aquecimento na faixa de 30°C e 700°C, taxa de 20°C.min⁻¹, com o fluxo de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹ e massa de aproximadamente 10mg, depositada em cápsulas de alumina.

3. RESULTADOS e DISCUSSÃO

Observou-se, como ilustrado na tabela 2, a seguir, que as amostras A1 e A2 apresentaram inicial eliminação da parafina nas temperaturas de 165,0°C e 191,9°C, respectivamente. Os percentuais de perda foram equivalentes aos mensurados para esse aglutinante na composição das amostras, como demonstrado nas tabelas 2 e 3, sendo o percentual esperado de 34,02% para A1 e 35,60% para A2, bem como ao serem atingidas temperaturas próximas das temperaturas de fulgor da parafina.

Seguindo-se o ensaio, às temperaturas de 433,8°C para A1 e 423,6°C para A2, de acordo com a tabela 2, ocorrem as segundas perdas que se mostram similares. A essas temperaturas, há degradação dos aglutinantes, com valores de perda 41,05% e 40,19% e com resíduos convergentes 24,93% e 24,21%, respectivamente para A1 e A2, ressaltando semelhança nas proporções desses dispersantes nas duas amostras, como indicado nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Resultados do TGA das amostras

Amostra	A1	A2
Número de eventos	2	2
Ti (primeiro evento) (°C)	165,0	191,9
Ti (segundo evento) (°C)	433,8	423,6
1º. Perda (%)	34,02	35,60
2º. Perda (%)	41,05	40,19
Resíduo (%)	24,93	24,21

Fonte: Dos autores.

Tabela 3. Proporções esperadas nas amostras

A1	ZR 38,4%, AE 1,6%, PEAD 26,4%, PF 33,6%
A2	ZR 38,4%, AE 1,6%, PEAD 19,8%, PEBD 6,6%, PF 33,6%

Fonte: Dos autores.

Como indicam os gráficos comparativos a seguir, nota-se, no primeiro, similaridade de resultado entre amostras A1 e A2, devido à confluyente degradação dos solventes PEAD e PEBD nas amostras.

Como evidencia o segundo gráfico, o tempo de eliminação e o de degradação dos solventes e dos aglutinantes nas amostras A1 e A2 foram semelhantes, compatíveis com os padrões encontrados na literatura⁷.

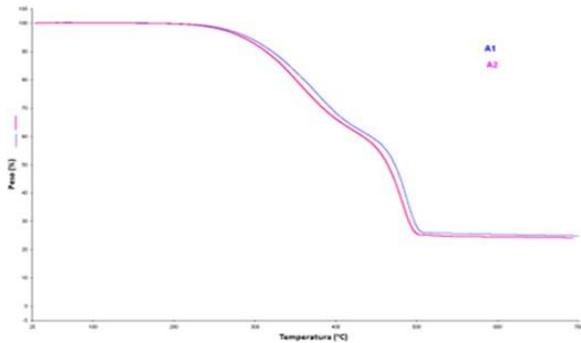


Figura 1. Gráfico comparativo TGA de A1 e A2. **Fonte:** Dos autores.

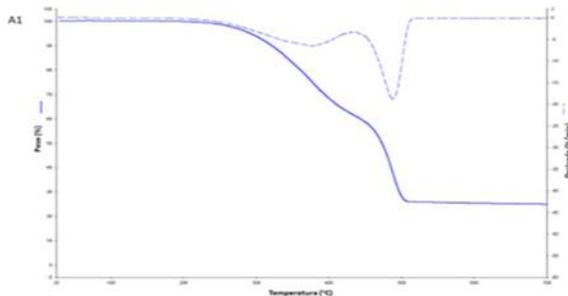


Figura 2. Gráfico TGA de A1 com derivada. **Fonte:** Dos autores.

4. CONCLUSÃO

Observou-se, no primeiro evento, no ensaio TGA, à temperatura de 165,0°C na amostra A1 e à 191,9°C na amostra A2, que a perda proporcional em massa é compatível com a inicialmente mensurada para a parafina.

Demonstrou-se, no ensaio TGA, que, à temperatura de 433,8°C, quando se empregaram os solventes parafina e PEAD (amostra A1), e à 423,6°C, quando se empregaram parafina, PEAD e PEBD (amostra A2), eliminaram-se totalmente os solventes com perda da zircônia na peça. Conclui-se isso devido ao quantitativo do resíduo representar, em massa, menor valor do que o mensurado inicialmente para zircônia, sendo 24,93% em A1 e 24,21% em A2.

Observou-se comportamento semelhante quando se relacionaram as temperaturas e as perdas das massas nas amostras A1 e A2, não apresentando diferenças substanciais entre elas.

5. AGRADECIMENTOS ou FINANCIAMENTO

Ao Professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago, coordenador do Mestrado em Materiais da UniFOA, pelos aconselhamentos e pela disponibilidade em ajudar sempre que solicitado.

A toda a equipe de vendas sul-americana da Saint-Gobain, gerenciada por Rodolfo Fischer Moreira Oliveira, por disponibilizar a zircônia para esta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

[1] Ani SM, Muchtar A, Muhamad N, *et al.* Effects of injection temperature and pressure on green part density for ceramic injection molding. *Advanced*

Materials Research 2013a, 622-623, 429-432. Disponível em:

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.429>.

- [2] Wei L, Zhipeng X, Xianfeng Y, *et al.* Surface modification mechanism of stearic acid to zirconia powders induced by ball milling for water-based injection molding. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011, 94, 1327-1330. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2011.04475.x>.
- [3] Ani SM, Muchtar A, Muhamad N, *et al.* Optimum Powder Loading of Feedstock Based on an Alumina-Zirconia Powder for Ceramic Injection Molding. *Advanced Materials Research* 2013b, 686, 275-279. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.686.275>.
- [4] Auscher MC, Fulchiron R, Fougereuse N, *et al.* Zirconia based feedstocks: influence of particle surface modification on the rheological properties. *Ceramics International* 2017, 43(18), 16950-16956. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.100>.
- [5] Andreola R. Conformação de molas cerâmicas por moldagem por injeção em baixa pressão. [Dissertação] Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul; 2007. Disponível em: <https://repositorio.uces.br/handle/11338/226>.
- [6] Delaroa C, Fulchiron R, Lintingre E, *et al.* Impact of Polymer Binders on the Structure of Highly Filled Zirconia Feedstocks. *Polymers* 2020, 12(10), 2247. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12102247>.
- [7] Dutra LG, Oliveira Jr DL, Bertuol DA. Avaliação dos perfis de degradação térmica de poliolefinas através de TGA e PY-EGA. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2018, Blucher Chemical Engineering Proceedings 2018, 452-455. DOI: 10.5151/cobeq2018-PT.0129.