UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – EESC

GIOVANA GABRIEL PRADO

**PROJETO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS UTILIZANDO
MICROFIBRAS COMO PRECURSORAS DE POROSIDADE**

São Carlos
2014

GIOVANA GABRIEL PRADO

**PROJETO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS UTILIZANDO
MICROFIBRAS COMO PRECURSORAS DE POROSIDADE**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto Mecânico
Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA
VERSÃO CORRIGIDA.
A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-
SE DISPONÍVEL JUNTO AO
DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA
EESC-USP.

**São Carlos
2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

P896p   Prado, Giovana Gabriel
Projeto e caracterização de membranas cerâmicas
utilizando microfibras como precursoras de porosidade /
Giovana Gabriel Prado; orientador Carlos Alberto
Fortulan . São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em
Projeto Mecânico -- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Membranas cerâmicas. 2. Porosidade. 3.
Permeabilidade. 4. Resistência mecânica. 5. Fibras de
polipropileno. 6. Fibras de carbono. 7. Fibras de
álcool polivinílico. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **GIOVANA GABRIEL PRADO.**

Título da dissertação: "Projeto e caracterização de membranas cerâmicas utilizando microfibras como precursoras de porosidade".

Data da defesa: 06/06/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Carlos Alberto Fortulan (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Apro vada

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Cesar Renato Foschini**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP- Bauru)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Sebastião e Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por orientar meus passos, me amparar nos momentos difíceis e me dar a força para seguir sempre em frente.

Agradeço aos meus pais, Sebastião e Maria, pelo amor, carinho, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Às minhas irmãs, Janaina e Jaqueline, pelo amor, carinho e companheirismo, frutos do alicerce construído pelos nossos pais.

Ao Ricardo, meu esposo, pelo amor, paciência, apoio e companheirismo.

À minha filha, Ana Letícia, por cada abraço e cada sorriso. O nosso amor é o recanto de paz que o meu coração sempre encontra.

À minha amiga Camila, minha irmã de coração, por todo incentivo, apoio e contribuições na realização deste trabalho, mas, sobretudo, pela nossa amizade. Obrigada pelo carinho e cumplicidade em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan pela oportunidade, orientação, dedicação e apoio no decorrer de todo o trabalho. Agradeço também por todo incentivo, paciência e amizade.

Ao Prof. Associado Rafael Salomão - SMM/EESC/USP, por disponibilizar as fibras de polipropileno e de álcool polivinílico e pelas discussões acerca delas.

À todos os colegas do Laboratório de Tribologia e Compósitos, em especial ao Luiz Adalberto Penazzi, técnico do LTC, por todo suporte, disposição e amizade.

À empresa Critéria, Indústria e Comércio de Produtos Medicinais e Odontológicos Ltda. pela liberação do período necessário para a realização das atividades deste trabalho, em especial ao Dr. Francisco José Correa Braga pelo apoio e incentivo para nunca parar os estudos.

Ao Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies - IPEN, na pessoa de Olandir V. Corrêa, pelas análises termogravimétricas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da EESC-USP.

À Ana Paula Bueno Bardelotte e Iara Alice de Oliveira, secretárias do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, por todo suporte, informações e amizade.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP pelas instalações utilizadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*Por vezes sentimos que aquilo que
fazemos não é senão uma gota de
água no mar. Mas o mar seria menor
se lhe faltasse uma gota.*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

PRADO, G. G., Projeto e caracterização de membranas cerâmicas utilizando microfibras como precursoras de porosidade – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Este trabalho trata do estudo da introdução de fibras poliméricas como agente porogênico na manufatura de membranas cerâmicas de alta resistência mecânica. Membranas cerâmicas são utilizadas para a separação de substâncias onde a estabilidade química e a resistência à alta temperatura são requeridas; na engenharia mecânica é também aplicada como mancais aerostáticos. A escolha do processo de manufatura destas membranas e o projeto da porosidade da estrutura cerâmica é de grande importância. Quando se utiliza da adição de elementos porogênicos, que são substâncias que se decompõem durante a queima deixando poros (abertos e fechados), altera não somente a porosidade como também a seletividade e permeabilidade da membrana, bem como diminui suas propriedades mecânicas. Este trabalho objetiva membranas com poros micrométricos e submicrométricos para aplicações em microfiltração ou em mancais aerostáticos, porém que tenham a maximização da sua resistência mecânica. Para isso foi idealizada a obtenção de membranas permeáveis com a menor porosidade possível. Então, propôs-se a adição de fibras poliméricas (fibras de polipropileno, fibras de carbono e fibras de álcool polivinílico) como agentes porogênicos em uma massa cerâmica de alumina que após granulada foi prensada na forma de pastilhas e sinterizadas. As membranas foram caracterizadas por ensaios de permeabilidade ao ar, resistência mecânica por flexão a 3 pontos, volume de poros pelo Princípio de Arquimedes e morfologicamente por MEV. A caracterização morfológica das membranas e os resultados de porosidade indicaram que a percolação foi melhorada pela adição de fibras em relação a trabalhos equivalentes que se utilizaram de particulados. As melhores condições de permeação, integridade da matriz e resistência mecânica foram encontradas para as membranas com 1 vol. % de fibras de álcool polivinílico, seguida das membranas com 2 vol. % de fibras de carbono. Com base nos resultados obtidos, foi comprovado que a morfologia alongada das fibras aumenta a probabilidade de contato entre os poros, pois com apenas 2 vol. % de fibras de PVAI, obteve-se uma porosidade total de 33,3 %, porosidade aparente de 17,4 % e permeabilidade específica de $6,32 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, apresentando resistência à flexão de 134,3 MPa, valor este o dobro de quando utilizado 50 vol. % de sacarose como agente precursor com equivalente permeabilidade. As propriedades físicas do agente porogênico como: expansão térmica, dimensões, relação comprimento versus diâmetro afetam enormemente a porosidade, percolação dos poros e integridade da matriz.

Palavras-chave: Membranas cerâmicas. Porosidade. Permeabilidade. Resistência mecânica. Fibras de polipropileno. Fibras de carbono. Fibras de álcool polivinílico.

ABSTRACT

PRADO, G.G., **Design and characterization of ceramic membranes using microfibers as precursors of porosity** – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

This work deals with the study of the introduction of polymeric fibers as porogenic agent in the manufacture of ceramic membranes with high mechanical strength. Ceramic membranes are used for separation of substances where chemical stability and high temperature resistance are required, in mechanical engineering is also applied as an aerostatic bearings. The choice of these membranes manufacturing process and design the porosity of the ceramic structure is of great importance. When using addition of porogenic components, which are substances that decompose during the burning leaving pores (open and closed), not only alters the porosity and also the permeability and the selectivity of the membrane, as well as decreases their mechanical properties. This work aims membranes with micrometric pores and submicrometrics for microfiltration applications or aerostatic bearings, however they having the maximization their mechanic strength. To this was designed to obtain porous membranes with the lowest porosity possible. Then proposed the addition of polymeric fibers (polypropylene fiber, carbon fiber and polyvinyl alcohol fiber) as porogenic agents on a ceramic alumina mass that was granular and pressed the form of discs and sintered. The membranes were characterized by testing the air permeability, mechanical strength by three points flexural, pore volume by Archimedes principle and morphologically by SEM. Morphological characterization of membrane and the results of porosity indicated that the percolation has been improved by adding fibers in relation to the corresponding work where particulates were used. The best conditions of permeation, matrix integrity and mechanical strength were found for the membranes with 2 vol. % of polyvinyl alcohol fibers and membranes with 2 vol. % carbon fibers. Based on these results, it was proven that the elongated morphology of the fibers increases the probability of contact between the pores, because with only 2 vol. % of PVAI fibers, we obtained a total porosity of 33.3 %, apparent porosity of 17.4 % and the specific permeability of $6.32 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, flexural strength of 134.3 MPa, this value is twice than when it is used 50 vol. % sucrose as a precursor agent with equivalent permeability. The physical properties of porogenic agent such as thermal expansion, dimensions and relation length versus diameter affect greatly the porosity, pore percolation and integrity of the matrix.

Keywords: ceramic membranes, porosity, permeability, polypropylene fibers, carbon fibers, polyvinyl alcohol fibers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polipropileno.	34
Figura 2 – Álcool Polivinílico.	37
Figura 3 – Membrana de alumina com partículas de sacarose como agente porogênico, em a) seção da membrana sinterizada à 1500 °C e, em b) partículas de sacarose após moagem de 2h. Dados de DEL COLLE (2010), referente às Figuras 24c e 30c, respectivamente.	39
Figura 4 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido. Dados de DEL COLLE 2010 referente à Figura 33a.	39
Figura 5 – Imagem das fibras de polipropileno em a) menor magnificação e, em b) maior magnificação.	43
Figura 6 – Gráfico de ATG para as fibras de polipropileno.	43
Figura 7 – Imagem das fibras de carbono em a) menor magnificação e, em b) maior magnificação.	45
Figura 8 – Gráfico de ATG para as fibras de carbono.	45
Figura 9 – Imagem das fibras de álcool polivinílico, em a) menor magnificação e em b) maior magnificação.	47
Figura 10 – Gráfico de ATG para as fibras de álcool polivinílico	47
Figura 11 – Sequência metodológica.	49
Figura 12 – Membrana idealizada com dimensões aproximadas.	50
Figura 13 – Sequência experimental realizada para manufatura das membranas. ..	51
Figura 14 – Molde utilizado para prensagem das membranas.	55
Figura 15 – Prensa isostática.	56
Figura 16 – Curva de sinterização das membranas.	57
Figura 17 – Esquema do equipamento experimental para medidas de permeabilidade (adaptado de Vasques, 2001).	60

Figura 18 – Banco de permeabilidade.....	60
Figura 19 – Planejamento experimental da câmara cilíndrica.	61
Figura 20 – Planejamento de corte das membranas para obtenção de barras para ensaio de flexão e amostras para análise microscópica.	62
Figura 21 – Imagem da membrana padrão e das membranas com fibras de polipropileno. Em a) A (membrana padrão); em b) PP5, em c) PP10 e, em d) PP20.	66
Figura 22 – Imagem das membranas com fibras de carbono, em a) C1, em b) C2 e, em c) C5.....	66
Figura 23 – Imagem das membranas com fibras de álcool polivinílico, em a) PV1, em b) PV2 e, em c) PV5.....	66
Figura 24 – Imagem do rompimento da matriz de formulação PP30.	68
Figura 25 – Imagem da micrografia da alumina pura, em menor e maior magnificação, respectivamente.	71
Figura 26 – Em a) e b) PP5; em c) e d) PP10, em e) e f) PP20. Em menor e maior magnificação, respectivamente.	72
Figura 27 – Ilustração esquemática típica das trincas na matriz de alumina devido à expansão térmica das fibras, em a) seção longitudinal e em b) seção transversal.....	73
Figura 28 – Em a) e b) C1; em c) e d) C2; e, em e) e f) C5. Todas em menor e maior magnificação, respectivamente.	74
Figura 29 – Micrografia da porosidade derivada da fibra de carbono nas amostras C5.	75
Figura 30 – Em a) e b) PV1; em c) e d) PV2; em e) e f) PV5. Todas em menor e maior magnificação, respectivamente.....	76
Figura 31 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas PP10 e PP20.	78
Figura 32 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas C1, C2 e C5.	79

Figura 33 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas PV1, PV2 e PV5.....	80
Figura 34 – Posicionamento do corpo de prova para o ensaio de flexão.	82
Figura 35 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas A.	83
Figura 36 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP5. ...	83
Figura 37 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP10. .	84
Figura 38 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP20. .	84
Figura 39 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C1.	85
Figura 40 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C2.	86
Figura 41 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C5.	86
Figura 42 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV1.	87
Figura 43 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV2. ...	88
Figura 44 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV5. ...	88
Figura 45 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas porosas manufaturadas por Del Colle (2010) sem moagem.	89
Figura 46 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas porosas manufaturadas por Del Colle (2010) com 2h de moagem.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais precursores utilizados para produção das fibras de carbono..	36
Tabela 2 – Resultados de permeabilidade obtidos para membranas com 50 vol. % de sacarose sinterizadas a 1500 °C. Dados de DEL COLLE (2010) referentes à Tabela 9.	38
Tabela 3 – Resultados dos testes de imersão para membranas porosas na conformação tubular sinterizadas a 1500 °C. Dados de DEL COLLE (2010) referentes à Tabela 7.	39
Tabela 4 – Composição química do pó de alumina	42
Tabela 5 – Composição química das fibras de polipropileno.....	44
Tabela 6 – Propriedades das fibras de carbono Torayca T300®	46
Tabela 7 – Composição química das fibras de carbono.	46
Tabela 8 – Composição química das fibras de álcool polivinílico.	48
Tabela 9 – Planejamento experimental das formulações.	52
Tabela 10 – Composição e formulação da barbotina padrão A.	52
Tabela 11 – Composição das barbotinas com fibras de polipropileno.	53
Tabela 12 – Composição das barbotinas com fibras de carbono.	54
Tabela 13 – Composição das barbotinas com fibras de álcool polivinílico.....	54
Tabela 14 – Dimensões finais do diâmetro e espessura.	65
Tabela 15 – Resultados de porosidade para as membranas com fibras de PP.....	67
Tabela 16 – Resultados de porosidade para as membranas com fibras de C.....	68
Tabela 17 – Resultados de porosidade para as membranas com fibras de PVAI.....	69
Tabela 18 – Retração das membranas porosas à temperatura de 1500 °C-1h.	70
Tabela 19 – Número de Reynolds das membranas	77
Tabela 20 – Permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de PP.	78

Tabela 21 – Permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de C.	79
Tabela 22 – Permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de PVAI.	81
Tabela 23 – Resultados do Ensaio de Flexão à 3 pontos.....	82
Tabela 24 – Resultados de EDX para a membrana A.	91
Tabela 25 - Resultados de EDX para as membranas com fibras de PP.....	92
Tabela 26 - Resultados de EDX para as membranas com fibras de C.	92
Tabela 27 - Resultados de EDX para as membranas com fibras de PVAI.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASS.	Associado
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise Termogravimétrica
C	Fibras de carbono
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LTC	Laboratório de Tribologia e Compósitos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
PABA	Ácido 4-aminobenzóico
PP	Fibras de polipropileno
PSM	Processos de Separação por Membranas
PV	Fibras de álcool polivinílico
PVAI	Álcool polivinílico
PVB	Polivinil butiral
Re	Número de Reynolds
SMM	Departamento de Engenharia de Materiais
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
D	Diâmetro médio (mm)
$D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Densidade da alumina (g/cm^3)
D_{ap}	Densidade aparente (g/cm^3)
k_1	Permeabilidade Darcyana (m^2)
E	Espessura (mm)
L	Comprimento (mm)
m	Massa (g)
M_i	Massa imersa (g)
M_s	Massa seca (g)
M_u	Massa úmida (g)
$\Delta P/E$	Queda de pressão (Pa/m)
P_{ap}	Porosidade aparente (%)
P_f	Poros fechados (%)
P_t	Porosidade total (%)
R_D	Retração média do diâmetro
R_E	Retração média da espessura
v	Velocidade (m/s)

LETRAS GREGAS

α	Coeficiente de expansão térmica
μ	Viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
μm	Micrometro
ρ	Densidade (kg/m^3)
σ_{rt}	Tensão de ruptura (MPa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivo	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Membranas	23
2.1.1	Membranas: manufatura e propriedades	25
2.1.2	Membranas: aplicações.....	27
2.2	Porosidade	29
2.3	Permeabilidade	30
2.4	Fibras	33
2.4.1	Fibras de polipropileno	34
2.4.2	Fibras de carbono	35
2.4.3	Fibras de álcool polivinílico.....	37
2.5	Principais resultados obtidos com sacarose como agente porogênico	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Materiais.....	41
3.1.1	Agentes porogênicos.....	42
3.2	Método	48
3.2.1	Manufatura das membranas cerâmicas.....	50
3.2.2	Formulações da barbotina e processamento	51
3.2.2.1	Membrana Padrão (A)	52
3.2.2.2	Membranas porosas com fibras de polipropileno (PP).....	53
3.2.2.3	Membranas porosas com fibras de carbono (C) e membranas porosas com fibras de álcool polivinílico (PV)	53
3.2.3	Conformação das membranas	55

3.2.4	Análise Termogravimétrica (ATG)	56
3.2.5	Queima e Sinterização	56
3.2.6	Caracterização estrutural das membranas cerâmicas	58
3.2.6.1	Determinação da porosidade e densidade aparente	58
3.2.6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
3.2.7	Caracterização fluidodinâmica.....	59
3.2.8	Ensaio mecânico de flexão	62
3.2.9	EDX.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1	Manufatura do corpo de prova	65
4.2	Análise da porosidade e densidade aparente das membranas.....	67
4.2	Análise morfológica das membranas	71
4.3	Análise dos testes de permeabilidade ao ar	77
4.4	Ensaio mecânico.....	81
4.5	EDX.....	91
5	CONCLUSÕES	95
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1 INTRODUÇÃO

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. O objetivo principal da utilização de membranas é realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusidade, entre outras), tornando-se a ferramenta mais importante em processos de filtração, uma vez que irá reter partículas e ou micro-organismos, devendo possuir também boa resistência mecânica para suportar a pressão do fluido sobre a membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As cerâmicas destacam-se entre os materiais mais comumente utilizados na produção de membranas microporosas devido à sua estabilidade química, dimensional, alta durabilidade e resistência a alta temperatura e pressão (YANG et al., 1998). Além disso, permitem a fabricação de estruturas microporosas bem variadas com um bom controle de distribuição de tamanho de poros, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas e alta rigidez. A alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2) fazem parte dessa classe de materiais inorgânicos representando importantes opções que permitem aumentar limites da operação de filtração a temperaturas mais elevadas (acima de 1500 °C) e em meios quimicamente mais agressivos, inclusive na etapa de limpeza.

A escolha do processo de manufatura adequado e a seleção de elementos para geração de poros na estrutura é de grande importância na preparação das membranas. O método mais difundido consiste em adicionar um componente disperso que seja degradável e volátil com a temperatura. Esses elementos geralmente são substâncias que se decompõem durante a queima e possibilitam a formação de uma estrutura com tamanho e volume de poros (abertos e fechados) específicos, alterando a porosidade, seletividade e permeabilidade da membrana (STUDART et al., 2006; FORTULAN et al., 2006; DEL COLLE et al., 2009).

Para obtenção de porosidade em membranas cerâmicas são empregadas diversas técnicas, tais como: esponja polimérica (réplica); adição de agente espumante ou aeração do material (*gel casting*); incorporação de agentes porogênicos fugitivos; sinterização incompleta; composição com reação química com

dissociação de fases sendo uma delas gasosa; e, mais recentemente, a prototipagem rápida.

A seleção de elementos para geração de poros também é um fator importante na manufatura de membranas microporosas. Os agentes formadores de poros mais conhecidos incluem: particulados orgânicos (sacarose), inorgânicos (grafite, $\text{Al}(\text{OH})_3$) ou poliméricos (amido, farinha de trigo, poliacrilonitrila).

Para a conformação das membranas porosas são empregados diversos métodos, tais como: sol-gel (YANG et al., 1998), conformação coloidal, extrusão (GU; MENG, 1999) e prensagem isostática (FORTULAN et al., 2006). O desempenho da membrana é definido pelo fluxo e retenção ou seletividade. As propriedades de transporte como a permeabilidade (a gases e líquidos) e a seletividade são parâmetros intrínsecos nos processos de manufatura das membranas, independentemente do tipo de membrana.

Neste trabalho, prevendo poros micrométricos e submicrométricos para aplicação em microfiltração ou em mancais aerostáticos, utilizou-se da prensagem isostática de grânulos cerâmicos de alumina adicionados de fibras poliméricas (fibras de polipropileno e fibras de álcool polivinílico) e fibras inorgânicas (fibras de carbono) como agente precursor de porosidade. Buscou-se a máxima permeabilidade em meio microporoso com manutenção de resistência mecânica suficiente para resistir o gradiente de pressão entre a entrada e a saída dos fluidos. É conceituado que a morfologia alongada das fibras aumenta a probabilidade de contato e, assim, uma quantidade relativa menor deste agente porogênico pode proporcionar permeabilidade necessária para estas aplicações. O mecanismo de atuação das fibras poliméricas está associado a fenômenos de fusão e decomposição, ou seja, geração de canais permeáveis após a queima do material orgânico (INNOCENTINI et al., 2002).

Como referência foram utilizados trabalhos anteriores do grupo de Tribologia e Compósitos da Escola de Engenharia de São Carlos – USP que foram conduzidos com a utilização de partículas de sacarose dispersas na barbotina de alumina. Nestes trabalhos, a pressão praticada nas membranas, geralmente de forma tubular, era limitada pela espessura do tubo que, em um módulo multitubular, não permite projetos compactos que são altamente desejáveis. (DEL COLLE, 2010; HANEDA, 2010; FORTULAN et al., 2006; SILVEIRA et al., 2010).

1.1 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de membranas cerâmicas altamente permeáveis, com a menor porosidade possível, utilizando fibras de polipropileno, carbono e álcool polivinílico como agente porogênico, com a finalidade de aumentar a permeabilidade, porém com a manutenção da resistência mecânica.

Para atingir o objetivo, foram necessárias algumas etapas:

- Obtenção dos pós da matéria-prima adicionados do agente porogênico;
- Obtenção dos corpos porosos na forma de pastilhas;
- Caracterização dos corpos cerâmicos produzidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Membranas

Habert, Borges e Nobrega (2006), definem uma membrana como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

Para Saxena et al. (2009), uma membrana pode ser descrita como uma interfase, usualmente heterogênea, atuando como uma barreira para o fluxo de moléculas e espécies iônicas presentes em líquido e ou em vapores em contato com as duas superfícies. Durante as últimas três décadas, as membranas atraíram a atenção dos químicos e engenheiros químicos e biotecnológicos devido ao seu princípio de separação única, eficiente e seletiva em comparação com outras operações unitárias. A separação com membranas não necessita de aditivos e pode ser realizada isotermicamente em temperaturas baixas, com menor consumo de energia em comparação com outros processos de separação térmica.

Segundo Zawrah et al. (2014), uma membrana cerâmica é um meio filtrante composto por óxidos inorgânicos que permeiam líquidos através de poros e separam materiais sólidos pela retenção. É manufaturada a partir de materiais inorgânicos (não poliméricos), tais como: alumina, titânia, zircônia e alguns materiais vítreos.

As membranas desempenham um papel importante nos processos de separação por membranas. Esses processos são baseados em energia eficiente, de baixo custo, operam à temperatura ambiente e podem ser aplicados na separação de misturas de líquidos e gases. Além disso, quando otimizados, não requerem o uso de produtos químicos (ZAWRAH et al., 2014).

Membranas cerâmicas são utilizadas em processos de filtração para retenção de micro-organismos e separação da mistura água-óleo, onde é indispensável o controle das características de porosidade envolvendo a morfologia do meio microporoso, dimensão, distribuição e intercomunicabilidade ao longo da espessura da membrana. As membranas também são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de

alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos (SORIA, 1995; BHAVE, 1991).

O processo de filtração por membranas é obtido pela pressão do fluido sobre a membrana. Entretanto, a porosidade diminui a resistência mecânica da membrana e, quando a membrana é cerâmica, não apenas a concentração dos poros, mas também a sua morfologia é de extrema importância. O processo de geração de porosidade inclui a porosidade intrínseca obtida pela sinterização incompleta ou extrínseca pela adição de agente porogênico.

As membranas utilizadas em microfiltração são normalmente avaliadas por meio de testes de retenção microbiana. Dependendo do tamanho dos poros o micro-organismo apropriado é selecionado e cresce no meio de cultura adequado para uma concentração que resultaria em uma cobertura de células do tipo monocamada na superfície da membrana. A retenção de micro-organismos é uma das aplicabilidades das membranas cerâmicas. Uma membrana típica de microfiltração possui tamanho de poros entre 0,1 a 10 μm e a sua principal função é atuar como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de determinados componentes e retraindo outros componentes de uma mistura (CHERYAN, 1998).

Segundo Tang et al. (2004), a microfiltração é um processo que utiliza uma membrana microporosa como barreira permeável na separação de duas fases. A utilização de membranas cerâmicas nos processos de microfiltração requer uma força motriz para que ocorra o transporte da espécie (de interesse) através da membrana.

O grande avanço tecnológico alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos complexos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema. (MULDER, 1991).

As membranas podem ser classificadas quanto à sua origem e natureza (natural e sintética), como as membranas orgânicas e inorgânicas. Uma membrana também pode ser classificada de acordo com o material de composição, orgânico (polímeros) ou inorgânico (cerâmicas e metais). Assim, sua estrutura física varia de acordo com as propriedades inerentes do material e ou forma de processamento. De acordo com a permeabilidade podem ser divididas em permeáveis, semi-permeáveis e impermeáveis e, para a porosidade, são classificadas como membranas densas e

porosas. Nas membranas densas, a separação ocorre, basicamente, devido às interações físico-químicas entre o material da membrana e os componentes a serem permeados. Nas membranas porosas, a separação ocorre mecanicamente, por exclusão de tamanho, onde o material rejeitado pode estar tanto dissolvido como em suspensão, dependendo do seu tamanho com relação ao poro da membrana (JUDD; JEFFERSON, 2003).

O desempenho da membrana é definido em termos de dois parâmetros simples: fluxo e retenção ou seletividade. Fluxo ou taxa de permeado é a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana. Seletividade é uma medida da taxa relativa de permeado de vários componentes através da membrana (DEL COLLE, 2010).

A notável estabilidade física e química das membranas cerâmicas lhes permite oferecer um desempenho reprodutível ao longo do tempo, que é comprovado em inúmeras instalações industriais (SONDHI; BHAVE; JUNG, 2003). Segundo Finley (2005), as membranas cerâmicas apresentam alta resistência à pressão, podem ser esterilizadas repetidamente por vapor ou produtos químicos, possuem a capacidade de serem laváveis, podem processar fluidos altamente viscosos e podem se regenerar após incrustação. De acordo com Emani, Uppaluri e Purkait (2013), as membranas cerâmicas, em comparação com as poliméricas, oferecem vários benefícios que incluem boas combinações de estabilidade térmica, mecânica e química que lhes permite ter um longo tempo de vida útil.

2.1.1 Membranas: manufatura e propriedades

As membranas podem ser manufaturadas a partir de uma variedade de materiais, sendo classificadas quanto à sua morfologia, estrutura, natureza e configuração (CHERYAN, 1998). Conhecer o material que compõe a membrana é essencial para casos em que o fator que determina a separação é a afinidade penetrante/material (polimérico ou cerâmico). A seleção das condições de operação também é importante para um bom desempenho na separação. As condições de processamento

determinam a morfologia das membranas e são fundamentais para otimizar as propriedades de transporte (DEL COLLE, 2010).

As propriedades de transporte como a permeabilidade (a gases e líquidos) e a seletividade são parâmetros intrínsecos nos processos de manufatura das membranas, independentemente do tipo de membrana. O desempenho da membrana é definido pelo fluxo e retenção ou seletividade.

Nos processos de microfiltração, a porosidade da membrana associada a uma boa permeabilidade e resistência mecânica são propriedades importantes. Estas propriedades podem conduzir a processos com altos fluxos de permeado e a interações mútuas, que poderá resultar no aumento da separação. Nestes processos, o tipo de aplicação é definido pela natureza do material que constitui a membrana e da sua morfologia.

A manufatura de membranas cerâmicas pode ser realizada por diversas técnicas, tais como: método sol-gel, inversão de fase, extrusão, moldagem de deslizamento, sinterização, colagem da barbotina, colagem em fita, injeção, deposição por eletroforese e prensagem uniaxial e isostática (HAO et al, 2004; K. LI, 2007; KHEMAKHEM et al., 2009; MASMOUDI et al., 2006. CUI et al., 2008; KHARTON et al., 2006; FORTULAN; SOUZA, 1999; STUDART et al., 2006).

A prensagem isostática é um processo de conformação baseado na pressurização hidráulica em alta pressão que age simultaneamente em todas as direções, resultado em peças com alto nível de uniformidade de compactação. O princípio do processo consiste na compressão hidráulica em todas as direções de um molde flexível (elastomérico) cuja cavidade é preenchida com pós e posteriormente selada (FORTULAN, 2013).

A obtenção de porosidade em membranas cerâmicas pode ser obtida por: método da esponja polimérica (réplica); adição de agente espumante ou aeração do material (*gel casting*); incorporação de agentes porogênicos fugitivos; sinterização incompleta; composição com reação química com dissociação de fases sendo uma delas gasosa; e, mais recentemente, a prototipagem rápida.

Na manufatura de materiais cerâmicos como membranas, um agente porogênico é misturado à suspensão ou barbotina, que dará origem ao pó cerâmico. Os agentes formadores de poros mais conhecidos incluem: particulados orgânicos

(sacarose), inorgânicos (grafite, $\text{Al}(\text{OH})_3$) ou poliméricos (amido, farinha de trigo, poliacrilonitrila).

O processo de sinterização para a manufatura das membranas pode mudar a estrutura dos poros das membranas a elevadas temperaturas, o que pode influenciar as propriedades e o desempenho das membranas. Assim, a estabilidade térmica das membranas (em especial as de cerâmica) é de grande importância, pois indica que suas propriedades como composição química, estrutura de fase, tensão mecânica e estrutura dos poros permanecerão inalteradas. A sinterização pode ser descrita como um processo no qual pós, uma vez compactados, são submetidos a temperaturas elevadas, ligeiramente menores que a sua temperatura de fusão. Esse processo envolve uma alteração na estrutura microscópica do material por meio de um ou mais métodos, chamados de mecanismos de transporte, com a finalidade de se obter uma peça sólida coesa. Durante a sinterização, as partículas se unem mais intimamente, reduzindo a porosidade. A força motriz necessária para esse processo é fornecida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento entre os grãos.

2.1.2 Membranas: aplicações

Membranas cerâmicas podem ter diversas aplicações úteis, tais como: processos de filtração para retenção de partículas e ou micro-organismos, filtração do caldo da cana de açúcar, clarificação de sucos de frutas naturais, tratamento de efluentes, separação de emulsões, mancais aerostáticos, etc..

Emani, Uppaluri e Purkait (2014), utilizaram-se de membranas cerâmicas manufaturadas pelo método de compactação uniaxial para microfiltração de emulsões óleo-água. Os valores elevados de rejeição (80-90 %) e bom fluxo de permeação ($24 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{s}$) das membranas manufaturadas indicaram seu uso nos processos de separação óleo-água.

Vasanth (2013), utilizou-se do processo de microfiltração para avaliar o desempenho de membranas cerâmicas em diversas composições de matérias-primas (precursores inorgânicos e argilas) para o tratamento de emulsões óleo-

água. Os resultados apresentaram boa combinação de fluxo de permeado e rejeição, indicando a competência das membranas para aplicação prática.

Membranas cerâmicas têm sido utilizadas, também, nos processos de retenção de bactérias e micro-organismos. Vasanth (2011), avaliou a utilização de membranas cerâmicas preparadas pelo método de compactação uniaxial para uso na microfiltração de bactérias do grupo *Escherichia coli*. Os resultados obtidos confirmaram a eficiência das membranas cerâmicas nos processos de retenção de bactérias e micro-organismos apresentando rejeição máxima de 85 a 99 %. Kroll et al. (2012), fabricou microtubos de zircônia para filtração de vírus pelo método de extrusão obtendo uma membrana cerâmica estável e com altas propriedades virais (99,9 %).

No trabalho de Del Colle et al. (2008), tubos microporosos de alumina com partículas de prata em sua estrutura foram utilizados para a microfiltração de suspensões de bactérias do soro residual do processamento de queijo. Constatou-se que esses tubos foram eficientes na retenção de bactérias devido às partículas de prata aderidas na estrutura cerâmica porosa.

Ainda, DEL COLLE (2010), utilizou-se da prensagem isostática e uso de sacarose como agente porogênico para manufatura de membranas cerâmicas na separação de emulsões óleo de soja/água por microfiltração tangencial. A prensagem isostática mostrou-se eficaz como método de conformação, uma vez que as membranas produzidas apresentaram boa estabilidade mecânica, uniformidade no formato e microestrutura adequada (porosidade, distribuição e tamanho médio de poros) para processos de microfiltração. A caracterização fluidodinâmica também demonstrou que as membranas manufaturadas apresentaram boa permeabilidade em escoamentos de água e ar.

SILVEIRA et al. (2010), desenvolveu materiais cerâmicos porosos obtidos a partir de cerâmicas estruturais (alumina) para a fabricação de mancais aerostáticos utilizando diferentes concentrações de sacarose como agente porogênico. Os resultados obtidos indicaram homogeneidade na distribuição de tamanho dos poros (valor médio de 0,14 μm) na matriz de alumina e que a matriz porosa obtida com 40 % de concentração induzida de sacarose foi a mais adequada para a fabricação de mancais aerostáticos cerâmicos porosos.

2.2 Porosidade

Porosidade é a relação entre a parte sólida e os poros da membrana, isto é, pode ser considerada como a quantidade de vazios em uma estrutura. A porosidade pode ser considerada apenas da parte superficial da membrana, ou seja, da camada filtrante e, neste caso, é expressa em poros/m². Quanto maior a porosidade da subcamada, menor a resistência ao fluxo do solvente através da membrana. A porosidade da membrana relaciona-se diretamente com o processo utilizado em sua preparação ou em seu pós-tratamento (PETRUS, 1997; VIDAL, 2001).

Os sólidos podem eventualmente apresentar microestruturas complexas e a maioria dos materiais são, até certo ponto, porosos. As aplicações práticas de um material podem depender apenas das suas propriedades macroscópicas como condutividade térmica, índice de refração, resistência mecânica, ou então das propriedades de catálise, adsorção e permeação. Lee; Chiang e Tsay (1996), afirmam que as propriedades macroscópicas estão proximamente conectadas à microestrutura porosa do sólido, caracterizada por características tais como densidade, área superficial, porosidade, tamanho de poro, geometria e topologia do poro, além da distribuição do tamanho do poro.

Além da escolha da melhor técnica para a síntese de membranas é preciso também selecionar aditivos para a geração de poros. O mais comum é o uso de substâncias que durante a queima se decomponham e deixem em seu lugar poros, tais como os polímeros orgânicos (TANG et al., 2004; Yang et al., 1998; BIESHEUVEL; VERWIJ, 1999). De acordo com Crovace (2009), os agentes porogênicos devem possuir baixo coeficiente de expansão térmica, ser facilmente removíveis, não gerar gases tóxicos e não deixar resíduos que possam afetar negativamente a bioatividade do material.

A presença de poros em cerâmicas é decorrente das condições de processamento empregadas e pode ter consequências positivas ou não em relação ao desempenho desses materiais (VASCONCELOS, 1997). Em relação ao comportamento mecânico, embora a porosidade controlada seja essencial para funções como membranas, a presença de poros comumente implica em diminuição da resistência mecânica e módulo elástico.

Valores de propriedades, tais como: resistência mecânica, módulo elástico aparente, permeabilidade, condutividade e área superficial decorrem da porosidade, distribuição do tamanho de poros e conectividade entre células vizinhas, características essas definidas durante a produção da cerâmica (RODRIGUES et al., 2004).

Os materiais porosos podem ser grosseiramente divididos em duas categorias gerais: aglomerados (montagens consolidadas e rígidas de partículas) e agregados (montagens não rígidas, não tão firmemente empacotadas de partículas). Muitos géis inorgânicos e cerâmicas são formados por empacotamento de partículas pequenas e subsequente consolidação. Os vazios entre partículas produzem uma rede interconectada que envolve cada partícula. A estrutura final da rede de poros depende principalmente do arranjo original das partículas iniciais e de seus tamanhos, forma e da maneira de empacotamento das partículas constituintes (LEE; CHIANG, TSAY, 1996).

De acordo com Silva (2008), a porosidade pode ser dividida em três grupos: Porosidade Fechada - onde os poros estão isolados, sem contato com outros poros e com a superfície da sua estrutura. Esses poros são indesejáveis por não contribuírem para o transporte do fluido e diminuírem a sua resistência mecânica; Porosidade Aberta – englobam todos os poros que podem ser preenchidos por um fluido. Embora sejam abertos, nem todos contribuem para o escoamento do fluido; Porosidade interconectada – apresenta comunicação com a superfície externa do meio. É a que realmente interessa nos processos de filtração.

2.3 Permeabilidade

O volume de material que atravessa a membrana pode ser medido pela sua permeabilidade. A permeabilidade é a propriedade de um meio poroso que indica a maior ou menor facilidade à passagem do fluido através dos seus poros ou vazios. A passagem do fluido provoca uma perda de energia, que é refletida na forma de queda de pressão ao longo do meio poroso (MIGUEL, 2003; MOREIRA; COURRY, 2004).

Do ponto de vista físico, a permeabilidade é o resultado de uma interação mecânica entre um fluido e as paredes dos poros. Através de propriedades como velocidade do fluido e a pressão exercida por este, é possível deduzir que a dificuldade encontrada pelo fluido para atravessar um meio poroso irá gerar uma queda de pressão no fluido. Esta diferença de pressão (entre a de entrada e a de saída) está diretamente relacionada com a permeabilidade, ou seja, quanto maior a dificuldade do fluido atravessar um meio poroso, maior será a queda de pressão e menor a permeabilidade (VASQUES, 2001).

Nos processos de microfiltração, o controle da porosidade e permeabilidade poderá conduzir a processos com altos fluxos de permeado e a interações mútuas, que poderá resultar no aumento da separação. Embora a porosidade expresse a quantidade total de vazios no volume, para uma mesma quantidade de vazios, a permeabilidade pode ser bem diferente em dois meios, ou seja, o importante é saber como estes vazios estão distribuídos no volume ou distinguir os tipos de poros que existem na estrutura, se esses estão conectados entre si ou não (DEL COLLE, 2010).

A permeabilidade de cerâmicas porosas é um fator importante quando se trata da aplicação em filtros cerâmicos, sendo fundamental na seleção do meio filtrante. Estruturas com baixa permeabilidade não são viáveis para este tipo de aplicação, pois geram baixas taxas de filtração. Porém, podem ser usados para evitar a penetração de agentes indesejáveis que causam danos ao material (STUDART et al., 2006). De acordo com Souza (2008), estruturas com poros grandes favorecem a permeabilidade, mas reduzem a eficiência de coleta das inclusões. Já as estruturas com poros pequenos, aumentam a eficiência de retenção de inclusões sólidas, mas também aumentam a queda de pressão no filtro. Assim, a porosidade deve ser controlada de acordo com as condições de processamento com o intuito de melhor se adaptar à aplicação a qual vai ser empregada.

Segundo Salvini, Innocentini e Pandolfelli (2002), os filtros cerâmicos, para serem aplicáveis, devem apresentar não somente alta permeabilidade e eficiência na retenção de inclusões sólidas, mas também boa resistência mecânica. Tais parâmetros são fortemente influenciados pelo tipo de estrutura cerâmica que se apresenta.

A permeabilidade é usualmente equacionada através de uma relação entre a queda de pressão e a velocidade do fluido durante seu escoamento pelo meio poroso. A equação mais utilizada é a lei de Darcy, que apresenta uma correlação linear entre a queda de pressão e a velocidade de escoamento (PARDO et al., 2001). Darcy, em 1856, foi um dos primeiros a equacionar empiricamente a modificação na energia do fluido causada pela sua passagem através de um meio poroso (INNOCENTINI, PANDOLFELLI, 1999). Darcy propôs que, para baixas velocidades, o gradiente de pressão (dP/dx) de um fluido incompressível com viscosidade (μ), escoando com velocidade (V_s) através de um meio poroso, fosse dado por:

$$\frac{-dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} \times V_s \quad (1)$$

A integração da equação (1) para a espessura L do meio poroso resulta em:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} \times V_s \quad (2)$$

O parâmetro k_1 , conhecido como constante de permeabilidade Darcyana, é uma propriedade apenas da estrutura porosa. A equação (2), conhecida como Lei de Darcy para a permeabilidade, tem o mérito de ser simples e separar as influências do fluido (μ), escoamento (V_s) e meio poroso (k_1). Por ser derivada de ensaios a baixas velocidades, a Lei de Darcy considera unicamente os efeitos do atrito sobre a queda de pressão no filtro (PABLOS, 2008).

Para fluidos compressíveis, a permeabilidade pode ser determinada pela equação de Forchheimer, expressa por:

$$\frac{(P_e^2 - P_s^2)}{2 \times P_e \times E} = \underbrace{\frac{n}{k_1} \times v_s}_{1^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\frac{\rho}{k_2} \times v_s^2}_{2^\circ \text{ termo}} \quad (3)$$

Onde P_e e P_s são, respectivamente, a pressão absoluta na entrada e na saída do filtro; E é a espessura do meio; η e ρ são respectivamente, a viscosidade e densidade do fluido (ar) e v_s é a velocidade superficial de escoamento do fluido. Os

parâmetros k_1 e k_2 são as permeabilidades Darcyana e não-Darcyana, respectivamente.

No modelo de Forchheimer, considera-se que o fluido e o meio poroso exercem influência na queda de pressão através do meio poroso, independentemente um do outro. O primeiro termo da equação (3) corresponde à contribuição das forças viscosas sobre a queda de pressão, devido ao atrito entre as moléculas do fluido e ao atrito entre o fluido e o meio poroso. O segundo termo corresponde às forças inerciais, causadas pela turbulência do fluido e/ou pela tortuosidade do meio poroso. A faixa de velocidade utilizada determina a predominância de um ou outro termo. Para baixas velocidades, normalmente apenas o primeiro termo é significativo, então a equação (3) reduz-se ao modelo de Darcy (equação 2).

2.4 Fibras

Fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, cuja razão entre comprimento e diâmetro seja, no mínimo, igual a 100.

As fibras utilizadas como matéria-prima nos processos de manufatura são classificadas quanto à sua origem, que pode ser natural, artificial ou sintética. As fibras naturais são retiradas prontas da natureza e podem ser classificadas em animal, vegetal ou mineral. As fibras artificiais são produzidas pelo homem utilizando como matéria-prima polímeros naturais que são regenerados dando origem a novas fibras.

Segundo Mano e Mendes (1999), as principais características que uma fibra deve possuir são:

- Estabilidade ao ar, luz, calor e umidade;
- Resistência a micro-organismos e a insetos;
- Resistência a solventes, detergentes e oxidantes;
- Resistência mecânica, muito baixa deformação permanente por tração;
- Resiliência, pouco amassamento, facilidade de empacotamento;
- Resistência à abrasão;
- Baixa absorção de odores.

Fibras tem sido bastante utilizadas na construção civil como reforço de matrizes de cimento. O caráter e o desempenho dos compostos de matriz cimentícia reforçados com fibras altera-se em função da formulação do compósito, assim como das características da fibra empregada (ZOLLO, 1997). O tipo de fibra, a geometria, a distribuição, a orientação das fibras na matriz e a concentração volumétrica são fatores que afetam o comportamento mecânico dos compósitos (ZOLLO; HAYS, 1994).

Em geral, fibras podem ancorar superfícies fraturadas, provocando diminuição da intensidade de tensão crítica e aumentando a dissipação de energia por meio de diferentes mecanismos que envolvem a fratura ou a deformação plástica das fibras. Vários autores tem relatado experiências positivas empregando fibras curtas com extremidades mais largas. Estas extremidades permanecem ancoradas na matriz, dificultando o processo de propagação de fissuras (SUN et al., 2001).

2.4.1 Fibras de polipropileno

Em função do tipo de tecnologia de produção utilizada, as fibras de polipropileno podem apresentar uma estrutura do tipo monofilamento – macrofibras produzidas individualmente – ou multifilamento – microfibras agrupadas formando filmes (redes) de fibras (BENTUR; MINDESS, 1990). A molécula do polipropileno é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Polipropileno.

Vários autores têm investigado os efeitos da adição de fibras poliméricas em concretos refratários. A concepção correta dos parâmetros geométricos das fibras poliméricas (comprimento e diâmetro) é importante na otimização da permeabilidade do concreto após a queima. Valores selecionados adequados de comprimento da

fibra e diâmetro maximizam o nível de permeabilidade. Esta dependência geométrica está relacionada com a capacidade que as fibras utilizadas têm de gerar uma ligação eficaz entre as diferentes regiões da estrutura do concreto (SALOMÃO; ZAMBOM; PANDOLFELLI, 2006).

Fibras de polipropileno com um diâmetro constante e comprimentos diferentes foram adicionados a um concreto refratário para determinar os seus efeitos sobre a permeabilidade e porosidade do concreto. O aumento da permeabilidade, mecanismo desencadeado pela adição de fibras, foi associado com a geração de canais permeáveis que resultou da ligação de poros e caminhos já presentes na estrutura com os deixados pelas fibras. (SALOMÃO et al., 2003).

Domiciano et al. (2003), utilizou-se da adição de fibras de polipropileno com diferentes comprimentos para a preparação de concretos a fim de estabelecer relações entre o aumento de permeabilidade e as condições de processamento. Os resultados apresentaram aumentos expressivos de permeabilidade nas amostras contendo fibras para todos os comprimentos. Também, a presença de fibras mais longas permitiu que os canais gerados após o tratamento térmico alcançassem maiores distâncias dentro da estrutura do concreto.

Segundo Salomão e Pandolfelli (2003), fibras de polipropileno podem atuar favoravelmente durante o processo de secagem de concretos refratários aumentando a velocidade de secagem e minimizando os riscos de explosão. Sua atuação está baseada no aumento de permeabilidade que ocorre nesses materiais na faixa de temperatura correspondente à fusão e degradação térmica do polímero. Ao criar novos caminhos permeáveis que interconectam várias regiões do concreto, as fibras permitem que o vapor de água possa deixar a estrutura mais rapidamente, diminuindo os níveis de pressurização interna.

2.4.2 Fibras de carbono

As fibras de carbono, como as fibras de vidro, foram os primeiros reforços utilizados para aumentar a rigidez e resistência de materiais compósitos avançados leves, comumente utilizados em aeronaves, equipamentos de recreação e

aplicações industriais. A fibra de carbono é produzida por meio de processos controlados de pirólise de um material precursor. Os precursores comercialmente importantes são: *Rayon*, *Polyacrylonitrile (PAN)* e *Mesophase Pitch*. Suas estruturas químicas e o rendimento em peso da fibra de carbono são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais precursores utilizados para produção das fibras de carbono.

Precursor	Estrutura	Rendimento (Peso %)
<i>Rayon</i>	$(C_6H_{10}O_5)_n$	20-25
<i>PAN</i>	$(CH_2-CH)_n$	45-50
<i>Mesophase Pitch</i>	CN	75-85*

Fonte: CHAWLA (1998); *Não inclui as perdas na etapa de conversão da “mesophase” inicial antes da preparação da fibra precursora.

Fibras de carbono, quando comparadas com outros materiais de engenharia, são utilizadas predominantemente em aplicações envolvendo redução de massa pelo fato de possuírem elevados valores de resistência à tração, módulo de elasticidade extremamente elevado e baixa massa específica.

De acordo com Hull (1995), a alta resistência à tração e o alto módulo de elasticidade das fibras de carbono se devem ao paralelismo entre os eixos das fibras. Seus diâmetros estão entre 7 e 8 μm e são formadas por monocristais, que se juntam e formam o grafite, que é uma forma alotrópica do carbono. Entre os átomos de carbono as ligações são covalentes (ligações químicas fortes) e entre os planos existe ligações do tipo Van der Waals (ligações fracas).

As fibras de carbono comercialmente disponíveis podem duplicar seus valores de módulo de elasticidade dos compósitos em relação às outras fibras de reforço, tais como aramida, e exceder os metais em resistência à tração. Quando se utilizam materiais compósitos de fibras de carbono, a sua resistência e módulo de elasticidade podem ser orientados de modo otimizado para minimizar a massa final. Além da resistência e rigidez, as fibras de carbono possuem excelente resistência à fadiga, características de amortecimento de vibrações, resistência térmica e estabilidade dimensional. As fibras de carbono possuem também boa resistência

elétrica e térmica e são quimicamente inertes, exceto quanto à oxidação (CALLISTER, 1997).

2.4.3 Fibras de álcool polivinílico

O álcool polivinílico (PVAI) foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do acetato de polivinila. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o álcool polivinílico e o acetato de polivinila por meio das reações de esterificação e saponificação (MARTEN, 1985). A molécula do álcool polivinílico é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Álcool Polivinílico.

As propriedades básicas do álcool polivinílico dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Estudos de obtenção de PVAI vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e pela introdução de grupos funcionais para melhorar ou conferir propriedades específicas (ARANHA; LUCAS, 2001).

Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido (MARTEN, 1985). Ainda, é um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas.

O PVAI tem sido amplamente utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, protetor de colóide (OKAYA; SUZUKI; KIKUCHI, 1999) e na obtenção do polivinil butiral (PVB) (MARTEN, 1985). O PVAI também tem sido utilizado como carreador de medicamentos, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (BATYRBEKOV; ISKAKOV; ZHUBANOV, 1998). Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases (MARTEN, 1985), aumentar a processabilidade e a resistência térmica (BATYRBEKOV; ISKAKOV; ZHUBANOV, 1998; FINCH, 1973), a

capacidade de estabilização de dispersões e a biocompatibilidade (FINCH, 1973), a permeabilidade e a biodegradabilidade (SAUNDERS, 1973).

As fibras de álcool polivinílico tem sido utilizadas em substituição ao amianto em fibrocimento e como reforço de materiais utilizados na construção civil.

2.5 Principais resultados obtidos com sacarose como agente porogênico

O trabalho desenvolvido no Doutorado de Roberta Del Colle (DEL COLLE, 2010) foi resumido, pois trata-se de um estudo preliminar e tem materiais e manufatura similares ao do presente trabalho. Portanto, é uma referência indispensável.

No trabalho de Del Colle (2010), foi empregada a alumina calcinada A 1000 SG (ALMATIS, Inc.) como matéria-prima, com diâmetro médio equivalente de partícula de 0,4 μm e área superficial de 8,4 m^2/g . Como agente porogênico foi utilizada sacarose para análise (P.A.) Synth. A barbotina foi obtida com meio solvente de álcool isopropílico (P.A.) e, como ligante, foi utilizado o polivinil butiral (PVB / Butvar B 98).

Partículas de sacarose foram fraturadas mecanicamente e manualmente em almofariz e pistilo, classificadas em peneiras e moídas em diferentes tempos de moagem. Foi introduzido 50 vol. % de sacarose na massa de alumina e os resultados selecionados estão apresentados na Tabela 2 para membranas na forma de pastilhas e, na Tabela 3, para membranas na conformação tubular.

Tabela 2 – Resultados de permeabilidade obtidos para membranas com 50 vol. % de sacarose sinterizadas a 1500 °C. Dados de DEL COLLE (2010) referentes à Tabela 9.

Porosidade aparente (%)	Permeabilidade Darcyana k_1 (m^2)	Relação k_1/P_{ap} (m^2)
33,12	$2,31 \times 10^{-12}$	$6,97 \times 10^{-12}$

Tabela 3 – Resultados dos testes de imersão para membranas porosas na conformação tubular sinterizadas a 1500 °C. Dados de DEL COLLE (2010) referentes à Tabela 7.

Porosidade total (%)	Porosidade aparente (%)	Poros fechados (%)	Densidade aparente (g/cm ³)
63,2	33,91	29,31	2,22

A Figura 3 apresenta as imagens de MEV, sendo que a Figura 3a se refere à seção da membrana e a Figura 3b ao aspecto do agente porogênico adicionado.

Figura 3 – Membrana de alumina com partículas de sacarose como agente porogênico, em a) seção da membrana sinterizada à 1500 °C e, em b) partículas de sacarose após moagem de 2h. Dados de DEL COLLE (2010), referente às Figuras 24c e 30c, respectivamente.

A Figura 4 apresenta a curva de queda de pressão em função da velocidade do fluido para as membranas com 50 vol. % de sacarose como agente porogênico.

Figura 4 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido. Dados de DEL COLLE 2010 referente à Figura 33a.

Del Colle (2010), manufacturou membranas porosas utilizando 50 vol. % de sacarose em processo sem moagem do agente porogênico e, com 2h de moagem. A resistência mecânica à flexão obtida foi de $52,9 \pm 3,3$ e $79,9 \pm 14,6$ MPa para as membranas sem moagem e com 2h de moagem, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Membranas cerâmicas porosas na forma de pastilhas, tendo como componentes estruturais alumina e agente porogênico fibroso (fibras de polipropileno, fibras de carbono e fibras de álcool polivinílico) em diferentes formulações e dimensões foram manufaturadas e caracterizadas quanto a porosidade, a permeabilidade e resistência mecânica por flexão à 3 pontos.

A seleção das fibras de polipropileno foi baseada no seu histórico de aplicação em concretos refratários e baixo custo comercial. Devido aos resultados preliminares de expansão térmica e ruptura da matriz foram experimentadas as fibras de carbono, devido à possibilidade de ganho mecânico em temperatura menor que a temperatura de oxidação, e as fibras de álcool polivinílico, devido à sua maior compatibilidade com cerâmicas e menor expansão térmica linear.

3.1 Materiais

Para a manufatura das membranas foram utilizados o material matricial, o agente porogênico e os materiais auxiliares de processamento.

Como material matricial foi selecionada a alumina calcinada 1000 SG (ALMATIS, Inc.) com diâmetro médio equivalente de partícula de 0,4 μm e densidade de 3,99 g/cm^3 . A alumina foi selecionada devido à sua importância como material base da estrutura porosa e propriedades mecânicas e biológicas muito difundidas.

A análise da composição química do pó de alumina foi realizada por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com o equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 em atmosfera de vácuo. A Tabela 4 apresenta a porcentagem dos óxidos dos elementos químicos encontrados.

Tabela 4 – Composição química do pó de alumina

Óxidos	Pó de alumina
Al_2O_3 (%)	99,760
SiO_2 (%)	0,096
Fe_2O_3 (%)	0,022
Ag_2O (%)	0,007
ZnO (%)	0,006
CaO (%)	0,057
BaO (%)	0,024
V_2O_5 (%)	0,021
NiO (%)	0,004

3.1.1 Agentes porogênicos

Como agente formador de poros foram utilizadas:

a) Fibras de polipropileno (PP)

As fibras de polipropileno (FITESA, Brasil) utilizadas foram cedidas pelo Prof. Ass. Rafael Salomão SMM/EESC/USP e foram previamente caracterizadas no presente trabalho. Apresentavam dimensões de 1 mm de comprimento (L), diâmetro médio (D) de $32 \pm 3,96 \mu\text{m}$ (L/D~33) e densidade de $0,99 \text{ g/cm}^3$. A Figura 5 apresenta as imagens das fibras de polipropileno.

Figura 5 – Imagem das fibras de polipropileno em a) menor magnificação e, em b) maior magnificação.

A Figura 6 ilustra a análise termogravimétrica, realizada no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies – IPEN.

Figura 6 – Gráfico de ATG para as fibras de polipropileno.

Pelas análise do gráfico expresso na Figura 6, as fibras de polipropileno começaram a se decompor em 290 °C e foram totalmente decompostas em, aproximadamente, 400 °C.

A análise da composição química das fibras de polipropileno foi realizada por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com o

equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 em atmosfera de vácuo. A Tabela 5 apresenta a porcentagem dos óxidos dos elementos químicos encontrados.

Tabela 5 – Composição química das fibras de polipropileno.

Óxidos	Fibras de polipropileno
Na ₂ O (%)	44,941
TiO ₂ (%)	35,989
Al ₂ O ₃ (%)	10,841
SO ₃ (%)	4,357
CaO (%)	2,269
Fe ₂ O ₃ (%)	0,616
K ₂ O (%)	0,240
Ag ₂ O (%)	0,417

Para todas as fibras, os óxidos estão distribuídos entre os elementos detectáveis, uma vez que o modelo EDX-720 não identifica elementos de baixo peso molecular como o carbono.

b) Fibras de carbono (C)

As fibras de carbono (Toray Industries, Inc.) utilizadas para a manufatura das membranas cerâmicas porosas apresentavam 1 mm de comprimento (L), diâmetro médio (D) de $8 \pm 0,45 \mu\text{m}$ (L/D 125) e densidade de $1,7 \text{ g/cm}^3$. Estas fibras são identificadas comercialmente por Torayca T300®. A Figura 7 apresenta as imagens das fibras de carbono.

Figura 7 – Imagem das fibras de carbono em a) menor magnificação e, em b) maior magnificação.

A Figura 8 ilustra a análise termogravimétrica, realizada no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies – IPEN.

Figura 8 – Gráfico de ATG para as fibras de carbono.

Pela análise do gráfico expresso na Figura 8, as fibras de carbono começaram a se decompor em 500 °C e foram totalmente decompostas em, aproximadamente, 730 °C.

As propriedades mecânicas das fibras de carbono utilizadas estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades das fibras de carbono Torayca T300®.

Tipo de fibras	Número de filamentos	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento até a ruptura (%)	Massa por unidade de comprimento (g/1000 m)
T300	6000	3530	230	1,5	396
$\alpha = - 0,41 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}.$					

Fonte: <http://www.toraycfa.com/pdfs/ToraycaSummaryDataSheet.pdf> (2013).

As fibras de carbono utilizadas neste trabalho foram de 6000 filamentos.

A análise da composição química das fibras de carbono foi realizada por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com o equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 em atmosfera de vácuo. A Tabela 7 apresenta a porcentagem dos óxidos dos elementos químicos encontrados.

Tabela 7 – Composição química das fibras de carbono.

Óxidos	Fibras de carbono
Na ₂ O (%)	59,263
TiO ₂ (%)	1,677
Al ₂ O ₃ (%)	10,433
SO ₃ (%)	4,357
CaO (%)	2,416
Fe ₂ O ₃ (%)	2,909
K ₂ O (%)	1,160
Ag ₂ O (%)	0,228
Cs ₂ O	3,772
Cr ₂ O ₃	0,515
CuO	0,291
NiO	0,174
Co ₂ O ₃	0,130

c) Fibras de álcool polivinílico (PV)

As fibras de álcool polivinílico utilizadas foram cedidas pelo Prof. Ass. Rafael Salomão SMM/EESC/USP. Apresentavam 18 mm de comprimento (L), diâmetro médio (D) de $14 \pm 6,22 \mu\text{m}$ (L/D~1286) e densidade de $1,4 \text{ g/cm}^3$. A Figura 9 apresenta as imagens das fibras de álcool polivinílico e a Figura 10 ilustra a análise termogravimétrica, realizada no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies – IPEN.

Figura 9 – Imagem das fibras de álcool polivinílico, em a) menor magnificação e em b) maior magnificação.

Figura 10 – Gráfico de ATG para as fibras de álcool polivinílico

Pela análise do gráfico expresso pela Figura 10, as fibras de álcool polivinílico começaram a se decompor em 200 °C e foram totalmente decompostas em, aproximadamente, 700 °C.

A análise da composição química das fibras de álcool polivinílico foi realizada por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com o equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 em atmosfera de vácuo. A Tabela 8 apresenta a porcentagem dos óxidos dos elementos químicos encontrados.

Tabela 8 – Composição química das fibras de álcool polivinílico.

Óxidos	Fibras de álcool polivinílico
Na ₂ O (%)	47,823
Al ₂ O ₃ (%)	28,849
SO ₃ (%)	13,685
CaO (%)	4,779
Fe ₂ O ₃ (%)	0,369
K ₂ O (%)	0,118
Ag ₂ O (%)	0,263
SiO ₂	3,814
CuO	0,299

Como solvente do ligante e meio líquido da barbotina foi utilizado o álcool isopropílico P.A. (Synth), de densidade 0,786 g/cm³.

Como ligante orgânico foi utilizado o polivinil butiral (PVB/BUTVAR B 98), com densidade de 1,1 g/cm³, para promover a adesão superficial e a liga na barbotina.

Como defloculante, foi utilizado o ácido 4-aminobenzóico (PABA) da VETEC, com densidade de 1,38 g/cm³.

3.2 Método

O trabalho experimental foi dividido em duas etapas.

A primeira etapa envolveu a manufatura de membranas cerâmicas com alumina pura e membranas cerâmicas porosas com as fibras de polipropileno. Nesta fase foram obtidas cinco tipos de membranas quanto à concentração do agente porogênico (A, PP5, PP10, PP20 e PP30).

Na segunda etapa foram manufaturadas membranas cerâmicas porosas com as fibras de carbono e com as fibras de álcool polivinílico. Nesta fase foram obtidas seis tipos de membranas quanto à concentração do agente porogênico (C1, C2, C5, PV1, PV2 e PV5).

A metodologia utilizada na realização deste trabalho está representada pela Figura 11. A manufatura dessas membranas foi planejada para avaliar qual teria melhor desempenho nos ensaios de permeabilidade ao ar com minimização da perda de resistência mecânica.

Figura 11 – Sequência metodológica.

3.2.1 Manufatura das membranas cerâmicas

A membrana idealizada para o trabalho tem a forma de pastilha de diâmetro (D) de 32 mm e espessura (L) de 6 mm. A Figura 12 ilustra o desenho esquemático desta membrana.

Figura 12 – Membrana idealizada com dimensões aproximadas.

O processamento cerâmico empregado para obtenção de membranas porosas envolveu inicialmente a formulação e obtenção da barbotina, seguido de conformação e queima das pastilhas. A conformação das membranas foi realizada por prensagem uniaxial e a compactação por prensagem isostática a 100 MPa. A metodologia empregada no processo de manufatura das membranas cerâmicas é ilustrada pela Figura 13.

Figura 13 – Sequência experimental realizada para manufatura das membranas.

3.2.2 Formulações da barbotina e processamento

A formulação das barbotinas aplicadas neste trabalho foram agrupadas em função do agente porogênico aplicado. A Tabela 9 exemplifica o planejamento experimental para as membranas adicionadas de fibras.

Tabela 9 – Planejamento experimental das formulações.

	Padrão	Fibras de PP				Fibras de C			Fibras de PVAI		
Denominação	A	PP5	PP10	PP20	PP30	C1	C2	C5	PV1	PV2	PV5
Fibras (vol. %)	---	5	10	20	30	1	2	5	1	2	5

A mistura, desaglomeração e homogeneização da matéria-prima utilizada para o preparo da barbotina foram realizadas em moinho de bolas, com jarro de polietileno de alto peso molecular carregado com 500 g (40 vol. %) de esferas de zircônia 3Y Ø 10 mm como elementos de moagem, tendo uma capacidade volumétrica útil de 100 mL. O jarro foi carregado em uma concentração de 25 vol. % de sólidos e 75 vol. % de líquido (73 vol. % de álcool isopropílico e 2 vol. % de PVB) e colocado no moinho de bolas por 12 horas.

3.2.2.1 Membrana Padrão (A)

Neste grupo não foi adicionado agente porogênico e é a referência zero para permeabilidade e propriedade mecânica. A Tabela 10 mostra a formulação da barbotina experimentada.

Tabela 10 – Composição e formulação da barbotina padrão A.

A			
	ρ (g/cm ³)	vol. %	m (g)
Alumina	3,99	25	99,75
PVB	1,1	2,00	2,20
Álcool isopropílico	0,786	73	57,38

Após a mistura dos componentes da barbotina, o álcool isopropílico foi evaporado com auxílio de um soprador de ar quente. Os pós obtidos foram granulados e classificados em malha de aço inoxidável de #100 mesh.

3.2.2.2 Membranas porosas com fibras de polipropileno (PP)

O jarro foi carregado em uma concentração de 25 vol. % de sólidos (alumina e fibras de polipropileno) e 75 vol. % de líquido (73 vol. % de álcool isopropílico e 2 vol. % de PVB). Inicialmente o jarro foi carregado com alumina e álcool isopropílico e colocado no moinho de bolas por 12 horas. Posteriormente, adicionou-se as fibras de polipropileno, a qual foi misturada na barbotina por 2 horas. Após, adicionou-se o PVB que foi misturado na barbotina por 30 minutos. A quantidade em massa utilizada para componente da barbotina é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição das barbotinas com fibras de polipropileno.

Materiais		PP5	PP10	PP20	PP30
	ρ (g/cm ³)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)
Alumina	3,99	94,76	89,78	79,80	69,80
Fibras de PP	0,99	1,24	2,48	4,95	7,43
PVB	1,1	2,20	2,20	2,20	2,20
Álcool isopropílico	0,786	57,38	57,38	57,38	57,38

Após a mistura dos componentes da barbotina, o álcool isopropílico foi evaporado com auxílio de um soprador de ar quente. Os pós obtidos foram granulados e classificados em malha de aço inoxidável de #100 mesh.

3.2.2.3 Membranas porosas com fibras de carbono (C) e membranas porosas com fibras de álcool polivinílico (PV)

Inicialmente foi utilizado o mesmo procedimento da preparação das barbotinas de alumina com fibras de polipropileno. Entretanto, após a mistura dos componentes estruturais, verificou-se que ocorreu quebra das fibras de carbono, enquanto que as fibras de álcool polivinílico formaram um grande aglomerado devido à sua geometria

alongada. Assim, optou-se por misturar as fibras somente após a moagem, secagem e classificação da barbotina somente com alumina, como descrito a seguir.

Inicialmente o jarro foi carregado com alumina e álcool isopropílico e colocado no moinho de bolas por 12 horas. Posteriormente, adicionou-se o PVB que foi misturado na barbotina por 30 minutos.

Após a mistura, o álcool isopropílico foi evaporado com um soprador de ar quente. O pó obtido foi granulado e classificado em malha de aço inoxidável de #100 mesh. As fibras de carbono e de álcool polivinílico foram misturadas ao pó para preparação das membranas porosas com fibras de carbono e de álcool polivinílico, respectivamente.

A quantidade em massa utilizada para cada componente da barbotina é apresentada na Tabela 12. As massas de PVB e álcool isopropílico foram as mesmas das barbotinas com fibras de polipropileno.

Tabela 12 – Composição das barbotinas com fibras de carbono.

Materiais		C1	C2	C5
	ρ (g/cm ³)	m (g)	m (g)	m (g)
Alumina	3,99	98,75	97,76	94,76
Fibras de C	1,7	0,43	0,85	2,13

Com processamento da barbotina análogo ao com fibras de carbono, foram preparados os pós das composições com fibras de PVAI. As formulações estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição das barbotinas com fibras de álcool polivinílico.

Materiais		PV1	PV2	PV5
	ρ (g/cm ³)	m (g)	m (g)	m (g)
Alumina	3,99	98,75	97,76	94,76
Fibras de PVAI	1,4	0,35	0,70	1,75

3.2.3 Conformação das membranas

Os pós obtidos foram depositados em uma matriz cilíndrica de aço-liga VC 130 temperado para a conformação das membranas e, então, prensado uniaxialmente a 10 MPa. A Figura 14 apresenta o molde utilizado.

Figura 14 – Molde utilizado para prensagem das membranas.

Após a prensagem uniaxial, as membranas foram embaladas à vácuo em filme elastomérico e prensadas isostaticamente a 100 MPa. Esta etapa visa a compactação uniforme da pastilha conformada, além de diminuir a porosidade intrínseca (poros abertos e fechados), sem causar excessiva fratura dos agentes porogênicos. Por esta associação de métodos obteve-se a conformação satisfatória pela prensagem uniaxial e a compactação uniforme intrínseca da prensagem isostática. A Figura 15 apresenta a prensa isostática utilizada.

Figura 15 – Prensa isostática.
Fonte: FORTULAN, 2013.

3.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em sistema de análise térmica com o equipamento Shimadzu TA 60 WS, no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies (IPEN - SP).

3.2.5 Queima e Sinterização

Depois de prensadas isostaticamente, as membranas foram queimadas para remoção do agente porogênico e sinterização. A sinterização ocorreu em forno tipo câmara Lindberg Blue/M em atmosfera de ar, com a curva de aquecimento apresentada: temperatura ambiente até 150 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min; de 150 até 600 °C a 1,4 °C/min; de 600 até 1200 °C a 5 °C/min; e

finalmente até 1500 °C a 6 °C/min, com patamar de 60 minutos, seguido de resfriamento do forno até a temperatura ambiente. A Figura 16 apresenta a programação do forno para o processo de queima e sinterização das membranas e foi baseada em sinterização (incompleta), proposta por DEL COLLE (2011).

Figura 16 – Curva de sinterização das membranas.

A rampa da temperatura ambiente até 150 °C é dedicada à remoção dos solventes; a rampa de 150 a 600 °C, com baixa taxa de aquecimento, é dedicada à degradação e início de volatilização do ligante e agente porogênico; a rampa de 600 a 1200 °C é dedicada à remoção dos resíduos de ligante e agentes porogênicos e início da formação do pescoço entre as partículas cerâmicas; a rampa de 1200 a 1500 °C é dedicada à densificação; e, a rampa patamar a 1500°C para a sinterização incompleta. Os corpos de prova foram sinterizados simultaneamente e, pelo observado nos gráficos termogravimétricos expressos pelas Figuras 6, 8 e 10, como não há mudança de fase (fusão) da fibra de carbono, foi considerado que a presente programação teria um comportamento conservador.

3.2.6 Caracterização estrutural das membranas cerâmicas

As membranas sinterizadas foram caracterizadas pela determinação da porosidade e retração de queima, seguida de imagem em MEV.

3.2.6.1 Determinação da porosidade e densidade aparente

Os valores de porosidade e densidade aparente das membranas cerâmicas porosas foram obtidos pelo método de imersão, baseado no Princípio de Arquimedes, utilizando água como fluido, conforme a norma ASTM C373-88 (2006). O experimento foi realizado em uma balança analítica Shimadzu AUW220D e os aparatos utilizados foram disponibilizados pelo LTC – USP. Os ensaios foram realizados utilizando cinco amostras para cada membrana. Após a obtenção das massas secas, imersas e úmidas foi possível calcular a porosidade, densidade aparente, porosidade total e volume de poros fechados das membranas, utilizando as equações a seguir:

$$P_{ap} = [(M_u - M_s) / (M_u - M_i)] \times 100 \quad (4)$$

$$D_{ap} = [M_s / (M_u - M_i)] \times \rho_{\text{água}} \quad (5)$$

$$P_{total} = \{P_{ap} + [(1 - (D_{ap}/D_{Al_2O_3})) \times (1 - P_{ap})]\} \times 100 \quad (6)$$

$$P_f = (P_{total} - P_{ap}) \times 100 \quad (7)$$

Onde: P_{ap} é a porosidade aparente; M_u é a massa úmida das amostras; M_s é a massa seca; M_i é a massa imersa; ρ é a densidade da água; P_{total} é a porosidade total; D_{ap} é a densidade aparente, $D_{Al_2O_3}$ é a densidade da alumina e P_f são os poros fechados.

3.2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises macro e micro estrutural dos poros foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As membranas foram previamente infiltradas com resina epóxi (a vácuo) para a estabilidade mecânica das amostras durante o polimento. Em seguida foram desgastadas com lixa de carbeto de silício (#150, #320, #400, #600 e #1500 mesh, respectivamente) em meio aquoso por 5 minutos e suas superfícies foram polidas com pastas diamantadas de 9 μm , 4 μm e 1 μm , respectivamente. Finalmente, as amostras polidas sofreram tratamento térmico à 1410 °C com patamar de 10 minutos nesta temperatura para remoção da resina epóxi e revelação dos contornos de grãos. Após o polimento, as amostras foram recobertas com 20 nm de ouro em um metalizador BALSERS modelo SDC 050. As peças foram analisadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (equipamento LEO com detector OXFORD), operando com faixa de elétrons de 20 kV.

3.2.7 Caracterização fluidodinâmica

As medidas de permeabilidade foram realizadas em um equipamento experimental tendo como base os conceitos de Darcy e Forchheimer (MÜLLER et al., 2006) para a medida de queda de pressão por passagem do fluido. A montagem do equipamento consiste em uma câmara cilíndrica com fluxo perpendicular à amostra que é posicionada na região central da câmara conectada com a amostra. O tubo conduz o fluido (ar comprimido) diretamente à amostra, o que reduz a turbulência e mantém o escoamento estável durante as medidas. A Figura 17 apresenta o esquema geral do equipamento utilizado para as medidas de permeabilidade, incluindo o posicionamento do rotâmetro e as saídas para a entrada do medidor digital de pressão.

Figura 17 – Esquema do equipamento experimental para medidas de permeabilidade (adaptado de Vasques, 2001).

A Figura 18 apresenta uma imagem do banco de permeabilidade construído neste trabalho.

Figura 18 – Banco de permeabilidade.

A tubulação, flanges e conexões metálicas foram construídas em alumínio liga 6063-T5 e liga 5053. Os sensores de pressão de entrada e diferencial foram selecionados digitais com resolução de $0,01 \text{ Kg/cm}^2$ (BAR) da FESTO Brasil Ltda., sendo: SPAB-P10R-G18-2P-K1 e SDE3-D6Z-B-HQ4-2P-M8-W, respectivamente.

A Figura 19 ilustra o planejamento experimental da câmara cilíndrica do permeâmetro construído.

Figura 19 – Planejamento experimental da câmara cilíndrica.

Os ensaios de permeabilidade ao ar nas membranas cerâmicas foram realizados variando-se a velocidade de escoamento do fluido (ar) de acordo com a pressão aplicada. Não houve variação considerável da temperatura do fluido e, para cada valor de velocidade, determinou-se o valor da queda de pressão correspondente.

A fim de se determinar qual equação (Darcy ou Forchheimer) utilizar para calcular a permeabilidade, determinou-se o número de Reynolds para todas as amostras, conforme a equação (8). Fisicamente, o número de Reynolds é uma relação entre forças inerciais e forças viscosas. Quando o efeito das forças viscosas é predominante, as diferenças (ou variações) de velocidades entre pontos vizinhos em um fluido são minimizadas e o escoamento se torna laminar. Porém, quando o efeito das forças inerciais predomina, as perturbações não são suprimidas e o escoamento se torna turbulento. Para diferentes tubos circulares e fluidos, verifica-

se que o escoamento laminar existe quando o número de Reynolds é menor que 2100 e, o escoamento turbulento, para Reynolds maior que 2100.

$$Re = \frac{\rho \times V \times D}{\mu} \quad (8)$$

Através da equação Darcyana (2) e dos dados coletados foram construídos gráficos da queda de pressão em função da velocidade de escoamento para determinar a permeabilidade Darcyana (k_1) das membranas. A densidade e a viscosidade do ar foram consideradas, respectivamente, como $\rho = 1,079 \text{ Kg/m}^3$ e $\mu = 1,83 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$. Os testes foram realizados à temperatura ambiente.

3.2.8 Ensaios mecânicos de flexão

As membranas em forma de pastilhas foram cortadas (para evitar o efeito de borda) longitudinalmente em uma serra de disco diamantado gerando barras de largura de 4 mm. O planejamento de corte das pastilhas é ilustrado na Figura 20. Os segmentos cortados na forma de barras tiveram suas superfícies aplainadas e acabadas por lixa malha mesh #240 em meio aquoso.

Figura 20 – Planejamento de corte das membranas para obtenção de barras para ensaio de flexão e amostras para análise microscópica.

Os corpos foram secos em estufa esterilizadora a 110 °C por 24h e ensaiados quanto à resistência mecânica a flexão 3 pontos conforme a norma ASTM C1161-02c (2008), com *span* de 20 mm, utilizando a máquina hidráulica de ensaios, Bionix 370.02 produzida pela MTS com célula de carga de 1500 kg e velocidade de avanço 0,2 mm/min.

3.2.9 EDX

A análise da composição química das amostras das membranas cerâmicas foi realizada por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com o equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 em atmosfera de vácuo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os corpos de prova foram manufaturados e analisados quanto à densidade, morfologia, resistência mecânica à flexão e permeabilidade.

4.1 Manufatura do corpos de prova

A Tabela 14 apresenta a média das dimensões finais do diâmetro e espessura obtidas para as membranas nas diferentes formulações após a sinterização.

Tabela 14 – Dimensões finais do diâmetro e espessura.

Membranas		D (mm)	E (mm)
Padrão	A	$31,9 \pm 0,0$	$4,76 \pm 0,24$
	PP5	$31,8 \pm 0,84$	$4,96 \pm 0,44$
Fibras de Polipropileno	PP10	$30,3 \pm 1,14$	$4,82 \pm 2,05$
	PP20	$31,0 \pm 0,37$	$5,15 \pm 1,58$
	PP30*	-	-
	C1	$29,9 \pm 0,36$	$4,76 \pm 2,16$
Fibras de Carbono	C2	$30,7 \pm 0,98$	$5,18 \pm 1,62$
	C5	$29,9 \pm 1,17$	$4,95 \pm 4,59$
	PV1	$29,9 \pm 0,90$	$4,94 \pm 0,18$
	PV2	$29,5 \pm 1,30$	$4,85 \pm 1,63$
Fibras de Álcool Polivinílico	PV5	$29,5 \pm 1,08$	$5,39 \pm 1,17$

*As membranas de formulação PP30 não suportaram o processo de queima a ponto de pulverizar a matriz.

As imagens das membranas como padrão e das membranas com fibras de polipropileno; fibras de carbono e fibras de álcool polivinílico são apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente.

Figura 21 – Imagem da membrana padrão e das membranas com fibras de polipropileno. Em a) A (membrana padrão); em b) PP5, em c) PP10 e, em d) PP20.

Pela observação da Figura 21 é notada a boa integridade das amostras A, PP5 e PP10, já a amostra PP20 apresentou os cantos quebradiços e um aspecto esfarelado.

Figura 22 – Imagem das membranas com fibras de carbono, em a) C1, em b) C2 e, em c) C5.

Pela observação da Figura 22 é notada a boa integridade das amostras C1 e C2, já a amostra C5 apresentou os cantos quebradiços e um aspecto mais esfarelado.

Figura 23 – Imagem das membranas com fibras de álcool polivinílico, em a) PV1, em b) PV2 e, em c) PV5.

Pela observação da Figura 23 é notada a boa integridade das amostras PV1 e PV2, já a amostra PV5 apresentou um aspecto de muita fratura e de tendência a fraturar em “pedaços”.

4.2 Análise da porosidade e densidade aparente das membranas

Através da análise realizada pelo teste de imersão (Princípio de Arquimedes), obteve-se as médias dos valores de porosidade total (P_t), porosidade aparente (P_{ap}), poros fechados (P_f) e densidade aparente de todas as formulações de membranas. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos nos testes de imersão para as membranas com fibras de polipropileno em sua composição.

Tabela 15 – Resultados de porosidade para as membranas com fibras de PP.

Propriedades	A	PP5	PP10	PP20
Porosidade total (%)	10,3 ± 0,01	10,9 ± 0,05	16,9 ± 1,43	26,0 ± 0,57
Porosidade aparente (%)	0,7 ± 0,01	5,2 ± 0,12	13,2 ± 2,82	21,6 ± 0,79
Poros fechados (%)	9,6 ± 0,02	5,7 ± 0,07	3,7 ± 1,44	4,4 ± 0,28
Densidade aparente (g/cm ³)	3,6 ± 0,14	3,6 ± 0,17	3,3 ± 0,06	3,0 ± 0,02

*Não foi possível calcular os dados acima para a formulação PP30, porque a mesma não suportou o processo de queima rompendo a ponto de pulverizar a matriz.

A Tabela 15 mostra o aumento da porosidade total com a adição do agente porogênico. A menor porosidade foi obtida para as membrana padrão A (sem adição de agente porogênico). Como a sinterização foi intencionalmente incompleta, observa-se o nível de porosidade intrínseca ao processamento. A membrana PP5 com 5 vol. % de fibra de polipropileno apresentou valor pouco superior ao da amostra padrão.

É observado que a porosidade predominante na formulação A é de poros fechados, que não contribui para a permeabilidade. Para a amostra PP5, tem-se um aumento substancial da porosidade aberta com relação à amostra A mostrando que a intercomunicação dos poros foi favorecida pelo contato das fibras e indicando que o propósito pela introdução de fibras foi conseguido.

A adição de maior volume de fibras nas formulações PP10 e PP20 levou ao aumento de poros abertos (porosidade aparente) muito superior à porosidade fechada, numa relação de 5:1, que é a classe de poros responsáveis pela permeação. É observado que, no trabalho de Del Colle (2010), quando utilizado partículas de sacarose como agente porogênico, esta relação ficou em aproximadamente 1:1.

A Figura 24 ilustra o rompimento da matriz da membrana de formulação PP30.

Figura 24 – Imagem do rompimento da matriz de formulação PP30.

Na concentração de 30 vol. % de fibras de polipropileno, a matriz cerâmica não suportou a expansão térmica das fibras durante o aquecimento na segunda rampa, de 150 a 600 °C.

Os resultados obtidos nos testes de imersão para as membranas com fibras de carbono em sua composição são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados de porosidade para as membranas com fibras de C.

Propriedades	C1	C2	C5
Porosidade total (%)	11,2 ± 1,71	15,1 ± 1,55	37,9 ± 4,32
Porosidade aparente (%)	5,7 ± 1,60	11,0 ± 1,62	19,6 ± 1,50
Poros fechados (%)	5,5 ± 1,25	4,1 ± 0,20	18,3 ± 5,49
Densidade aparente (g/cm ³)	3,5 ± 0,07	3,4 ± 0,06	2,5 ± 0,17

As membranas com fibras de carbono também apresentaram aumento da porosidade total com a adição do agente porogênico. A menor porosidade foi obtida para as membranas de formulação C1. A adição de maiores volumes de agente porogênico às membranas de formulação C2 e C5 levou ao aumento de poros abertos (porosidade aparente), responsáveis pela permeação.

A Tabela 17 apresenta os resultados dos testes de imersão para as membranas com fibras de álcool polivinílico.

Tabela 17 – Resultados de porosidade para as membranas com fibras de PVAI.

Propriedades	PV1	PV2	PV5
Porosidade total (%)	10,2 ± 0,47	33,3 ± 2,56	44,8 ± 6,57
Porosidade aparente (%)	6,0 ± 2,06	17,4 ± 1,66	23,6 ± 16,68
Poros fechados (%)	4,2 ± 1,66	15,7 ± 2,32	21,2 ± 11,60
Densidade aparente (g/cm ³)	3,6 ± 0,02	2,7 ± 0,10	2,2 ± 0,26

Os resultados obtidos apresentam aumento da porosidade total com a adição do agente porogênico, sendo a menor porosidade obtida para as membranas PV1.

Para todas as formulações de membranas porosas (com fibras de polipropileno, fibras de carbono e fibras de álcool polivinílico), houve aumento da porosidade total com a adição do agente porogênico. Comparando as membranas, a menor porosidade foi obtida para as membranas A, PP5, C1 e PV1, de alumina pura, 5 vol. % de fibras de polipropileno, 1 vol. % de fibras de carbono e 1 vol. % de fibras de álcool polivinílico, respectivamente. A porosidade predominante na formulação A (alumina pura) é de poros fechados.

A adição de maiores volumes de fibras em todas as formulações levou ao aumento de poros abertos (porosidade aparente), o que é muito importante, uma vez que a estrutura para microfiltração deve possuir alta porosidade associada à alta permeabilidade.

Observa-se, também, que as membranas de formulação PP5, C1 e PV1 apresentaram menor porosidade aparente. Assim, as membranas com menor volume adicionado de fibras obtiveram menor volume de poros abertos e, conseqüentemente, maior densidade. Observa-se ainda que a adição de fibras modificou a estrutura dos poros da membrana, já que a razão entre os poros

fechados e abertos também se modificou. Isso está associado à rede de canais permeáveis que percolam toda a estrutura.

Del Colle (2010), que em seu trabalho utilizou da mesma metodologia apresentada neste trabalho, porém com cristais de sacarose como agente porogênico, obteve para alumina com porosidade total de 60 % razões de 60/40 e 54/46 da porosidade aparente e poros fechados. Neste trabalho, para 26 % da porosidade total obtida com a adição de fibras de polipropileno, esta relação ficou em 83/17. Para as membranas adicionadas de fibras de carbono e de álcool polivinílico, esta relação ficou em 52/48 e 53/47, respectivamente. A utilização de fibras de polipropileno, fibras de carbono e fibras de álcool polivinílico como agente porogênico, permitiu a utilização de menor concentração de agente porogênico e a obtenção de maior densidade de poros abertos (porosidade aparente), que são importantes e desejáveis para membranas.

Através das medidas dos diâmetros e espessura, antes e após a sinterização a 1500 °C, determinou-se a retração das membranas porosas. A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 18 – Retração das membranas porosas à temperatura de 1500 °C-1h.

Membranas	Porosidade total (%)	R _D (%)	R _E (%)
A	10,3	10,7 ± 1,62	7,8 ± 2,59
PP5	10,9	12,1 ± 2,09	8,7 ± 3,41
PP10	16,9	16,0 ± 1,14	15,2 ± 2,05
PP20	26,0	14,1 ± 0,37	17,3 ± 1,58
C1	11,2	14,9 ± 0,36	11,6 ± 2,16
C2	15,1	15,8 ± 0,98	14,0 ± 1,62
C5	19,6	17,3 ± 1,17	17,2 ± 4,59
PV1	10,2	13,4 ± 0,90	10,6 ± 0,18
PV2	33,3	13,7 ± 1,30	10,9 ± 1,63
PV5	44,8	16,2 ± 1,08	11,8 ± 1,17

As membranas com fibras de polipropileno em sua composição apresentaram retração média de 14,5 % e 13,1 % para os diâmetros e espessuras,

respectivamente. Para as membranas com fibras de carbono como agente porogênico, os valores médios foram de 16,0 % e 14,3 % e, para as membranas com fibras de álcool polivinílico, os valores médios foram de 14,4 % e 11,1 %, para os diâmetros e espessuras, respectivamente.

4.2 Análise morfológica das membranas

A morfologia das membranas foi analisada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias da Figura 25 apresentam as imagens do corte transversal das membranas cerâmicas padrão (A).

Figura 25 – Imagem da micrografia da alumina pura, em menor e maior magnificação, respectivamente.

Pela micrografia da Figura 25, é observado que os poros estão uniformemente distribuídos entre os grãos ainda não totalmente densificados.

As micrografias da Figura 26 apresentam as imagens do corte transversal das membranas cerâmicas PP5, PP10 e PP20.

Figura 26 – Em a) e b) PP5; em c) e d) PP10, em e) e f) PP20. Em menor e maior magnificação, respectivamente.

Na amostra PP5, observa-se algumas porosidades com morfologia adquirida das fibras, com canais (furos) de diâmetros de $12,49 \pm 5,12 \mu\text{m}$, porém não é possível garantir a interconexão.

Comparativamente com a porosidade por imersão, ambas apresentam aproximadamente 10 % de densidade, sendo que a amostra A tem praticamente

poros fechados e a PP5 metade de seus poros são abertos e metade fechados, o que indica que a interconexão foi melhorada pela adição das fibras. As regiões densas expressas pelas Figuras 26b, 26d e 26f apresenta aspecto similar. Observa-se que o aumento do volume do agente porogênico levou ao aumento da formação de trincas na matriz. A imagem desta ocorrência é ilustrada esquematicamente pela Figura 27.

Figura 27 – Ilustração esquemática típica das trincas na matriz de alumina devido à expansão térmica das fibras, em a) seção longitudinal e em b) seção transversal.

Na região originalmente ocupada pelas fibras, trincas radiais podem ser observadas saindo dos poros ocasionadas pela expansão térmica do polímero à baixa temperatura ($\sim 165^{\circ}\text{C}$) juntamente com a degradação do ligante.

As micrografias da Figura 28 apresentam as imagens do corte transversal das membranas cerâmicas C1, C2 e C5.

Figura 28 – Em a) e b) C1; em c) e d) C2; e, em e) e f) C5. Todas em menor e maior magnificação, respectivamente.

Na amostra C1 observa uma microestrutura uniforme e consolidada, aspecto muito similar à amostra padrão (A). No entanto, pela Figura 28c (C2) é notada uma aparência mostrando trincamento da matriz, que aumentou em número e dimensão à medida que foi aumentada a proporção de fibras de C. De acordo com o coeficiente de expansão térmica das fibras de carbono ($\alpha = -0,41 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), era

esperado contração das fibras e isenção de aplicação de pressão na matriz com o aumento da temperatura na queima. Porém, a alta rigidez das fibras de 230 GPa, ainda que contraída no aquecimento, foi muito superior à retração de queima do corpo de prova que, no total até sinterizado, retrai aproximadamente 16% o que levou a tensão na matriz durante a queima, em etapa diferente da ocorrida com as fibras de polipropileno.

As trincas devido às fibras de carbono foram mais estreitas que as ocorridas com as fibras de polipropileno. Uma possível correção desta ocorrência seria pela modificação da curva de queima para estas amostras, pois o aumento da taxa de queima a partir de 600 °C talvez não tenha sido suficiente para a degradação otimizada das fibras de carbono. Uma curva de queima exclusiva para as curvas de carbono se faz necessária.

Os poros oriundos das fibras são bastante visíveis nas figuras 28c e 28e e tem diâmetros aproximados de $5,44 \pm 1,03 \mu\text{m}$. Nas figuras 28b, 28d e 28f, que representam a região densa da membrana, observa-se um nítido aumento da porosidade com o aumento da concentração de fibras, reflexo da menor densificação devido à presença das fibras.

Na Figura 29 é observada a porosidade derivada da fibra de carbono nas amostras C5.

Figura 29 – Micrografia da porosidade derivada da fibra de carbono nas amostras C5.

A porosidade derivada das amostras C5 resultou em forte correlação da morfologia e dimensional dos poros com a morfologia e dimensão das fibras, ou seja, resistivo a deformações da fibra durante a prensagem e queima.

As micrografias da Figura 30 apresentam as imagens do corte transversal das membranas cerâmicas PV1, PV2 e PV5.

Figura 30 – Em a) e b) PV1; em c) e d) PV2; em e) e f) PV5. Todas em menor e maior magnificação, respectivamente.

A adição de fibras de álcool polivinílico foi a que menos levou à formação de trincas devido à flexibilidade e plasticidade do polímero, no entanto, com alta relação

L/D (1286), o que gerou uma baixa densificação, aproximadamente 51 vol. %. As magnificações superiores expressas pelas figuras 30b, 30d e 30f mostram poros devido às fibras de diâmetro entre 1 a 5 μm . As membranas PV5 apresentaram uma porosidade aberta bastante expressiva (23,6 %). Porém, pelo aspecto visual mostrado pela Figura 23c, em estado praticamente de fratura.

4.3 Análise dos testes de permeabilidade ao ar

O número de Reynolds encontrado para todas as membranas foi inferior a 2100, por isso utilizou-se a equação de Darcy (equação 2) para o cálculo da permeabilidade, que apresenta uma correlação linear entre a queda de pressão e a velocidade de escoamento em fluxos de regime laminar. A Tabela 19 apresenta o número de Reynolds das membranas manufaturadas.

Tabela 19 – Número de Reynolds das membranas

	PP10	PP20	C1	C2	C5	PV1	PV2	PV5
Re	138,3	145,1	69,9	90,1	135,0	35,0	131,4	145,0

Os ensaios de permeabilidade foram realizados variando-se a velocidade de escoamento do fluido (ar) de acordo com a pressão aplicada. Para cada valor de velocidade determinou-se o valor da queda de pressão ($\Delta P/E$) correspondente.

A Figura 31 apresenta os valores da queda de pressão em função da velocidade do fluido para as membranas com fibras de polipropileno. Nas membranas com A e PP5 não foi detectada permeação.

Figura 31 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas PP10 e PP20.

Através do gráfico da Figura 31, observa-se que houve uma relação praticamente linear da queda de pressão com a velocidade de escoamento, aproximando-se do modelo de Darcy.

Quando a porosidade aparente do meio diminui, o contato entre fluido e sólido aumenta, o que resulta em um maior atrito e, conseqüentemente, maior perda de pressão pelo fluido (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002).

Da membrana com 10 vol. % de fibras para a de 20 vol. % de fibras, houve aumento da porosidade aparente, diminuindo assim o contato entre o fluido e o sólido, resultando em menor atrito e menor perda de pressão. Deste modo, pode-se afirmar que o aumento da porosidade aparente levou ao aumento da permeabilidade da membrana com 20 vol. % de fibras. A Tabela 20 apresenta a permeabilidade Darcyana para estas membranas.

Tabela 20 – Permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de PP.

Formulação	Porosidade aparente (%)	Permeabilidade Darcyana, k_1 (m ²)	Relação k_1/P_{ap} (m ²)
A	0,7	-	-
PP5	5,2	-	-
PP10	13,2	$2,57 \times 10^{-13}$	$1,94 \times 10^{-12}$
PP20	21,6	$4,69 \times 10^{-13}$	$2,17 \times 10^{-12}$

A relação k_1/P_{ap} apresentada na Tabela 20 foi maior para a membrana com 20 vol. % de fibras de polipropileno.

A Figura 32 apresenta os valores da queda de pressão em função da velocidade do fluido para as membranas com fibras de carbono.

Figura 32 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas C1, C2 e C5.

Para as membranas com fibras de carbono como agente porogênico verifica-se, também, uma relação praticamente linear da queda de pressão com a velocidade de escoamento, aproximando-se do modelo de Darcy. Os dados do gráfico são coerentes com os resultados de porosidade para estas membranas, uma vez que os valores de porosidade aparente (poros abertos) para as membranas PP5 são muito superiores quando comparado às membranas C1 e C2.

A Tabela 21 apresenta a permeabilidade Darcyana para as membranas porosas com fibras de carbono.

Tabela 21 – Permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de C.

Formulação	Porosidade aparente (%)	Permeabilidade Darcyana, k_1 (m ²)	Relação k_1/P_{ap} (m ²)
C1	5,7	$1,13 \times 10^{-13}$	$1,99 \times 10^{-12}$
C2	11,0	$2,25 \times 10^{-13}$	$2,05 \times 10^{-12}$
C5	19,6	$9,65 \times 10^{-13}$	$4,92 \times 10^{-12}$

A relação k_1/P_{ap} apresentada na Tabela 21 foi maior para a membrana com 5 vol. % de fibras de carbono. Observa-se, que para uma quantidade bem menor em volume de agente porogênico, os valores de permeabilidade são muito próximos aos das membranas com 10 e 20 vol. % de fibras de polipropileno como agente porogênico.

A Figura 33 apresenta os valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas com fibras de álcool polivinílico.

Figura 33 – Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas PV1, PV2 e PV5.

Para as membranas com fibras de álcool polivinílico como agente porogênico, verifica-se, também, uma relação praticamente linear da queda de pressão com a velocidade de escoamento, aproximando-se ao modelo de Darcy. Observa-se aumento acentuado da permeabilidade quando comparado às membranas com fibras de polipropileno e com fibras carbono, o que é explicado pelos maiores valores de porosidade obtidos para estas membranas.

A Tabela 22 apresenta a permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de álcool polivinílico como agente porogênico.

Tabela 22 – Permeabilidade Darcyana para as membranas com fibras de PVAI.

Formulação	Porosidade aparente (%)	Permeabilidade Darcyana, k_1 (m ²)	Relação k_1/P_{ap} (m ²)
PV1	6,0	$1,89 \times 10^{-13}$	$3,14 \times 10^{-12}$
PV2	17,4	$1,02 \times 10^{-12}$	$6,32 \times 10^{-12}$
PV5	23,6	$1,67 \times 10^{-12}$	$8,35 \times 10^{-12}$

A relação k_1/P_{ap} apresentada na Tabela 22 foi maior para a membrana com 2 e 5 vol. % de fibras de álcool polivinílico. Para todas as formulações, verifica-se uma tendência do aumento das constantes de permeabilidade Darcyana com o aumento do volume de agente porogênico e um aumento quase linear na queda de pressão com o aumento da velocidade, o que demonstra que houve influência de forças inerciais e viscosas sobre a queda de pressão. Para uma mesma velocidade, a queda de pressão é maior para as amostras com menores concentrações de agente porogênico, ou seja, menor porosidade. As amostras com maior porosidade apresentaram poros com tamanhos mais homogêneos e poros interconectados por abertura, o que contribuiu para o aumento substancial da permeabilidade para as membranas com álcool polivinílico.

O coeficiente k_1 , que traduz a interação fluido-sólido, mostra que para o fluido ar, membranas com fibras de álcool polivinílico em sua composição, são mais permeáveis que membranas com fibras de carbono e de polipropileno.

Del Colle (2010), encontrou em seu trabalho permeabilidade específica de $6,97 \times 10^{-12}$ m², porém com a introdução de 50 vol. % de agente porogênico, frente aos 2 vol. % de fibras de PVAI, apresentando similar valor de permeabilidade específica ($6,32 \times 10^{-12}$ m²).

4.4 Ensaios mecânicos

Barras cortadas das pastilhas porosas foram ensaiadas por flexão à 3 pontos. A Figura 34 ilustra a pastilha posicionada para a realização do ensaio.

Figura 34 – Posicionamento do corpo de prova para o ensaio de flexão.

Os resultado obtidos no ensaio de flexão à 3 pontos estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados do Ensaio de Flexão à 3 pontos.

Membranas		σ_{rt} (MPa)
Padrão	A	$160,9 \pm 23,3$
	PP5	$159,1 \pm 14,9$
Fibras de Polipropileno	PP10	$81,9 \pm 13,7$
	PP20	$22,0 \pm 5,5$
	C1	$104,2 \pm 15,9$
Fibras de C	C2	$129,7 \pm 18,9$
	C5	$47,1 \pm 27,7$
	PV1	$158,0 \pm 35,4$
Fibras de Álcool Polivinílico	PV2	$134,3 \pm 16,1$
	PV5	26,2

A Figura 35 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas A.

Figura 35 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas A.

Para as membranas A, a maior resistência à flexão encontrada foi de 179,5 MPa.

A Figura 36 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP5.

Figura 36 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP5.

Para as membranas PP5, a maior resistência à flexão encontrada foi de 167,4 MPa.

A Figura 37 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP10.

Figura 37 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP10.

Para as membranas PP10, a maior resistência à flexão encontrada foi de 96,9 MPa.

A Figura 38 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP20.

Figura 38 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PP20.

Para as membranas PP20, a maior resistência à flexão encontrada foi de 27,8 MPa.

Entre as membranas cerâmicas com fibras de polipropileno, as amostras PP5 apresentaram os maiores valores de resistência à flexão, sendo estes muito próximos aos da membrana padrão (A).

A Figura 39 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C1.

Figura 39 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C1.

Para as membranas C1, a maior resistência à flexão encontrada foi de 106,1 MPa.

A Figura 40 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C2.

Figura 40 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C2.

Para as membranas C2, a maior resistência à flexão encontrada foi de 146,9 MPa.

A Figura 41 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C5.

Figura 41 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas C5.

Para as membranas C5, a maior resistência à flexão encontrada foi de 52,6 MPa.

A amostra C2 obteve valor de resistência à flexão superior ao da amostra C1. Este valor pode ser justificado por uma melhor distribuição das fibras de carbono nas amostras C1 que nas C2. Por apresentar baixa densidade, estas fibras formam aglomerados dificultando a separação e, conseqüentemente, sua distribuição.

As amostras PP10 apresentaram porosidade total de 16,9 % e resistência à flexão de 81,9 MPa. A permeabilidade específica encontrada para estas amostras ($1,94 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) é muito próxima à amostra C1 ($1,99 \times 10^{-12} \text{ m}^2$). Entretanto, para as amostras C1, foi utilizada menor concentração de agente porogênico e, a resistência à flexão para estas amostras foi superior à encontrada para as amostras PP10.

A Figura 42 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV1.

Figura 42 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV1.

Para as membranas PV1, a maior resistência à flexão encontrada foi de 158,0 MPa.

A Figura 43 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV2.

Figura 43 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV2.

Para as membranas PV2, a maior resistência à flexão encontrada foi de 131,9 MPa.

A Figura 44 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV5.

Figura 44 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas PV5.

Para as membranas PV5, a maior resistência à flexão encontrada foi de 26,2 MPa.

Entre as membranas cerâmicas com fibras de álcool polivinílico, as amostras PV1 apresentaram os maiores valores de resistência à flexão.

Nas amostras C1 e PV1 com valores médios de resistência à flexão de 104,2 e 158,0 MPa, respectivamente, a porosidade total ficou próxima a 10 %. Entretanto, a permeabilidade específica para as amostras PV1 ($3,14 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) é muito superior às amostras C1 ($1,99 \times 10^{-12} \text{ m}^2$). O mesmo ocorreu para as amostras C2 e PV2, que apresentaram valores médios de resistência à flexão muito próximos: 129,7 e 134,3 MPa, respectivamente, porém a porosidade obtida para as amostras C2 foi de 15,1 %, enquanto que para as amostras PV2 foi de 33,3 %. Estes resultados comprovam que a morfologia alongada das fibras aumenta a probabilidade de contato entre os poros.

Pelos resultados reunidos, as amostras que apresentam condições de permeação, integridade da matriz e resistência mecânica são as PP10, C1, C2, PV1 e PV2. As melhores combinações de propriedades foram encontradas nas amostras PV1 seguidas das amostras C2, as quais apresentaram permeabilidade específica de $2,05 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ e $3,14 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, respectivamente, e porosidade total próxima à da amostra padrão.

A Figura 45 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas – sem moagem – manufaturadas por Del Colle (2010).

Figura 45 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas porosas manufaturadas por Del Colle (2010) sem moagem.

Para estas membranas, a maior resistência à flexão encontrada foi de 79,9 MPa.

A Figura 46 ilustra o gráfico obtido das medidas dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas – 2h de moagem – manufaturadas por Del Colle (2010).

Figura 46 – Gráficos dos ensaios de flexão à 3 pontos para as membranas porosas manufaturadas por Del Colle (2010) com 2h de moagem.

Para estas membranas, a maior resistência à flexão encontrada foi de 52,9 MPa.

Com permeabilidade específica ($6,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) similar à das amostras PV2 ($6,21 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) e utilizando 50 vol. % de sacarose como agente porogênico, o maior valor de resistência à flexão encontrado para estas amostras foi de 79,9 MPa, frente ao valor de 131,9 MPa das amostras com 2 vol. % de álcool polivinílico.

4.5 EDX

As membranas manufaturadas foram caracterizadas quanto à composição química. A Tabela 24 apresenta os valores dos óxidos dos elementos químicos encontrados no ensaio de EDX para o pó de alumina e para a membrana padrão A.

Tabela 24 – Resultados de EDX para a membrana A.

Óxidos	A
Al ₂ O ₃ (%)	99,925
SiO ₂ (%)	0,075
P ₂ O ₅ (%)	0,030
ZrO ₂ (%)	0,019
Fe ₂ O ₃ (%)	0,016
Ag ₂ O (%)	0,010
Ga ₂ O ₃ (%)	0,009
Yb ₂ O ₃ (%)	0,009
Au ₂ O (%)	0,004
ZnO (%)	0,003
CaO (%)	---
BaO (%)	---
V ₂ O ₅ (%)	---
NiO (%)	---

Como já era esperado, a presença predominante do óxido de alumínio (Al₂O₃) é a característica mais relevante.

A Tabela 25 apresenta os valores dos óxidos dos elementos químicos presentes nas membranas com fibras de polipropileno.

Tabela 25 - Resultados de EDX para as membranas com fibras de PP.

Óxidos	PP5	PP10	PP20
Al ₂ O ₃ (%)	99,935	99,530	99,241
ZrO ₂ (%)	0,024	0,091	0,328
SiO ₂ (%)	---	0,148	0,300
CaO (%)	---	0,094	0,058
V ₂ O ₅ (%)	---	0,020	0,026
Y ₂ O ₃ (%)	---	0,005	0,019
Fe ₂ O ₃ (%)	0,014	0,014	0,016
Ga ₂ O ₃ (%)	0,009	0,009	0,012
P ₂ O ₅ (%)	0,024	0,088	---

Os óxidos de silício, cálcio, vanádio são provenientes do pó de alumina utilizado como matéria-prima na manufatura das membranas.

A Tabela 26 apresenta os valores dos óxidos dos elementos químicos presentes nas membranas com fibras de carbono.

Tabela 26 - Resultados de EDX para as membranas com fibras de C.

Óxidos	C1	C2	C5
Al ₂ O ₃ (%)	99,575	99,317	99,127
ZrO ₂ (%)	0,253	0,471	0,300
SiO ₂ (%)	0,068	0,089	0,323
CaO (%)	0,047	0,050	0,050
V ₂ O ₅ (%)	0,021	0,004	---
Y ₂ O ₃ (%)	0,015	0,027	0,017
Fe ₂ O ₃ (%)	0,012	0,015	0,016
Ga ₂ O ₃ (%)	0,009	0,010	0,012
P ₂ O ₅ (%)	---	---	0,155

Os óxidos de vanádio e de cálcio presentes nas amostras C1, C2 e nas amostras PV, apresentadas na Tabela 26, são provenientes do pó de alumina e, o óxido de ítrio, da estabilização da zircônia.

A Tabela 27 apresenta os valores dos óxidos dos elementos químicos presentes nas membranas com fibras de álcool polivinílico.

Tabela 27 - Resultados de EDX para as membranas com fibras de PVAI.

Óxidos	PV1	PV2	PV5
Al ₂ O ₃ (%)	99,747	98,733	98,813
ZrO ₂ (%)	0,100	0,601	0,504
SiO ₂ (%)	0,084	0,064	---
CaO (%)	0,040	0,054	0,227
Fe ₂ O ₃ (%)	0,015	0,015	0,016
Ga ₂ O ₃ (%)	0,009	0,009	0,010
P ₂ O ₅ (%)	---	0,490	---
Y ₂ O ₃ (%)	---	0,035	0,029

Os resultados de EDX demonstram que, para todas as formulações de membranas, não houve contaminação durante o processo de manufatura.

5 CONCLUSÕES

A utilização de microfibras como precursoras de porosidade na manufatura de membranas cerâmicas na forma de pastilhas apresentaram boa permeabilidade e resistência mecânica próxima à membrana sem adição de fibras, porém esta sem permeabilidade detectável. As membranas mais promissoras foram as obtidas com a adição de 1 vol. % de fibras de álcool polivinílico (PV1) e 2 vol. % de fibras de carbono (C2), respectivamente.

O modelo de percolação para partículas esféricas iguais em uma matriz estabelece que uma rede de percolação é formada quando se tem uma concentração acima de 22 vol. % de esferas. A adição de agente porogênico particulado de sacarose em trabalhos anteriores produziu membranas com permeabilidade de $6,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. O mesmo padrão de permeabilidade foi alcançado com a utilização de apenas 2 vol. % de fibras de álcool polivinílico, porém com resistência mecânica 68 % maior, validando a proposta apresentada pela presente dissertação.

Os resultados encontrados comprovaram que a morfologia alongada das fibras aumenta a probabilidade de contato entre os poros e assim sua concentração volumétrica pode ser diminuída. É conhecido que a porosidade intrínseca e extrínseca de uma peça governa sua propriedade mecânica. Então, sua concentração, distribuição e morfologia são decisivas na concentração e propagação de trincas quando submetidas a esforços.

As propriedades físicas do agente porogênico como: expansão térmica, dimensões, relação comprimento versus diâmetro afetaram a porosidade, percolação dos poros e integridade da matriz.

A aplicação de fibras de polipropileno com diâmetro $\sim 32 \text{ }\mu\text{m}$ em relação ($L/D \sim 33$) levou à ruptura da matriz em frações superiores a 10 vol. %, o que diminuiu as propriedades mecânicas da peça. Na concentração de 5 vol% não foi detectada percolação.

Aplicando fibras de carbono de diâmetro $\sim 8 \mu\text{m}$ com relação $L/D \sim 125$ também levou à fratura da matriz, porém já com 1 % de fibras detectou-se permeabilidade. Isto se deve à forte correlação da morfologia e dimensional dos poros com a

morfologia e dimensão das fibras, ou seja, resistivo a deformações da fibra durante a prensagem e queima.

A aplicação de fibras de PVAI de diâmetro de $\sim 14\mu\text{m}$ e relação L/D 1286, também mostrou permeabilidade desde 1 vol. % de fibras e, nas menores concentrações (1 e 2 vol. %) não foram detectadas trincas ou defeitos estruturais. A porosidade derivada destas fibras tiveram sua morfologia alterada pelo processo de conformação e queima o que resultou em diâmetro dos poros expressivamente inferiores às demais.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Durante a realização deste trabalho dificuldades foram encontradas para o manuseio das fibras e a granulação dos pós para prensagem. A manufatura apresentada é resultante do sucesso de inúmeras tentativas. Trabalhos subsequentes podem ser direcionados para a melhoria dos parâmetros desejados e sugestões são apresentadas:

- Estudar o comportamento das membranas com outras relações L/D da fibra de álcool polivinílico;
- Aplicar as membranas na microfiltração de bactérias e micro-organismos;
- Aplicar as membranas como mancais cerâmicos, onde a propriedade mecânica recebe notável interesse;
- Estudar o comportamento das membranas com outras relações L/D da fibra de carbono associado a uma atmosfera altamente oxidativa durante a queima e com uma curva de queima otimizada.
- Realizar estudos de porosimetria para identificar o padrão dos poros cilíndricos;
- Realizar estudos de análise térmica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. **ASTM C 1161-02c**. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. **ASTM C373-88**. 2006.

BATYRBEKOV, E. O.; ISKAKOV, R.; ZHUBANOV, B. A. – Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment. **Makromolecular Symposia**, v. 127, n. 1, p. 251-256, 1998.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. London: Elsevier, 1990. 472 p.

BHAVE, R. R. **Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications**. 1. ed. New York: Van Nostrand Renhold, 1991. 19 p.

BIESHEUVEL, P. M.; VERWIJ, H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. **Journal of Membrane Science**, v. 156, n. 1, p. 141-152, 1999.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. 5. ed. Nova York: Ed. John Wiley & Sons. Inc, 1997. 852 p.

CHAWLA, K. K. **Fibrous materials**. Cambridge: University Press, 1998.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. 1. ed. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998. 552 p.

CROVACE, M. **Obtenção de estruturas porosas altamente bioativas via sinterização do biosilicato®**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K.L. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 420-426, 2008.

DEL COLLE R; FORTULAN CA; FONTE, SR. Manufacture and Characterization of Ultra and Microfiltration Ceramic Membranes by Isostatic Pressing. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1161–1168, 2011.

DEL COLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo de soja/água por microfiltração tangencial**. 2010. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DEL COLLE, R.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 527-532, 2009.

DEL COLLE, R.; HANEDA, R. N.; LONGO, E.; GODINHO, M. J.; FONTES, S. R. Método de impregnação química aplicado em tubos micro porosos e membranas tubulares para a microfiltração de emulsões e suspensões de bactérias. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 21-28, 2008.

DOMICIANO, V. G.; SALOMÃO, R.; ISAAC, C. S; PANDOLFELLI, V. C. Condições de mistura e a permeabilidade de concretos refratários contendo fibras poliméricas. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 251-256, 2003.

EMANI, S; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Microfiltration of oil–water emulsions using low cost ceramic membranes prepared with the uniaxial dry compaction method. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, part A, p. 1155-1164, 2014.

EMANI, S; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification. **Desalination**, v. 317, p. 32-40, 2013.

FINCH, C. A. – **Poly Vinyl Alcohol, Properties and Applications**. New York: John-Wiley, 1973. 622 p.

FINLEY, J. Ceramic membranes: a robust filtration alternative. **Filtration + Separation**, v. 42, n. 9, p. 34-37, 2005.

FORTULAN, C. A. et al. Prensa isostática de vasos gêmeos: projeto. **Cerâmica**, São Paulo, 2013. No prelo.

FORTULAN, C. A.; IKEGAMI, R. A; PURQUERIO, B. M.; HANEDA, R. N.; FONTES, S.R. Manufatura de membranas cerâmicas tubulares. **Revista Minerva**, São Carlos, v. 3, n. 1, p. 123-130, 2006.

FORTULAN, C. A.; SOUZA, D. P. F. Microstructural evolution of the Al₂O₃-ZrO₂ composite its correlation with electrical conductivity. **Material Research**, v. 2, n. 3, p. 205-210, 1999.

GU, Y.; MENG, G. A model for ceramic membrane formation by dip-coating. **Journal European Ceramic Society**, v. 19, n. 11, p. 1961-1966, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 180 p., 2006.

HANEDA, R. N. **Estudo do desempenho do processo de microfiltração tangencial com membranas cerâmicas aplicado à retenção de bactérias e redução de sólidos suspensos de uma bebida à base de açaí**. 2010. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HAO, Y. et al. Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science and Engineering A**, n. 367, p. 243-247, 2004.

HULL, D. **An introduction to composite materials**. Cambridge University, 1995. 246 p.

INNOCENTINI, M. D. M.; SALOMÃO, R. RIBEIRO, C.; CARDOSO, F. A.; PANDOLFELLI, V. C.; RETTORE, R. P.; BITTENCOURT, L. R. M. Permeability of

fiber-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**. V. 81, n. 7, p. 34-38, 2002.

INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer. **Cerâmica**, São Paulo, vol. 45, n. 292-293, pp. 61-67, 1999.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. Industrial wastewater recovery & re-use with membranes. **Filtration + Separation**, p. 38-40, 2003.

K. LI, S. K. Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 291, n. 1-2, p. 70-76, 2007.

KHEMAKHEM, S.; LARBOT, A.; BEN AMAR, R. New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 55-61, 2009.

KHARTON, V. V.; SHAULA, A. L.; SNIJKERS, F. M. M.; COOYMANS, J. F. C.; LUYTEN, J. J.; MAROZAU, I. P.; VISKUP, A. P.; MARQUES, F. M. B.; FRADE, J. R. Oxygen transport in ferrite based ceramic membranes: effects of alumina sintering aid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3695-3704, 2006.

KROLL, S.; MOURA, M. O. C.; MEDER, F.; GRATHWOHL, G.; REZWAN, K. High virus retention mediated by zirconia microtubes with tailored porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 6, p. 4111-4120, 2012.

LEE, C. K.; CHIANG, A. S. T.; TSAY, T. S. The characterization of porous solids from gas adsorption measurements, **Key Engineering Materials**, vol. 115, p. 21-44, 1996.

MANO, E. B.; MENDES L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999. 208 p.

MARTEN, F. L. **Vinyl alcohol polymers**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. vol. 17. New York: John-Wiley, 1985.

MASMOUDI, S.; LARBOT, A.; EL FEKI, H.; BEN AMAR, R. Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesized apatite. **Desalination**, v. 190, n. 1-3, p. 89-103, 2006.

MIGUEL, A. F. Effect on air humidity on the evolution of permeability and performance of a fibrous filter during loading with hygroscopic and non-hygroscopic particles. **Jornal of Aerosol Science**, v. 34, n. 6, p. 783-799, 2003.

MOREIRA, E. A.; COURY, J. R. The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 23-33, 2004.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 1. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991. 372 p.

MÜLLER, D.; RAMBO, C. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; MOREIRA, E. A.; SILVA, G. M. C.; COURY, J. R.; HOTZA, D. Filtros cerâmicos fibrosos para gases a alta temperatura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006. pp. 1495-1506.

OKAYA, T.; SUZUKI, A.; KIKUCHI, K. Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVAL as a protective colloid. Effect of initiators. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, n. 1-3, p. 123-125, 1999.

PABLOS, J. M. **Estudo para a reutilização do resíduo sólido constituído pelas areias de fundição aglomeradas com argila, através da técnica de solidificação/estabilização em matrizes de cimento Portland, para aplicação no setor da construção civil**. 2008. 134 f. Tese (Doutorado em Arquitetura e Urbanismo) – Departamento de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PARDO, A. R. F.; INNOCENTINI, M. D. M.; MENEGAZZO, B.; PANDOLFELLI, V. C. Permeabilidade de concretos refratários avançados. **Cerâmica**, São Paulo, vol. 47, n. 302, pp. 82-87, 2001.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. 1997. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

RODRIGUES, J. A.; ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; VILLABOIM, E. L. G. PANDOLFELLI, V. C. Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas poliméricas produzidas via “gel-casting”. **Cerâmica**, São Paulo, vol. 50, n. 315, p. 209-216, 2004.

SALOMÃO, R.; ZAMBOM, A. M.; PANDOLFELLI, V. C. Polymeric Fiber Geometry Affects Refractory Castable Permeability. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 85, n. 4, p. 9201-9205, 2006.

SALOMÃO, R. CARDOSO, F. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C.; BITTENCOURT, L. R. M. Effect of polymeric fibers on refractory castable permeability. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 4, p. 51-56, 2003.

SALOMAO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários contendo fibras poliméricas: correlação entre a permeabilidade e o comportamento de secagem. **Cerâmica**, São Paulo, vol.49, n.311, pp. 158-162, 2003.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al₂O₃-SiC. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 307, p. 121-125, 2002.

SAUNDERS, K. J. – **Organic Polymer Chemistry**. London: Chapman and Hall, 1973. 473 p.

SAXENA, A.; TRIPATHI, B. P.; KUMAR, M.; SHAHI, V. K. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: an overview. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1-2, p. 1-22, 2009.

SILVA, G. M. C. **Desempenho de filtros cerâmicos na filtração de gases a altas temperaturas**. 2008. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

SILVEIRA, Z. C.; NICOLETTI, R.; FORTULAN, C. A.; PURQUERIO, B. M. Ceramic matrices applied to aerostatic porous journal bearings: material characterization and bearing modeling. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 202-211, 2010.

SONDHI, R.; BHAVE, R.; JUNG, G. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, v. 2003, n. 11, p. 5-8, 2003.

SORIA, R. Overview on industrial membranes. **Catalysis Today**, v. 25, n. 3-4, p. 285-290, 1995.

SOUZA, F. B. M. **Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia produzidas pelo método da réplica**. 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

SUN, W., CHEN, H.; LUO, X.; QIAN, H. The effect of hybrid fibers and expansive agent on the shrinkage and permeability of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, p. 595-601, 2001.

TANG, F. Q.; FUDOUZI, H.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y. Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 2, p. 341-344, 2004.

TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC. Technical data sheet No. CFA-001. Disponível em: <http://www.toraycfa.com/pdfs/ToraycaSummaryDataSheet.pdf>. Último acesso em 18/12/2013.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p. 119-122, 1997.

VASQUES, R.A. **Preparação e caracterização de elementos porosos para uso em microfiltração**. 2001. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

VASANTH, D; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Performance of Low Cost Ceramic Microfiltration Membranes for the Treatment of Oil-in-water Emulsions. **Separation Science and Technology**, v. 48, n. 6, p. 849-858, 2013.

VASANTH, D; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1-2, p. 154-163, 2011.

VIDAL, C. M. S. **Microfiltração tangencial como alternativa de pós tratamento de efluente de reator anaeróbico de leito expandido alimentado com esgoto**

sanitário. 2001. 140 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

YANG, C.; ZHANG, N.; XU, N.; SHI, J. Preparation and application in oil-water separation of ZrO_2 - Al_2O_3 MF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 142, n. 2, p. 235-243, 1998.

ZAWRAH, M. F; KHATTAB, R. M.; GIRGIS, L. G.; EL SHEREEFY, E. E.; ABO SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5299-5305, 2014.

ZOLLO, R. F. Fiber-reinforced concrete: an overview after 30 Years of Development. **Cement and Concrete Composites**, v. 19, n. 2, p. 107-122, 1997.

ZOLLO, R.F.; HAYS, C.D. A habitat of fiber reinforced concrete. **Concrete International - Design and Construction**, v. 16, n. 6, p. 23-26, 1994.