Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

**MEMBRANAS SUPORTADAS DE ALUMINA,
OBTIDAS PELO MÉTODO DA SEDIMENTAÇÃO
GRAVITACIONAL**

cl

USP/IFSC/SBI

8-2-001232

Robson de Miranda Soares

Dissertação apresentada à área Interunidades,
no Instituto de Física de São Carlos, para
obtenção do título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

**São Carlos
1998**

Soares, Robson de Miranda

Membranas cerâmicas suportadas obtidas pelo método da sedimentação gravitacional/ Robson de Miranda Soares. São Carlos, 1998.

i-ix + 106 p.

Dissertação(Mestre) – Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

1. Membranas 2. Filtros cerâmicos.

I. Título

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ROBSON DE MIRANDA SOARES**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/9/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza (FCM-IFSC-USP)

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (FCM-IFSC-USP)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

"Amarás o teu Deus de todo o coração, com toda a alma, com todas as forças, e com toda a mente, e o próximo como a ti mesmo"

Lc 10,27

A minha esposa Vera, aos filhos Alessandra e Vinícius, pela paciência, compreensão e força nos momentos difíceis. A minha mãe Diolinda e a sogra Efigênia

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Milton Ferreira de Souza pela maneira como desenvolve o seu trabalho, com proficiência e amizade. Aos componentes da equipe do laboratório de Cerâmica Avançada , Paulo Batista dos Santos, Roberto Vilanova , Jean Yamamoto, Salete Kiyoka Ozaki, Washington Luiz Esteves Magalhães, Paulo Henrique Aguirre, Inácio Regiani e Deusdedit Lineu Spavieri. Ao Professor Yashiro Yamamoto, Grupo de Ótica. A Ana Mara M. C. Prado e Maria Neuza de Aguiar, bibliotecárias do Instituto de Física de São Carlos. Ao Geraldo José Mangerona Frigo e Manoel Ricardo Roncon, Laboratório Multi-usuários. Carlos Nazareth Gonçalves e a todos os funcionários da Oficina Mecânica. Edivaldo Cardoso da Vidraria. Elderson Cássio Dominicucci, Grupo de Crescimento de Cristais. A Professora Luisa Fernanda Ribeiro Reis e o Professor Rodrigo Melo Porto, Departamento de Hidráulica e Saneamento. José Roberto Ferro da oficina de Manutenção Eletrônica. A Isabel de Cássio de Vítro Sertório, Grupo de Ótica. A Professora Dulcina Maria Pinatti F. de Souza do DEMa, UFSCar, pelo suporte dado ao desenvolvimento dos trabalhos e pela amizade , carinho e respeito.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo(FAPESP) pelo apoio financeiro. Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa.

Um agradecimento especial aos docentes da Coordenadoria de Metalurgia da ETFES, por terem aprovado a minha liberação para o curso de Mestrado em Cerâmica Avançada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1- INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
I.1- MEMBRANAS SUPORTADAS	03
I.1.1- Histórico	03
I.1.2- Materiais utilizados	03
I.1.3- Classificação das membranas	04
I.1.4- Mercado mundial para as membranas inorgânicas	05
I.1.5-Membranas cerâmicas	07
I.1.5.1- Membrana assimétrica	07
I.1.5.2- Propriedades físicas e químicas	09
I.1.5.3- Processos de fabricação	09
I.1.5.3.1- Secagem	11
I.1.5.4- Aplicações	11
I.1.5.5- Influência do tamanho das partículas cerâmicas no diâmetro dos poros.	12

I.2- SUBSTRATOS CERÂMICOS	15
I.2.1- Influência do tamanho das partículas cerâmicas e a adição de polímeros, na porosidade e permeabilidade do corpo sinterizado.	15
I.2.2- Preparação da superfície.	16
I.3- FUNDAMENTOS	17
I.3.1 - Materiais utilizados na produção do substrato e da membrana.	17
I.3.1.1- Material cerâmico	17
I.3.1.1.1- Alumina	17
I.3.1.2- Polímero	18
I.3.1.3- Solventes	18
I.3.1.4- Ligantes	19
I.3.1.4.1- Álcool polivinílico	19
I.3.1.5- Lubrificantes	20
I.3.1.5.1- Ácido Esteárico	20
I.3.2- Preparação das materias primas	21
I.3.2.1- Critério de seleção	21
I.3.2.1.1- Pureza	21
I.3.2.1.2- Tamanho das partículas	22
I.3.2.1.3- Reatividade	22
I.3.2.2- Classificação mecânica	23
I.3.2.2.1- Peneiramento	23
I.3.2.3- Prensagem	24
I.3.2.3.1- Prensagem uniaxial	24

I.3.2.3.2- Prensagem isostática	27
I.3.3- Tratamentos térmicos	27
I.3.3.1- Calcinação	27
I.3.3.2- Sinterização	27
I..3.4- Dupla camada elétrica	32
I.3.5- Estabilidade das partículas em suspensões	36
I.3.6- Efeitos eletrocinéticos	38
I.3.7- Sedimentação gravitacional	40
I.3.8 - Técnicas de caracterização de materiais	41
I.3.8.1- Permeabilidade	41
I.3.8.2- Porosimetria a mercúrio	43
I.3.8.3- Sedigrafia	44
I.3.8.4- Microscopia eletrônica de varredura(MEV)	46
I.3.8.5- Resistência mecânica medida através do ensaio de flexão	49
CAPITULO II -EXPERIMENTOS	51
II.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A OBTENÇÃO DO SUBSTRATO	51
II.1.1- Preparação da mistura	51
II.1.2- Prensagem uniaxial	51
II.1.3- Tratamento térmico	51
II.1.4- Caracterização das amostras	52
II.1.4.1- Permeabilidade	52

II.1.4.1.1- Preparação das amostras	52
II.1.4.2- Porosimetria a mercúrio	53
II.1.4.3- Distribuição granulométrica	53
II.1.4.4- Microscopia eletrônica de varredura	53
II.1.4.4.1- Preparação das amostras	54
II.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A OBTENÇÃO DA MEMBRANA E DA CAMADA INTERMEDIÁRIA ENTRE O SUBSTRATO E A MEMBRANA	55
II.2.1- Preparação das dispersões	55
II.2.1.1- Preparação do tubo de sedimentação	56
II.2.1.2- Vazamento da dispersão sobre a coluna de água ou solução, no tubo de sedimentação.	56
II.2.1.3- Retirada da soluções.	56
II.2.2- Preparação do substrato, após sinterização a 1600 ⁰ C durante 3h, para a deposição da camada intermediária	57
II.2.3- Preparação da camada intermediária, após sinterização a 1500 ⁰ C durante 1h, para a deposição da membrana.	57
II.2.4- Secagem	57
II.2.5- Tratamentos térmicos	58
II.2.5.1- Sinterização	58
II.2.6- Caracterização das amostras	59
II.2.6.1- Permeabilidade	59
II.2.6.2- Porosimetria a mercúrio	59
II.2.6.3- Distribuição granulométrica	59
II.2.6.4- Microscopia eletrônica de varredura	59

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
III.1- SUBSTRATOS DE ALUMINA	60
III.1.1- Substrato com partículas esféricas de PMMA	60
III.1.2- Substrato com alumina APC-SG e PMMA dissolvido no dicloro metano	65
III.1.3- Substratos com alumina APC-SG (calcinação a 1600 ⁰ C durante 1h), PMMA e ácido esteárico dissolvidos no dicloro metano	73
III.1.4- Substrato com alumina APC-SG(calcinação a 1600 ⁰ C durante 1h) e ácido Esteárico como lubrificante e ligante.	78
III.2- MEMBRANAS DE ALUMINA AKP-50, COM UMA CAMADA INTERMEDIÁRIA DE ALUMINA APC-SG, SUPORTADAS COM OS SUBSTRATOS DA MISTURA 09.	82
III.2.1- Deposição da camada intermediária.	84
III.2.2- Deposição da membrana	89
III.3- Influência dos efeitos eletrocinéticos na permeabilidade	97
CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos processos de separação.	5
Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana de multicamadas.	8
Figura 3- Fluxograma para a obtenção de membranas.	10
Figura 4- Filtração com fluxo transversal, usando uma membrana tipo tubular.	10
Figura 5- Filtração com fluxo transversal usando uma membrana tipo disco	11
Figura 6- Polimerização do metacrilato de metilo para formar o poli(metacrilato de metilo)	18
Figura 7- Estruturas moleculares do álcool polivinílico, totalmente e parcialmente hidrolisado	20
Figura 8- Efeito da porosidade no pó compactado sobre a porosidade e tamanho do grão de alumina após sinterização	23
Figura 9- Mecanismo de formação de trincas lamelares em peças prensadas uniaxialmente(a) pressão do punção superior aliviada e (b) o material ressalta no topo da matriz.	27
Figura 10- Variação da pressão na prensagem uniaxial devido ao atrito da parede da matriz com a peça e entre as partículas	27
Figura 11- Mudanças que podem ocorrer durante o processo de sinterização.	28
Figura 12- Estágios iniciais da sinterização pela evaporação-condensação.	29
Figura 13- Crescimento do pescoço entre partículas esféricas de cloreto de sódio sinterizada a 725°C.	30
Figura 14- Caminhos alternativos para o transporte da matéria, durante os estágios iniciais da sinterização	31
Figura 15- Variação da retração com o tempo, para o óxido de alumínio compactado e sinterizado a 1300°C	32

Figura 16- Representação esquemática da dupla camada elétrica na vizinhança da interface sólido-líquido	33
Figura 17- Distribuição do potencial elétrico (ψ) na dupla camada elétrica região vizinha a partícula carregada, mostrando a posição do potencial Zeta(ξ) a espessura da camada($1/\kappa$)	34
Figura 18- Variação do potencial Zeta em função do pH de uma dispersão com Diferentes forças iônicas	36
Figura 19- Energia de interação partícula-partícula em função da distância de Separação entre as superfícies das partículas	38
Figura 20- Aparelho para medir a pressão eletrosmótica	40
Figura 21- Desenho esquemático de um filtro com n poros cilíndricos	43
Figura 22- Penetração do mercúrio em um poro cilíndrico	45
Figura 23- Desenho esquemático da operação do Sedígrafo 5000-D	46
Figura 24- Diagrama de bloco do analisador de partículas AS-CP2 da Simadzu	47
Figura 25- Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura	49
Figura 26- Desenho esquemático do ensaio de flexão a 3 pontos	50
Figura 27- Fixação da pastilha no porta amostra (a) pastilha e (b) porta amostra	52
Figura 28- Desenho esquemático do permeâmetro	53
Figura 29- Desenho esquemático do aparelho para resinar amostras porosas	54
Figura 30- Coluna para sedimentação gravitacional	55
Figura 31 - Ciclo térmico da sinterização da camada intermediária	58
Figura 32- Ciclo térmico da sinterização da membrana	58
Figura 33- Distribuição granulométrica da alumina APC-SG da Alcoa	60
Figura 34(a) e (b) - Porosimetria a mercúrio do substrato de alumina, prensado Uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600 ⁰ C durante 1h.(a) Curvas intrusão-extrusão,(b) Curva de distribuição de poros	63

Figura 35- Micrografia do substrato de alumina, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600 ⁰ C durante 1h.	64
Figura 36- Tratamento térmico de calcinação e sinterização das pastilhas da mistura 06.	65
Figura 37- Porosimetria a mercúrio do substrato da mistura 07:(a)Curvas intrusão-extrusão, (b)Curva de distribuição de poros.	68
Figura 38- Micrografia do substrato de alumina, obtido da mistura 07, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600 ⁰ C durante 1h.	69
Figura 39- Tratamento térmico de calcinação das pastilhas da mistura 08.	69
Figura 40- Curvas de distribuição de poros do substrato da mistura 08, sinterizado a 1600 ⁰ C durante 1h.	72
Figura 41- Porosimetria a mercúrio da mistura 09: (a) Curvas intrusão-extrusão, (b) Curva de distribuição de poros.	75
Figura 42- Micrografias do substrato de alumina, obtido da mistura 09, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600 ⁰ C durante 3h.	76
Figura 43- Permeabilidade do substrato de espessura igual a 3 mm, obtida com o permeâmetro da Figura 28, operando com diferença de pressão de 4 kgf/cm ² .	77
Figura 44- Permeabilidade do substrato de espessura igual a 2.7 mm, obtida com o permeâmetro da Figura 28, operando com diferença de pressão de 4 kgf/cm ² .	79
Figura 45- Porosimetria a mercúrio da mistura 10: (a) Curvas intrusão-extrusão, (b) Curva de distribuição de poros.	80
Figura 46- Micrografias do substrato de alumina, obtido da mistura 10, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600 ⁰ C durante 3h.	81
Figura 47- Distribuição granulométrica da alumina AKP-50	83
Figura 48- Porosimetria a mercúrio do substrato com camada intermediária: (a)Curva de distribuição de poros do substrato com a camada intermediária,(b) Curva de distribuição de poros da camada intermediária . O substrato foi coberto com araldite deixando livre somente a superfície da camada intermediária.	84

- Figura 49- Micrografias. (a) substrato/camada intermediária sinterizada a 1500⁰C durante 1h e espessura de 490 μm ; (b) superfície superior da camada intermediária (c) 1- interface camada intermediária e substrato, 2- centro da camada intermediária, 3- próximo a superfície da camada intermediária; (d) centro da camada intermediária. 87
- Figura 50- Permeabilidade da camada intermediária de espessura de 490 μm , obtida com o permeômetro da Figura 28, operando a uma diferença de pressão de 4 kgf/cm^2 . 88
- Figura 51- Distribuição granulométrica da dispersão de alumina AKP-50 0.1 M de nitrato de amônio. 89
- Figura 52- Micrografias ; (a) Corte transversal da pastilha; (b) Vista superior da membrana, (3) Próximo a superfície superior; (e) Membrana com espessura média de 52 μm e (f) Interface camada intermediária e membrana, referente a micrografia (e); (g) Interface camada intermediária e membrana. 94
- Figura 53- Porosimetria a mercúrio da membrana: (a) Curva de distribuição de poros, (b) Curva de distribuição de poros. O substrato e a camada intermediária, foram cobertos com araldite deixando livre a membrana 96
- Figura 54- Permeabilidade da membrana de espessura de 57 μm , obtida com o Permeômetro da Figura 28, operando a uma diferença de pressão de 4 kgf/cm^2 97
- Figura 55- Permeabilidade da membrana de espessura de 57 μm , aquecida a 150⁰C durante 2h, após o ensaio realizado para a obtenção da Figura 54. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela I- Valores, em milhões de dólares americanos, para o mercado de membranas nos Estados Unidos por tipo de tecnologia.	6
Tabela II- Valores, em milhões de dólares americanos, para o mercado mundial de membranas por tipo de tecnologia.	6
Tabela III- Valores, em milhões de dólares americanos, para o mercado mundial de membranas inorgânicas por tipo de tecnologia.	6
Tabela IV- Membranas inorgânicas no Japão.	7
Tabela V- Aplicações para as membranas cerâmicas.	12
Tabela VI- Taxa de fluxo e permeabilidade da água de membranas de alumina.	13
Tabela VII- Varição da taxa de fluxo com o tamanho dos poros e a porosidade de membranas de alumina.	14
Tabela III- Espessura, tamanho máximo dos poros e taxa de fluxo da membrana de alumina	14
Tabela IX – Influência do ácido esteárico como lubrificante, sobre a densidade e a retração linear da alumina prensada.	21
Tabela X – Tamanho das peneiras, padrão ASTM(American Society for Testing and Materials).	23
Tabela XI – Caminhos alternativos para o transporte da matéria, durante os estágios iniciais da sinterização.	31
Tabela XII- Efeitos eletrocinéticos.	39
Tabela XIII- Composição das misturas por volume e por peso.	61

Tabela XIV- Características físicas das pastilhas “verdes” por mistura.	61
Tabela XV- Características físicas das pastilhas após sinterização a 1600 ⁰ C durante 1h.	61
Tabela XVI- Permeabilidade.	62
Tabela XVII- Composição em peso e características das pastilhas “verdes”.	66
Tabela XVIII- Características físicas das pastilhas, após sinterização.	66
Tabela XIX- Permeabilidade.	67
Tabela XX- Composição em peso da mistura 08 e características das pastilhas "verdes" prensadas a 33 MPa.	70
Tabela XXI- Características físicas das pastilhas, após sinterização a 1600 ⁰ C durante 1h.	70
Tabela XXII- Permeabilidade.	70
Tabela XXIII- Distribuição granulométrica da alumina APC-SG calcinada a 1600 ⁰ C durante 1h.	73
Tabela XXIV- Composição em peso da mistura 09.	73
Tabela XXV- Características físicas das pastilhas “verdes”.	74
Tabela XXVI- Características físicas das pastilhas sinterizadas a 1600 ⁰ C durante 3h.	74
Tabela XXVII- Características físicas das pastilhas "verdes".	78
Tabela XXVIII- Características físicas das pastilhas Sinterizadas a 1600 ⁰ C durante 3h.	78

RESUMO

Este trabalho trata da preparação de membranas suportadas em substratos com alta permeabilidade, alta porosidade e razoável resistência mecânica., pelo método da sedimentação gravitacional.

Os substratos foram obtidos através da prensagem de composições contendo poli(metacrilato de metila) e ácido esteárico dissolvidos no dicloro metano e alumina APC-SG ($d_{50} = 3 \mu\text{m}$) calcinada a 1600°C durante 1h. As partículas de alumina após calcinação são classificadas em peneiras da série Tyler e utilizadas aquelas cuja distribuição se encontravam na faixa granulométrica de 250 a $500 \mu\text{m}$. Os substratos após a prensagem a 33 MPa são calcinados e sinterizados a 1600°C durante 3h e apresentam "alta resistência mecânica", taxa de fluxo de $404 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, porosidade de 59 % e distribuição de poros nas faixas de 10 a $100 \mu\text{m}$ e de 0.4 a $2.0 \mu\text{m}$.

Devido a grande diferença entre os diâmetros dos poros do substrato e o tamanho das partículas de alumina AKP-50 ($d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$), utilizada para a obtenção da membrana, foi necessário acrescentar uma camada intermediária de alumina APC-SG entre o substrato e a membrana para viabilizar o processo de sedimentação. A camada intermediária foi depositada por sedimentação gravitacional e sinterizada a 1500°C durante 1h. A porosidade do substrato/camada intermediária é igual a 56 %, taxa de fluxo de $10 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ e distribuição de poros estreita na faixa de 0.4 a $2 \mu\text{m}$.

As membranas foram sinterizadas a 1000°C durante 0.5h e se caracterizam por possuir uma distribuição de poros estreita na faixa de 0.04 a 0.09 μm , espessura média de 57 μm e taxa de fluxo de $0.4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

ABSTRACT

This work is concerned with ceramic membrane preparation supported on a ceramic substrate having high permeability, high porosity and reasonable mechanical strength. Membranes were prepared from AKP-50 alumina by the gravitational sedimentation method followed by sintering at 1000°C for 0.5 h. Membranes showed a unimodal narrow pore size distribution in the 0.04 to 0.09 μm range, thickness of 57 μm and 0.4 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ flow rate.

Substrates were prepared by uniaxial compression, at 33 MPa, of alumina PMMA stearic acid powder composites followed by organic burning and final sintering at 1600°C for 3 h. In order to increase alumina APC-SG grain size distribution to 250-500 μm range, alumina was previously calcined at 1600°C for 1 h. Substrates show high mechanical strength, $4.0 \cdot 10^2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ flow rate, 60% porosity and pore size distribution in the range of 10-100 μm and from 0.4 to 2.0 μm .

Due to the large difference between the substrate pore diameter and the AKP-50 alumina grain size distribution ($d_{50}=0.3\mu\text{m}$) used in the membrane preparation, it was necessary to add an intermediary APC-SG layer. This layer was prepared also by the gravitational sedimentation method and sintered at 1500°C for 1 h. The intermediary layer/substrate showed 56% porosity, 10 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ flow rate and a narrow pore size distribution in the 0.4-2.0 μm range.

INTRODUÇÃO

O mercado mundial de membranas cerâmicas tem crescido a cada ano estimando-se que chegue a 10% do mercado de membranas orgânicas no ano de 2000. Este crescimento, não significa que as membranas cerâmicas estejam substituindo as membranas poliméricas em aplicações específicas, pois não é este o objetivo devido ao seu custo de produção ser maior. Seu emprego é necessário em locais onde as membranas poliméricas não podem ser utilizadas, como por exemplo: ambientes em que a temperatura excede a 150°C e é corrosivo. Além disto, a sua limpeza pode ser realizada por contra-fluxo, aumentando a vida útil. Portanto, nos últimos anos, essas vantagens em relação as membranas poliméricas, tem conduzido a formação de vários grupos de pesquisas em todo o mundo, para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de membranas cerâmicas para serem utilizadas na microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e outras.

Este trabalho trata da preparação de filtros cerâmicos constituídos de um substrato altamente poroso sobre o qual foi depositado uma membrana, pelo método da sedimentação gravitacional.

A dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos. O primeiro apresenta uma revisão bibliográfica fundamentada nos desenvolvimentos publicados na literatura internacional sobre membranas suportadas no período de 1978 e 1997. Também foi

inserido neste capítulo os fundamentos e as técnicas de caracterização dos materiais que serviram de base para o desenvolvimento dos processos para a obtenção dos substratos e das membranas suportadas. No capítulo II são apresentados os procedimentos experimentais para preparação dos substratos e das membranas. No capítulo III os resultados e as discussões e no capítulo IV as conclusões.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1- MEMBRANAS SUPORTADAS

I.1.1- Histórico

As membranas são barreiras seletivas entre duas fases homogêneas permitindo o transporte preferencial de uma fase em relação a outra através de sua estrutura que ocorre, normalmente, sob um gradiente de pressão ou algumas vezes sob um gradiente de potencial elétrico.^(1,2)

O primeiro estudo registrado sobre a permeação em membrana data de 1748, quando o francês Abbé Nollet fez uma experiência colocando vinho destilado em um vaso fechado com uma bexiga de animal e imerso na água e observou que a água passava através da bexiga, constatando assim a propriedade de permeação do material. Existem vários trabalhos publicados no século passado que contribuíram para o desenvolvimento das técnicas para a produção das membranas em uso atualmente, dentre elas podemos citar: lei da difusão de Fick(1855) e a lei da difusão dos gases de Tomas Graham(1861-1866), considerado o pai da separação de gases via membrana.

O uso industrial das membranas nos processos de separação em substituição aos processos convencionais, como a destilação, não aconteceu antes de 1950 por algumas

razões: o fluxo transmembrana era muito lento devido a espessura das membranas na época ser muito alta(o coeficiente de difusão nos sólidos é baixo); as membranas não eram capazes de produzir uma separação suficientemente limpa(baixa seletividade) e a energia era excessivamente barata, favorecendo os outros processos. Com o aumento progressivo do custo da energia e a evolução dos estudos sobre os processos de separação utilizando as membranas, aconteceu que a partir de 1960 as técnicas convencionais de separação, tais como destilação, cristalização e filtração, foram substituídas pelo uso das técnicas de separação por membrana. ^(2,3)

I.1.2- Materiais utilizados

Dependendo do campo de aplicação, vários materiais podem ser utilizados para a preparação das membranas. Dentre eles podemos citar: acetato de celulose, nylon, poliéster, poliamida e cloreto de polivinila, para as membranas poliméricas; alumina, cordierita, mulita, carbeto de silício, nitreto de silício, zirconia, sílica e titania, para as membranas cerâmicas; aço inoxidável, metal monel, níquel e prata, para as membranas metálicas. ⁽⁴⁾

I.1.3- Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas quanto ao tamanho dos poros em: porosas, quando os diâmetro dos poros estão na faixa de 0.005 e 1 μm ; microporosas, na faixa de 0.001 a 0.005 μm e não-porosas, quando os “poros” são menores do que 0.001 μm . Quanto ao material de fabricação em: orgânicas, obtida a partir de polímeros e inorgânicas, obtidas a partir de metais e óxidos. Quanto a estrutura em: simétrica, quando possui a mesma

estrutura física e química e assimétrica, quando as estruturas física e química são diferentes na direção da espessura.⁽⁵⁾ Quanto ao processo de separação , ilustrado na Figura 1.

Osmose reversa		Ultrafiltração		Microfiltração	
nm					
10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴
Íons		Macromoléculas		Partículas macroscópicas	
Moléculas		Partículas coloidais			
	Vírus		Bactérias		Pressão (bar)
100	10		1		0.1

Figura 1- Classificação dos processos de separação.⁽⁶⁾

I.1.4- Mercado mundial para as membranas inorgânicas

As membranas inorgânicas são geralmente “muito caras” para uma dada aplicação e seu custo está na faixa de U\$110.00 a U\$150.00 por pé quadrado, enquanto uma membrana de acetato de celulose , utilizada na Osmose Reversa, custa U\$5.00 o pé quadrado e as membranas poliméricas para ultrafiltração na faixa de U\$20.00 a U\$50.00 o pé quadrado.

As tabelas I, II e III mostram os valores em milhões de dólares correspondentes ao consumo de membranas nos Estados Unidos e no mundo e o de membranas inorgânicas no mundo, respectivamente. Os valores utilizados para o dólar corresponde ao ano corrente sem considerar a inflação.

Tabela I- Valores, em milhões de dólares americanos, para o mercado de membranas nos Estados Unidos por tipo de tecnologia.

	1986	1988	1989	1990	1995	2000
Osmose reversa	49	56	58	65	100	154
Ultrafiltração	55	95	118	131	200	372
Microfiltração	163	195	206	227	365	550
Total	267	346	382	423	665	1076

Tabela II- Valores, em milhões de dólares americanos, para o mercado mundial de membranas por tipo de tecnologia.

	1986	1988	1989	1990	1995	2000
Osmose reversa	88	100	111	125	200	300
Ultrafiltração	113	165	201	393	600	1020
Microfiltração	336	403	427	681	1095	1650
Total	537	668	739	1199	1895	2970

Tabela III- Valores, em milhões de dólares americanos, para o mercado mundial de membranas inorgânicas por tipo de tecnologia.

	1986	1988	1989	1990	1995	2000
Osmose reversa	0	0	0	0	0	10
Ultrafiltração	4	10	12	14	35	86
Microfiltração	7	14	16	18	55	167
Total	11	24	28	32	90	263

O mercado mundial das membranas inorgânicas cresceu, por ano, em média 17% de 1988 a 1990, correspondendo a 3.3% em relação as membranas orgânicas. Espera-se que esse mercado aumente em 24% ao ano, atingindo a quantia de US\$263.00 milhões em 2000. Isto representará aproximadamente 9% do mercado mundial de membranas.⁽⁷⁾

A tabela IV apresenta dados de alguns fornecedores de membranas inorgânicas produzidas no Japão.

Tabela IV- Membranas inorgânicas no Japão.⁽⁸⁾

Fornecedores	Tipo	Materiais membrana/suporte	Raios dos poros (μm)	Dimensões(mm) Diâmetros interno/externo
Kubota Ltd.	MF	Alumina/Alumina	0.05;0.1;0.2;0.5;1.5	7/10
Sumitomo Jukikai Enviroments	MF UF	Zirconia/Carbono	0.08;0.14;0.2 20;50;150(nm)	6/10
Mitui Eng. & ShipbuildingCo.	MF	Carbono/Carbono	0.2	6/8
TOTO Ltd.	MF UF	Alumina/Alumina Zirconia/Alumina	0.1;0.2 5;10;20;30(nm)	3.5/5,8/10,24/28

I.1.5-MEMBRANAS CERÂMICAS

O desenvolvimento de membranas cerâmicas não tem por objetivo substituir as membranas poliméricas em aplicações estabelecidas, mas encontrar e satisfazer novas oportunidades no mercado.⁽⁷⁾

I.1.5.1- Membrana assimétrica

Para se atingir os objetivos de alta permeabilidade associada a alta seletividade, podemos utilizar uma membrana cerâmica com estrutura assimétrica, que consiste de camadas com tamanhos de poros decrescendo da base para a superfície, como ilustra a Figura 2. A camada 1 é chamada de suporte ou substrato com poros entre 1 e 15 μm, espessura de poucos milímetros e porosidade de cerca de 50%; a 2 é a camada intermediária,

com poros entre 0.1 e 1.5 μm e espessura de 10 a 100 μm ; a 3 é a camada de separação, com poros de 0.03 a 0.1 μm e espessura menor do que 10 μm . Esta última camada pode ser modificada por outros componentes químicos para reduzir o tamanho dos poros a valores inferiores a 3 nm. A combinação das camadas 1 e 2 é chamada de microfiltração ou membrana “primária”, a combinação das camadas 1,2 e 3 é uma ultrafiltração ou membrana “secundária”. A combinação das camadas 1,2,3 e 4, Figura 2, pode ser aplicada a hiperfiltração(osmose reversa) e para a separação de gases. As membranas com tamanhos de poros entre 0.2 e 1.0 μm (microfiltração), são ditas de “primeira geração” e com poros entre 3 e 100 nm, de “Segunda geração”(ultrafiltração). Atualmente vários grupos de pesquisadores estão realizando estudos para a obtenção da “Segunda geração” de membranas com base na “primeira geração”.^(1,2)

Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana de multicamadas.⁽¹⁾

I.1.5.2- Propriedades físicas e químicas

As membranas cerâmicas possuem excelente uniformidade e distribuição dos tamanhos dos poros e melhores propriedades térmicas, mecânicas e químicas do que as membranas poliméricas e metálicas. Elas resistem a temperaturas superiores a 150⁰C (limite de operação das membranas poliméricas)⁽⁷⁾, a abrasão e aos ataques químicos. Sua limpeza pode ser realizada por contra-fluxo em pressões superiores a 30 atm., em temperaturas elevadas e utilizando álcalis ou ácidos.⁽⁴⁾ Devido a essas vantagens uma grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de novas membranas, especialmente aquelas de poros ultra finos, para separação de líquidos ou misturas de gases de baixos pesos moleculares.^(9,10,11)

I.1.5.3- Processos de fabricação

Os processos de fabricação para obtenção de membranas são: sedimentação centrífuga ou gravimétrica, colagem, pulverização, imersão e outros, utilizando como matéria prima, uma barbotina, cuja composição depende das propriedades reológicas⁽¹²⁾ requeridas pelo processo. A Figura 3, ilustra o processo para a obtenção de dois tipos de membranas: uma para microfiltração em forma de disco e outra para ultrafiltração em forma de tubo com multicanais, através de um fluxograma e as Figuras 4 e 5 as respectivas membranas.^(6,13,14,15)

Figura 3- Fluxograma para a obtenção de membranas.⁽¹³⁾

Figura 4- Filtração com fluxo transversal, usando uma membrana tipo tubular.⁽¹³⁾

Figura 5- Filtração com fluxo transversal usando uma membrana tipo disco.^(8,13)

I.1.5.3.1- Secagem

Todas as etapas mostradas no fluxograma da Figura 3, são importantes no processo de fabricação de membranas. Porém, uma delas merece destaque, que é a secagem.

Geralmente, os corpos cerâmicos apresentam trincas decorrentes das tensões desenvolvidas durante a secagem. Para minimizar este problema, ligantes orgânicos são adicionados à suspensão. Esses aditivos promovem a formação de pontes orgânicas entre as partículas, diminuindo assim a quantidade de trincas. Um ligante comumente usado é o álcool polivinílico.⁽¹⁶⁾

I.1.5.4- Aplicações

Para o desenvolvimento de membranas cerâmicas para fins de separações, dois fatores essenciais devem ser considerados, alta seletividade e permeabilidade, além da estabilidade e do custo. A seletividade e permeabilidade dependem largamente do tamanho dos poros, da espessura da membrana e também das propriedades físico-químicas da superfície dos poros.⁽⁹⁾

As membranas cerâmicas tem sido aplicadas nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e petroquímicas, no tratamento de água, na biotecnologia e em muitos outros campos, conforme ilustra a tabela V.^(4,17)

Tabela V- Aplicações para as membranas cerâmicas.^(10,18)

Indústria	Uso
Alimento e bebida	Purificar e esterilizar sucos de frutas e vinagre; concentrar e homogeneizar leites e ovos; separar constituintes no soro do leite; remover fenois e proteínas do vinho.
Farmacêutica	Concentração de vacinas e enzimas; purificação de amino ácidos, vitaminas e ácidos orgânicos; remover viroses de culturas.
Separação de gás	Remover hidrogênio em refinarias; dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio do gás natural; enriquecimento de nitrogênio; recuperação de metano em operações de exploração de minas.
Controle ambiental	Remover precipitados radio nuclídeos e óxidos metálicos; processamento de água de esgoto; reciclagem de refrigerantes utilizados na usinagem.
Petroquímica	Processo de hidrogenação de óleos usados; desidrogenação catalítica de grandes moléculas em temperaturas e pressões baixas; gaseificação de carvão.
Refinamento de metal	Remover impurezas e óxidos metálicos indesejáveis do alumínio, magnésio e superligas fundidas
Eletrônica	Purificação de água, ácidos, solventes e compostos orgânicos.

I.1.5.5- Influência do tamanho das partículas cerâmicas no diâmetro dos poros.

O fator mais importante que determina o diâmetro dos poros, é o tamanho inicial das partículas do pó cerâmico. A temperatura de aquecimento, e também o tempo de permanência à temperatura, são parâmetros cruciais que determinam a porosidade.⁽⁴⁾

Para partículas cerâmicas ultrafinas, somente as técnicas sol-gel podem fornecer camadas com poros na faixa de 3 a 100 nm e espessura menor do que 10 µm. Vários

métodos podem ser usados para depositar o filme fino do sol sobre o suporte, dentre eles podemos citar a colagem.⁽⁶⁾A tabela VI, mostra a variação da taxa de fluxo de água, medida sob diferença de pressão de 10 bar, em relação ao diâmetro dos poros de membranas com espessura de 2 µm, obtidas a partir do pó de Boemita, cujo diâmetro das partículas, supostamente, se encontram na faixa de 10 a 100 nm. As membranas foram tratadas entre 400⁰C e 900⁰C. Foram utilizadas as seguintes técnicas para a caracterização das membranas: porosimetria a mercúrio, para a porosidade e distribuição de tamanhos dos poros; planta piloto para taxa de fluxo.⁽⁶⁾

Tabela VI- Taxa de fluxo e permeabilidade da água de membranas de alumina.⁽⁶⁾

Diâmetros dos poros(µm)	Taxa de fluxo(m ³ /m ² .h)	Permeabilidade(m ²)
0.006	0.10	5.5x10 ⁻²⁰
0.008	0.20	1.1x10 ⁻¹⁹
0.010	0.45	2.5x10 ⁻¹⁹

A tabela VII, mostra a variação da taxa de fluxo de água, com o tamanho dos poros e a porosidade das membranas, obtidas pela técnica da colagem de fita.⁽⁴⁾ A membrana foi cortada em forma de disco de 300 a 800 µm, diâmetro na faixa de 25 a 30 mm e tratadas entre as temperaturas de 1200 a 1500⁰C , entre 2 e 12h. As taxas de fluxo foram medidas sob condições de sucção de 1 mbar. As amostras com espessuras inferiores a 0.5 mm não tiveram resistência suficiente para suportar a pressão de sucção e portanto precisaram de um substrato para suportar o teste.

Tabela VII- Variação da taxa de fluxo com o tamanho dos poros e a porosidade de membranas de alumina.⁽⁴⁾

Tamanho médio das Partículas(D ₅₀ , µm)	Diâmetro médio dos Poros(µm)	Porosidade(%)	Taxa de fluxo (m ³ /m ² .h)
0.3	0.12	31	0.11
0.6	0.28	53	0.23
1.2	0.49	38	0.55
1.5	0.68	42	0.91

A tabela VIII mostra os dados de uma membrana obtida pelo método da sedimentação gravimétrica, a partir de um pó de alumina com diâmetro médio das partículas de 1 µm.⁽¹⁹⁾ Para a deposição das partículas cerâmicas sobre o substrato de 150 mm de diâmetro, 3 mm de espessura e tamanho máximo de poro de 15 µm, foi preparada uma suspensão contendo de 1 a 10 % em peso do pó cerâmico e pequena quantidade de aluminato de sódio como defloculante. A suspensão foi vazada em um tanque, onde o substrato está sob uma película de água de 2 cm. A suspensão foi mantida em repouso durante 10 minutos após o vazamento e, em seguida, o tanque drenado a uma pressão reduzida entre 0.95 e 0.97 bar para remover os componentes aquosos do suporte e da membrana. Os diâmetros dos poros das membranas caem dentro de uma faixa de 0.1 a 0.5 µm e a taxa de fluxo foi medida a uma pressão de 0.1 kgf/cm².

Tabela VIII- Espessura, tamanho máximo dos poros e taxa de fluxo da membrana de alumina.⁽¹⁹⁾

	Filtro cerâmico
Espessura	50 µm
Tamanho máximo dos poros	0.5 µm
Taxa de fluxo	0.8 m ³ /m ² .h

I.2- SUBSTRATOS CERÂMICOS

Devido a sua fragilidade e ao caráter delgado, as membranas necessitam de um corpo cerâmico que forneça as propriedades mecânicas necessárias, chamado substrato ou suporte⁽⁶⁾, que deve possuir uma razoável resistência mecânica e química, e fornecer uma superfície conveniente para a deposição de outra camada e um aumento na resistência hidráulica desprezível comparado com a membrana. Os substratos podem ser obtidos através dos processos de: prensagem; extrusão; colagem de fita e colagem, a partir da alumina, zirconia, titania, sílica, carbono, carbetto de silício, nitreto de silício, aço e níquel.^(2,20,21)

I.2.1- Influência do tamanho das partículas cerâmicas e a adição de polímeros, na porosidade e permeabilidade do corpo sinterizado.

O diâmetro dos poros dos substratos estão relacionados a distribuição do tamanho dos grãos do pó cerâmico utilizado como matéria prima. A principal idéia é obter um empacotamento do pó, no corpo “verde”, determinado pela ausência de grãos pequenos. A fração necessária de grãos finos é função da resistência mecânica do corpo sinterizado. Quanto maior esta fração, maior é a resistência e conseqüentemente menor será a permeabilidade.⁽²²⁾

Quando adicionamos polímeros ao pó cerâmico, podemos aumentar ou diminuir a permeabilidade do corpo sinterizado, isto vai depender da forma e como o polímero foi adicionado. A adição de polímero em forma de esferas, como por exemplo o polimetacrilato de metila, não aumenta a permeabilidade do substrato, pois durante a calcinação, o polímero

volatiliza, ficando em seu lugar um vazio em forma de esfera, gerando um poro isolado ou fechado.⁽²³⁾ Em um trabalho de S. Furuta⁽²⁴⁾, foi constatado o aumento da porosidade, com o aumento da adição de pó de celulose em detrimento da resistência mecânica. O autor não faz menção a permeabilidade do material, mas comenta que poderia ser utilizado como filtro.

I.2.2- Preparação da superfície.

A superfície do substrato precisa ser preparada para a deposição da membrana pois conforme o método de obtenção, ela poderá estar mais ou menos irregular ocasionando a transferência desta irregularidade para a superfície da membrana. Terpstra et al⁽²⁵⁾ na produção de membranas tubulares de alumina para separação de gases, utilizou um substrato de 3 mm de espessura, diâmetro externo de 20 mm, porosidade de 30 a 40% e diâmetro de poro em torno de 2 μm . Devido a falta de regularidade na superfície, o substrato precisou de uma camada intermediária de alumina alfa de espessura de 15 a 40 μm , porosidade em torno de 36% e diâmetro de poro médio de 0.12 μm .

I.3- FUNDAMENTOS

I.3.1 - Materiais utilizados na produção do substrato e da membrana.

I.3.1.1- Material cerâmico

Cerâmica pode ser definida como a arte e a ciência da fabricação e utilização de artigos sólidos, que possuem em sua composição materiais inorgânicos não metálicos.⁽³⁵⁾

I.3.1.1.1- Alumina (Al_2O_3)

O pó de alumina é produzido em grande escala pelo processo Bayer, a partir do minério de alumínio Bauxita. O pó de óxido de alumínio é usado na fabricação de porcelanas, filtros, artigos para laboratórios, cadinhos, moldes para vazamento de metais, cimentos para altas temperaturas, partes resistentes ao desgaste (casquilhos, ladrilhos, vedações hidráulicas, etc.), válvulas de jato de areia, componentes médicos, abrasivos, refratários e uma variedade de outros componentes. Peso molecular, 101.96 g; forma cristalina hexagonal; densidade 3.965 g/cm³; ponto de fusão 2072°C; ponto de ebulição 2980 °C.^(27,28)

I.3.1.2- Polímero

Quando uma ligação dupla é quebrada, ela fornece dois sítios em que novas ligações possam ser formadas, e a molécula é chamada de bifuncional. A polimerização é realizada com moléculas bifuncionais pela aplicação de suficiente energia para quebrar a ligação dupla do carbono. Esta energia pode ser fornecida na forma de calor, pressão, luz, ou de um catalisador. Uma vez que as ligações duplas das moléculas são quebradas, forma-se uma estrutura de elétrons instáveis e as unidades moleculares separadas, chamada meros, juntam-se para formar uma longa cadeia ou polímero.^(27,29,30) A Figura 6 ilustra a polimerização do metacrilato de metilo para formar o poli(metacrilato de metilo).

Figura 6- Polimerização do metacrilato de metilo para formar o poli(metacrilato de metilo)⁽³¹⁾

I.3.1.3- Solventes

São substâncias líquidas que dissolvem sólidos ou líquidos, cujas unidades estruturais, separam-se umas das outras e o espaço entre elas passa a ser ocupado pelas moléculas do solvente.

Os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou fracamente polares; os compostos altamente polares são solúveis em solventes altamente

polares. Daí a regra empírica: “polar dissolve polar, apolar dissolve apolar”⁽³¹⁾ ou “semelhante dissolve semelhante”.⁽³²⁾

I.3.1.4-Ligantes

Os ligantes cobrem as partículas cerâmicas , fornecem a lubrificação durante a prensagem e uma suficiente resistência ao corpo “verde”(não sinterizado), permitindo o seu manuseio, a usinagem a “verde”, ou outras operações antes da sinterização. A quantidade de ligantes orgânicos necessários para a prensagem é muito pequena, normalmente na faixa de 0.5 a 5% em peso. Os ligantes orgânicos geralmente são decompostos durante a calcinação e saem do compactado como gases.⁽²⁷⁾

I.3.1.4.1- Álcool polivinílico (PVAL)

Consideremos a estrutura molecular de um ligante muito comum , o poli(álcool vinílico), que está ilustrado na Figura 7 . O número de meros na molécula, indicado por n, é o grau de polimerização e o peso molecular do polímero aumenta, quando o grau de polimerização aumenta. O PVAL parcialmente hidrolisado é solúvel em água fria e o totalmente hidrolisado em água quente.⁽³³⁾

a) Álcool polivinílico, totalmente hidrolisado

b) Álcool polivinílico, parcialmente hidrolisado

Figura 7- Estruturas moleculares do álcool polivinílico, totalmente e parcialmente hidrolisado. ⁽³³⁾

I.3.1.5- Lubrificantes

Os lubrificantes reduzem o atrito entre partículas, e entre o pó compactado e a parede da matriz. Isto resulta no aumento da uniformidade da porção prensada, melhora a densidade a "verde", aumenta a vida da ferramenta, reduz o emperramento, reduzindo assim o tempo necessário para a limpeza e a pressão necessária para ejetar o produto da matriz.

Materiais comumente usados como lubrificantes: ácido esteárico, estearato de zinco, ácido bórico, grafite, parafina, estearato de lítio, talco e outros. ⁽²⁷⁾

I.3.1.5.1- Ácido Esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$)

O ácido esteárico ocorre como glicéride em sebo e outras gorduras de animais e em alguns óleos vegetais. Também pode ser obtido artificialmente pela hidrogenação do caroço de algodão. É ligeiramente volátil entre 90°C e 100°C e muito pouco solúvel em água. Ponto de fusão de 70°C e ebulição de 383°C. Densidade a 70°C de 0.847 g/ml.

A tabela IX mostra a influência do lubrificante, ácido esteárico, sobre a densidade a “verde”, densidade após sinterização, e a retração linear, de um pó de óxido de alumínio(Al_2O_3) prensado a 34.5 MPa e sinterizado a 1700 °C.

Tabela IX – Influência do ácido esteárico como lubrificante, sobre a densidade e a retração linear da Al_2O_3 prensada.⁽²⁷⁾

LUBRIFICANTE	QUANTIDADE EM PESO(%)	DENSIDADE A “VERDE” (g/cm^3)	DENSIDADE APÓS SINTERIZAÇÃO (g/cm^3)	RETRAÇÃO LINEAR(%)
Nenhum	0.0	2.53	3.85	13.1
Ácido Esteárico	1.0	2.86	3.85	9.45
Ácido Esteárico	2.0	3.00	3.89	8.27
Ácido Esteárico	3.0	3.06	3.88	7.67

I.3.2- Preparação das materias primas

I.3.2.1- Critério de seleção

O critério de seleção para a escolha dos pós cerâmicos a serem utilizados em processos de obtenção de uma peça depende das propriedades desejadas do produto final. A pureza, a distribuição do tamanho das partículas e a reatividade, podem afetar as propriedades dos produtos e portanto serão analisados.

I.3.2.1.1- Pureza

A pureza influencia fortemente as propriedades do produto acabado, dentre elas, podemos citar: resistência mecânica, fluência, resistência a oxidação e as propriedades elétricas, magnéticas e óticas. Os efeitos das impurezas dependem da composição química do

material da matriz e da própria impureza, de sua distribuição e das condições de serviço(tempo, temperatura, tensão e ambiente).

I.3.2.1.2- Tamanho das partículas

A importância do controle do tamanho das partículas, esta relacionado diretamente a técnica de consolidação ou moldagem utilizada e as propriedades do produto final.

A densidade final depende diretamente da distribuição do tamanho das partículas , de sua forma e da densidade a “verde”. A Figura 8 mostra o efeito da porosidade do pó compactado sobre a porosidade e o tamanho do grão da alumina após sinterização.

Figura 8- Efeito da porosidade no pó compactado sobre a porosidade e tamanho do grão de alumina após sinterização. ⁽²⁷⁾

I.3.2.1.3- Reatividade

A força motriz primária para a densificação do pó compactado à temperaturas altas é a mudança na energia livre superficial. Quanto menor a granulometria das partículas maior a

área superficial e consequentemente a energia livre e portanto há uma grande força termodinâmica capaz de reduzir a área superficial através da ligação de uma partícula a outra.

I.3.2.2- Classificação mecânica

I.3.2.2.1- Peneiramento

Peneiramento é um método de classificação de partículas onde o pó é despejado sobre uma única peneira, cuja abertura possui o tamanho selecionado ou sobre uma série de peneiras em que as subsequentes tem aberturas menores. As partículas são separadas em uma faixa de tamanho, sendo que as maiores do que a abertura permanecem sobre a peneira e as menores passam.⁽²⁷⁾ A tabela X contém os tamanhos das peneiras de acordo com o padrão ASTM.

Tabela X – Tamanho das peneiras, padrão ASTM(Americam Society for Testing and Materials)⁽³⁴⁾

NÚMERO DE ABERTURAS POR POLEGADA LINEAR	ABERTURA DAS PENEIRAS	
	mm	polegada
4	4,760	0,1870
6	3,360	0,1320
10	2,000	0,0787
12	1,680	0,0661
16	1,190	0,0468
20	0,840	0,0331
40	0,420	0,0165
80	0,177	0,0069
120	0,125	0,0049
170	0,088	0,0035
200	0,074	0,0029
230	0,063	0,0025
270	0,053	0,0021
325	0,044	0,0017
400	0,037	0,0015

I.3.2.3- Prensagem

O processo de prensagem se caracteriza pela colocação de um pó (pré-misturado com um ligante e/ou lubrificante) de tal modo que ele flua livremente dentro de uma matriz, quando se aplica uma pressão para efetivar a compactação. Há duas categorias de prensagem: (1) uniaxial e (2) isostática. Ambas utilizam o pó preparado pelo mesmo procedimento.

I.3.2.3.1- Prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial envolve a compactação do pó no interior de uma matriz rígida pela aplicação de uma pressão ao longo de uma única direção axial, por meio de um punção rígido, pistão ou êmbolo.

Os aditivos comumente utilizados durante a prensagem são: ligantes, plasticizantes e lubrificantes. Os ligantes fornecem alguma lubrificação durante a prensagem e dá ao compactado a resistência adequada para o manuseio, inspeção e usinagem a "verde". Os plasticizantes modificam os ligantes para torna-los mais flexíveis. Os lubrificantes reduzem a fricção entre as partículas e entre a peça e a parede da matriz. Os efeitos combinados dos aditivos são: (a) permitir que as partículas do pó deslizem uma sobre as outras para se arranjamem em um empacotamento mais fechado quanto possível; (b) minimizar o atrito e permitir que toda a região do compactado receba pressões equivalentes.

Alguns problemas podem ocorrer durante a prensagem uniaxial, os quais são: densidade e tamanho impróprios; desgaste da matriz; trincas e variação da densidade. Os dois

primeiros são fáceis de serem detectados, pelas medidas do compactado "verde", logo após a prensagem e são freqüentemente associados com a matéria prima fora de especificação e portanto, relativamente fáceis de serem resolvidos. O desgaste da matriz conduz a uma progressiva mudança nas dimensões.

A origem das trincas pode ser mais difícil de ser localizada. Ela pode ser devido ao desenho impróprio da matriz, entrada de ar, ressalto durante a ejeção da peça, atrito peça/matriz, desgaste da matriz, ou outras causas. Frequentemente as trincas iniciam na aresta superior da peça durante a liberação da pressão ou ejeção da peça. A Figura 9 ilustra o mecanismo de formação das trincas lamelares em peças prensadas uniaxialmente. As trincas na Figura 9 ocorrem quando a pressão é aliviada no punção superior. O material ressalta próximo a parte superior do compactado mas é restringido momentaneamente na aresta devido ao atrito entre a peça e a parede da matriz. Isto resulta em uma tensão interna concentrada na parte superior do compactado. As trincas, devido a este mecanismo, podem ser evitadas por (1) uso de um lubrificante para minimizar o atrito matriz/peça; (2) aumento da resistência a verde da peça através de ligantes; (3) minimização do ressalto; e (4) mantendo uma pressão constante sobre o punção superior durante a ejeção. O segundo mecanismo pode ser evitado, com o aumento da resistência a verde, reduzindo assim o alargamento do material durante a ejeção. Outro problema na prensagem uniaxial é a variação da densidade na peça, que poderá causar empenamento, distorção ou trincas durante o aquecimento. As origens são o atrito entre o pó e a parede da matriz e entre as partículas. A Figura 10 ilustra a variação da pressão na prensagem uniaxial devido ao atrito peça/matriz

e entre as partículas.

Figura 9- Mecanismo de formação de trincas lamelares em peças prensadas uniaxialmente (a) pressão do punção superior aliviada e (b) o material ressalta no topo da matriz.⁽²⁷⁾

(A) $L/D = 0.45$

(B) $L/D = 1.75$

Figura 10- Variação da pressão na prensagem uniaxial devido ao atrito da parede da matriz com a peça e entre as partículas.⁽²⁷⁾

I.3.2.3.2- Prensagem isostática

A densidade a "verde" da peça prensada isostaticamente é mais alta e uniforme do que na prensagem uniaxial.

I.3.3- Tratamentos térmicos

I.3.3.1- Calcinação

A calcinação é um tratamento realizado em altas temperaturas, para modificar as características do pó cerâmico, através do crescimento de grão e de reações químicas.

O crescimento envolve o crescimento cristalino, fusão ou a ligação de partículas pequenas para produzir partículas grandes. A decomposição, envolve a alteração de composição dos carbonatos e nitratos, para óxidos. Gases são desprendidos durante essas reações de decomposição, que podem incrementar uma pressão suficiente para trincar o pó compactado. Portanto, a decomposição é algumas vezes realizada pela calcinação antes da prensagem do pó.⁽²⁷⁾

I.3.3.2- Sinterização

A sinterização é um processo de aquecimento e consolidação de partículas em forma de pó, onde ocorrem mudanças no tamanho e na forma dos grãos e dos poros, em função da temperatura e do tempo. A Figura 11 ilustra as mudanças que podem ocorrer.

A força motriz para a densificação é a variação na energia livre do sistema, através da redução na área superficial e consequentemente na energia livre superficial, pela eliminação

das interfaces sólido-vapor e o aparecimento das interfaces sólido-sólido de menor energia. O excesso de energia superficial, que é reduzido durante a sinterização, por grama de partículas de raio r , é dado por $3\gamma/r.d$. Para energias superficiais (γ) de 0.3 a 1 J/m², e densidades (d) de 3 a 7 g/cm³, o excesso de energia é cerca de 4 J/g para um raio de 0.1 μm e 0.04 J/g para um raio de 10 μm .

Figura 11- Mudanças que podem ocorrer durante o processo de sinterização.⁽²⁶⁾

Durante o processo de sinterização, a transferência de matéria pode ocorrer segundo os mecanismos: evaporação e condensação, fluxo viscoso, difusão superficial, contorno de grão, difusão de rede e deformação plástica. O mecanismo evaporação-condensação é o mais fácil de ser visualizado. Vamos considerar duas partículas esféricas adjacentes no estágio inicial de sinterização do pó compactado. Na superfície da partícula há um raio de curvatura

positivo, porém, na junção entre as partículas há um pescoço com um raio de curvatura negativo e menor, e uma pressão de vapor cujo valor é menor do que da própria partícula. Essa diferença de pressão de vapor entre a área do pescoço e da superfície da partícula tende a transferir material para a área do pescoço. A Figura 12 ilustra a formação do pescoço entre duas partículas esféricas adjacentes.

Figura 12- Estágios iniciais da sinterização pela evaporação-condensação.⁽³⁵⁾

A taxa de crescimento da área de ligação entre as partículas é dada por,

$$x/r = [(3 . \Gamma^{1/2} . \gamma . M^{3/2} . p_o) / (2^{1/2} . R^{3/2} . T^{3/2} . d^2)]^{1/3} . t^{1/3} / r^{2/3} \quad (1)$$

onde, x, é o raio do pescoço, r, o raio da partícula, γ , é a energia superficial, M, o peso molecular do vapor, p_o , pressão de vapor saturado, R, constante dos gases, T, a temperatura, d, a densidade, t, o tempo. As principais variáveis além do tempo, que afeta a taxa de crescimento, são: o raio inicial da partícula (proporcional a $1 / r^{2/3}$) e a pressão de vapor (proporcional a $p_o^{1/3}$). Como a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura, o processo de sinterização é fortemente dependente da temperatura. Considerando as mudanças que ocorrem durante o processo de sinterização, é claro que a distância entre os centros das partículas esféricas não é afetado pela transferência de material

da superfície da partícula para o pescoço. Isto significa que a retração total não é afetada pela transferência de material pela fase vapor, mas somente a forma dos poros. A Figura 13 mostra o gráfico do crescimento do pescoço entre as partículas esféricas de cloreto de sódio a 725°C.

Figura 13- Crescimento do pescoço entre partículas esféricas de cloreto de sódio sinterizada a 725°C.⁽²⁶⁾

Se a pressão de vapor é baixa, a transferência de material pode ocorrer mais rapidamente por processos no estado sólido. Além do mecanismo 3, a matéria pode mover da superfície da partícula, do interior da partícula, do contorno de grão entre as partículas pela superfície, pela rede ou através da difusão no contorno de grão. A Figura 14 e a tabela XI, indicam os caminhos alternativos para o transporte da matéria.

Há muitas diferenças significativas entre esses caminhos para o transporte da matéria: a transferência de matéria da superfície para o pescoço pela difusão superficial ou de rede, do mesmo modo que o transporte de vapor, não conduz a qualquer redução na distância entre os centros das partículas. Somente a transferência de matéria do interior da partícula ou do contorno de grão entre as partículas causam retração e eliminação dos poros.

Figura 14- Caminhos alternativos para o transporte da matéria, durante os estágios iniciais da sinterização.⁽²⁶⁾

Tabela XI – Caminhos alternativos para o transporte da matéria, durante os estágios iniciais da sinterização.⁽²⁶⁾

MECANISMO	CAMINHO	FONTE DE MATÉRIA	DESLOCAMENTO DA MATÉRIA
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão de rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão de contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão de rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão de rede	Deslocações	Pescoço

Considerando o mecanismo 5, a equação que permite calcular a taxa de crescimento de ligação entre as partículas é dada por,

$$x/r = [(40 \cdot \gamma \cdot \alpha^{3/2} \cdot D^*) / (k \cdot T)]^{1/5} \cdot t^{1/5} \cdot r^{-3/5} \quad (2)$$

onde, D^* é o coeficiente de auto-difusão, α o volume atômico da vacância e k a constante de Boltzmann.

Com a difusão, em acréscimo ao aumento da área de contato entre partículas, há uma aproximação dos centros das partículas. A retração relativa é dada pela equação,

$$\Delta V / V_o = 3 \cdot \Delta L / L_o = 3 [(20 \cdot \gamma \cdot \alpha^3 \cdot D^*) / (2^{1/2} \cdot K \cdot T)]^{2/5} \cdot t^{2/5} \cdot r^{-6/5} \quad (3)$$

A Figura 15 representa a variação da retração com o tempo para o óxido de alumínio compactado e sinterizado a 1300°C.

Figura 15- Variação da retração com o tempo, para o óxido de alumínio compactado e sinterizado a 1300°C. ⁽²⁶⁾

I.3.4- Dupla camada elétrica

Quando íons estão presentes em um sistema que contém uma interface, haverá uma

variação na concentração dos íons próximo a interface. Suponhamos que fosse possível separar as duas fases deste contorno, então cada uma das fases terão cargas opostas e iguais. Essas duas porções carregadas da região interfacial são chamadas de dupla camada elétrica. A região vizinha a dupla camada elétrica é conhecida como camada difusa e os íons que nela se encontram de contra-íons. A Figura 16 ilustra a dupla camada elétrica na vizinhança da interface sólido-líquido e a Figura 17 mostra a distribuição do potencial elétrico(ψ) para a dupla camada elétrica.

Figura 16- Representação esquemática da dupla camada elétrica na vizinhança da interface sólido-líquido. ^(36,37)

Figura 17- Distribuição do potencial elétrico (ψ) na dupla camada elétrica região vizinha a partícula carregada, mostrando a posição do potencial Zeta(ξ) e a espessura da camada($1/\kappa$)^(37,38)

A distribuição dos íons na solução próxima a superfície carregada depende de três fatores: (1) forças eletrostáticas, (2) movimento térmico, (3) interações específicas, que corresponde a adsorção física e ou química devido as forças de Van Der Waals, ligação hidrogênio e outros.

A equação de Debye-Huckel fornece a redução no potencial com a distância da superfície de uma partícula carregada para o caso em que os potenciais elétricos são baixos,

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa x) \quad (4)$$

onde, ψ é o potencial elétrico na distância x da superfície da partícula carregada, ψ_0 , o potencial elétrico na distância $x = 0$, isto é, na superfície da partícula carregada, κ , parâmetro de Debye-Huckel.. Sendo,

$$\kappa = [(8.\pi. e^2.N_A.I)/(1000.\varepsilon.K.T)]^{1/2} \quad (5) \quad e \quad I = 1/2 \sum_i Z_i^2.M_i \quad (6)$$

onde, ε é a constante dielétrica, K constante de Boltzmann, T a temperatura, I a força iônica da solução, Z_i a valência dos íons do tipo i na solução, e carga elétrica e N_A a constante de Avogadro.

O potencial elétrico no plano de cisalhamento é conhecido como o potencial Zeta(ξ), que pode ser calculado através da expressão,

$$u = C.(\varepsilon.\xi / \eta) \quad (7)$$

u é a mobilidade eletroforética, η viscosidade da suspensão, ε constante dielétrica, C é uma constante que depende do valor de κR , sendo κ o parâmetro de Debye-Huckel e R o raio da partícula. Para valores de $\kappa R < 0.1$, $C = 1 / 6.\pi$ (Equação de Huckel) e para valores de $\kappa R > 100$, $C = 1 / 4.\pi$ (Equação de Helmholtz-Smoluchowski) ^(36,39)

A Figura 20 mostra a variação do potencial Zeta em função do pH de uma dispersão com diferentes forças iônicas. O pH no qual o potencial Zeta é zero, é conhecido como o ponto isoelétrico e se ele independe da concentração do eletrólito, o eletrólito é dito indiferente. Neste caso, o ponto isoelétrico coincide com o ponto de carga zero, que corresponde ao pH no qual a densidade de carga é zero. ^(37,40,41)

Figura 20- Variação do potencial Zeta em função do pH de uma dispersão com diferentes forças iônicas.⁽³⁷⁾

I.3.5- ESTABILIDADE DAS PARTÍCULAS EM SUSPENSÕES

A estabilidade de uma dispersão contra a floculação é altamente dependente da energia de interação total entre as partículas. A energia de interação total é obtida pela soma dos termos individuais das energias atrativa e repulsiva. A teoria do DLVO(Derjaguim-Landau-Verwey-Overbeek) considera o caso em que a energia atrativa é devido as interações de Van Der Walls e a energia repulsiva é devido as interações eletrostáticas entre as duplas camadas elétricas. Portanto, a energia de interação total, V_T é dada por

$$V_T = V_R + V_A . \tag{8}$$

O potencial elétrico na superfície da partícula(Ψ_o) e a dependência do potencial com a distância da superfície carregada, são importantes na determinação do valor da repulsão elétrica entre partículas carregadas. A repulsão elétrica entre as partículas é “percebida”

quando os potenciais elétricos se “sobrepoem”.

A Figura 19 mostra a energia de interação partícula-partícula como uma função da distância de separação entre as superfícies das partículas. Analisando a curva para duas partículas aproximando uma da outra como resultado da difusão, temos:

- 1- Se não existe barreira ou a sua altura é desprezível comparado a energia térmica, então a força de atração puxa as partículas para junto no mínimo primário, provocando a floculação;
- 2 – Se a altura da barreira é apreciável comparado a energia térmica, as partículas são impedidas de flocularem no mínimo primário. Se a profundidade do mínimo secundário é pequena comparado a energia térmica, então as partículas simplesmente separarão e o sistema é estável com respeito a floculação;
- 3 – Pode ocorrer floculação no mínimo secundário, mas os flocos neste caso serão mais facilmente rompidos do que aqueles formados no mínimo primário;
- 4 – Genericamente falando, é a altura da barreira que determina se um colóide será estável ou sofrerá floculação.

A equação que fornece a energia potencial líquida entre dois blocos como uma função de sua separação, é a seguinte:

$$V_T = (64 . \eta_o . K . T . Y_d^2 / \kappa) . e^{(-2\kappa x)} - A / (12 . \Pi . x^2) \quad (9)$$

e

$$Y_d = [\exp(Z . e . \psi_d / 2 . K . T) - 1] / [\exp(Z . e . \psi_d / 2 . K . T) + 1] \quad (10)$$

Onde, ψ_d é o potencial elétrico no início da camada difusa, κ é o parâmetro de Debye-Huckel, η_o a concentração dos íons (número/volume) e Z é a valência dos íons, A

constante de Hamaker, Y_d variação do potencial , segundo Gouy-Chapman.^(37,39,42)

Figura 19- Energia de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre as superfícies das partículas.⁽³⁷⁾

I.3.6- EFEITOS ELETROKINÉTICOS

A existência da dupla camada possui como consequência quatro efeitos eletrocinéticos, conforme a tabela XII. Todos esses efeitos são causados pelo fato de uma parte da dupla camada ser ligeiramente ligada à superfície sólida permanecendo, portanto móvel.

Tabela XII- Efeitos eletrocinéticos.⁽³⁶⁾

	NATUREZA DAS SUPERFÍCIE SÓLIDA	
POTENCIAL	ESTACIONÁRIA(a)	EM MOVIMENTO(b)
APLICADO	ELETROSMOSE	ELETROFORESE
INDUZIDO	POTENCIAL DE FLUXO	POTENCIAL DE SEDIMENTAÇÃO

- (a) Por exemplo, uma parede ou a superfície de um aparelho
(b) por exemplo, uma partícula coloidal.

A intensidade de todos os efeitos eletrocinéticos depende da quantidade de carga na parte móvel da dupla camada elétrica. A carga da parte móvel da dupla camada elétrica depende do potencial Zeta (ξ) e, portanto, deste potencial as intensidades de todos os efeitos eletrocinéticos.

O aparelho da Figura 20, contém um disco de quartzo poroso e cheio de água. Aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos, ocorrerá um fluxo de água em direção ao compartimento catódico. No caso de quartzo e água, a parte difusa(móvel) da dupla camada elétrica no líquido está carregada positivamente. Esta carga positiva se move em direção do eletrodo negativo e a água se move conjuntamente. Este efeito é chamado de ELETROSMOSE. Inversamente, forçando a água através dos poros finos do disco, ela leva consigo cargas elétricas de um lado do disco para o outro, estabelecendo-se uma diferença de potencial, que é chamado de POTENCIAL DE FLUXO entre os eletrodos.

Partículas coloidais em um líquido carregam consigo cargas equivalentes à própria carga mais a carga da porção fixa da dupla camada. Ao se aplicar um campo elétrico a estas suspensões, as partículas se movem no campo numa direção determinada pelas suas cargas, e a parte difusa é atraída em direção ao outro eletrodo, este efeito é chamado de

ELETROFORESE. Inversamente, permitindo a uma suspensão que se sedimente as partículas levam suas cargas para o fundo do recipiente e a carga da camada difusa permanece na parte superior do recipiente, estabelecendo uma diferença de potencial entre o topo e o fundo do recipiente, denominado de POTENCIAL DE SEDIMENTAÇÃO.

Figura 20- Aparelho para medir a pressão eletrosmótica

I.3.7- Sedimentação gravitacional

A taxa de queda das partículas em um meio líquido foi estudada por Stokes em 1845. Ele foi capaz de obter uma equação que relaciona a velocidade terminal de queda ao quadrado do diâmetro de esferas perfeitas, quando submetida somente a influência da gravidade e livre da interferência das partículas vizinhas. Esta expressão é chamada de Lei de

Stokes.

$$V = [(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot d^2] / [18 \cdot \eta] \quad (11) \quad (\text{Ver apêndice})$$

Onde V, é a velocidade de sedimentação das partículas, ρ_s , densidade do sólido, ρ_f , densidade do fluido, d, diâmetro da partícula, g, aceleração da gravidade e η é a viscosidade do fluido.

A equação de Stokes é aplicável somente quando :

- (a) As partículas do sólido são maiores do que as partículas do líquido, tal que o efeito Browniano não afete a sedimentação;
- (b) O líquido é homogêneo e de extensão infinita em comparação com as partículas;
- (c) As partículas são lisas e rígidas;
- (d) As partículas são livres para cair. Se o vaso de sedimentação é estreito e a suspensão é concentrada, a parede e a presença de partículas vizinhas afetarão a taxa de caimento. A influência de outras partículas é muito séria, porque, quando suspensa na água, cada partícula torna-se carregada e forças de repulsão complexas podem impedir a queda livre das partículas;
- (e) As partículas sejam esféricas
- (f) Não haja correntes no meio.⁽⁴³⁾

I.3.8 - Técnicas de caracterização de materiais

I.3.8.1- Permeabilidade

A permeabilidade, é a expressão recíproca da resistência ao fluxo oferecido por um filtro e é normalmente expressa em termos do coeficiente de permeabilidade, K.^(5,44)

Em 1856, Henry Darcy estudou o fluxo de água em um filtro de areia homogêneo vertical em conexão com a fonte da cidade de Dijon, França. Desta experiência, Darcy concluiu que a taxa de fluxo (volume por unidade de tempo), Q , é (a) proporcional a área da seção transversal A , (b) proporcional a diferença de pressão ΔP e (c) inversamente proporcional a espessura do filtro L . Quando combinado e considerando a viscosidade do fluido, essas conclusões conduzem a famosa fórmula de Darcy⁽⁴⁵⁾, que é um dos modelos mais simples para descrever a permeabilidade, e é dada por

$$Q = \frac{dV}{dt} = K \cdot \frac{A \cdot \Delta P}{\eta \cdot L} \quad (12)$$

onde, dV/dt é a taxa de fluxo volumétrica ou vazão, K é coeficiente de permeabilidade, ΔP é a queda de pressão através da membrana, η e L são a viscosidade da solução e o comprimento do poro ou espessura do filtro, respectivamente.^(32,46,47)

Para determinar a permeabilidade podemos utilizar também as equações de Hagen-Poiseuille e de Carman-Kozeny.^(38,47,48)

A equação de Poiseuille para a vazão em um tubo de raio r , comprimento L_p no qual flui um líquido com viscosidade η sob uma diferença de pressão Δp entre seus extremos é dada por

$$Q = (\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P) / (8 \cdot \eta \cdot L_p) \quad (13)$$

A relação entre as equações de Darcy e de Poiseuille para a taxa de fluxo (Q/A), considerando o meio poroso como sendo constituído de canais cilíndricos de raio r com n

desses canais numa área A, conforme a Figura 21 é a seguinte:

a) pela equação de Darcy

$$Q/A = (K / \eta). (\Delta P / L_a) \quad (14)$$

a) pela equação de Poisseuille

$$Q/A = (n.\pi.r^4 / 8. \eta .A). (\Delta P / L_p) \quad (15)$$

Igualando as duas equações:

$$(K / \eta). (\Delta p / L_A) = (n.\pi.r^4 / 8. \eta .A). (\Delta p / L_p)$$

$$K = (n / 8. A).(\pi.r^4). (L_a / L_p) \quad (16)$$

Portanto a permeabilidade K aumenta linearmente com o número de poros percolados por unidade de área, com a 4ª potencia do raio e com a tortuosidade $= L_a / L_p$.^(48,49)

Figura 21- Desenho esquemático de um filtro com n poros cilíndricos.

O pH e a força iônica exercem um efeito sobre a permeabilidade da membrana, que pode ser interpretado como uma mudança na pressão aplicada(ΔP), no raio do poro, ou na

viscosidade da água. Muitas aproximações para descrever o fluxo através de meios porosos, tem apresentado desvios da idealidade devido as mudanças na viscosidade do fluido próximo as paredes dos capilares. Essas mudanças são atribuídas a fenômenos eletrocinéticos e a solvatação, próximo a superfície da membrana.⁽⁴⁹⁾

I.3.8.2- Porosimetria a mercúrio

A porosimetria a mercúrio é uma técnica que foi originalmente desenvolvida para possibilitar a determinação do tamanho dos poros na faixa do macroporo. Sendo o ângulo de contato do mercúrio com o sólido de aproximadamente 140° , o mercúrio não molha o sólido e portanto para que penetre nos poros do material, é necessário que se aplique uma pressão. Este método consiste essencialmente na intrusão do mercúrio em um sólido evacuado em função da pressão hidrostática aplicada. A idéia de usar a intrusão de mercúrio para medir o tamanho dos poros, foi sugerida por Washburn(1921), que desenvolveu a equação básica

$$r^p = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\Delta P} \quad (17)$$

freqüentemente chamada de equação de Washburn, aonde r^p , é o raio do poro cuja seção transversal é assumida circular, ΔP a pressão hidrostática e γ a tensão superficial do mercúrio.

Os porosímetros a mercúrio analisam poros na faixa de 3.0 nm a 100.0 μm , que correspondem a pressões de 2078 bar (30136 psi) e 0.062 bar (0.90 psi), respectivamente. Em alguns casos, a faixa de tamanho de poros pode iniciar com 1.5 nm, aumentando a

pressão aplicada ao máximo de 5000 bar. A Figura 22 ilustra a penetração do mercúrio em um poro cilíndrico.^(50,51)

A porosimetria a mercúrio pode ser usada com cuidado, para a caracterização de amostras cerâmicas assimétricas. Neste caso, as amostras devem ser preparadas, utilizando uma técnica especial, que consiste no embutimento da amostra, deixando livre somente a superfície superior, por onde o mercúrio penetrará. Os resultados são satisfatórios, quando comparados com outros métodos, tais como, a porosimetria Coulter e a permeação.⁽⁵²⁾

Figura 22- Penetração do mercúrio em um poro cilíndrico.⁽⁵⁰⁾

I.3.8.3- Sedimentação

É uma técnica utilizada para medir o tamanho das partículas de um pó cerâmico. O sedígrafo se baseia na sedimentação das partículas dispersas em um meio líquido, associado com um processo de medida ótica através de transmissão de luz. Neste método a equação de Stokes é combinada com a relação proporcional entre a absorção da luz e a concentração de partículas.

Os equipamentos mais utilizados e cujo princípio básico é a sedimentação Gravitacional, são: Micromeritics 5000-D e o L. O Sedigraph 5000-D usa atenuação de raios X brandos para monitorar a concentração como uma função da profundidade na dispersão e o Sedigraph L usa luz branca como monitor da concentração. A Figura 23 mostra um diagrama esquemático dos principais componentes do Sedigraph 5000-D, que analisa partículas na faixa de 0.1 a 100 µm.

Figura 23- Desenho esquemático da operação do Sedigraph 5000-D.⁽⁵³⁾

Os equipamentos cujo princípio básico é a sedimentação centrífuga, são: SA-CP2 da Shimadzu, que representa a transição entre a sedimentação Gravitacional e a centrífuga e outros oferecidos pela Seishin, Union-Giken e Horiba. O modelo CAPA-500 da Horiba LTD, pode ser usado para a sedimentação Gravitacional e centrífuga a velocidades acima de 5000 rpm, analisando partículas na faixa de 0.01 a 300 μm , em um espaço de tempo pequeno. A Figura 24 mostra o diagrama de bloco do analisador de partículas AS-CP2 da Shimadzu.

Figura 24- Diagrama de bloco do analisador de partículas AS-CP2 da Simadzu.⁽⁵³⁾

I.3.8.4- Microscopia eletrônica de varredura(MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para o exame e análise da topografia, microestrutura e microanálise de raios X, de amostras de metais, polímeros, cerâmicas e biológicas.

A Figura 25 mostra esquematicamente o microscópio, onde podemos ver, o canhão de elétrons, no alto da coluna, que fornece a fonte de elétrons, que são emitidos de um filamento de tungstênio aquecido ao branco e acelerados para baixo da coluna evacuada. Há três partes eletricamente separadas no canhão: o filamento de tungstênio que emite elétrons, o cilindro Wehnelt que controla o número de elétrons que deixam o canhão e o ânodo que acelera os elétrons a uma voltagem entre 0.5 kv e 30 kv. É preciso fazer vácuo, pois os elétrons conseguem atravessar apenas uma pequena seção transversal de 5–50 nm de diâmetro a partir de um diâmetro transversal mil vezes maior, localizado dentro do canhão de elétrons. As lentes mais próximas do canhão de elétrons são chamadas de condensadoras, enquanto que as mais próximas da amostra são chamadas de finais ou objetivas. A função das lentes objetivas é mover a menor seção transversal do feixe para cima ou para baixo até encontrar a superfície da amostra. Isto corresponde a uma imagem focada. A imagem é formada pela varredura do feixe da amostra em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo. As bobinas de varredura para defletirem o feixe através da amostra são, em geral, localizadas dentro das lentes objetivas. Durante a obtenção da imagem, os elétrons estão continuamente bombardeando a amostra e pode haver eventualmente um carregamento negativo nas áreas da amostra sob o feixe. Esta carga, quando suficientemente grande, pode defletir ambos os elétrons incidentes e emitidos e arruinar a imagem. Para prevenir este efeito, toda amostra deve ser eletricamente condutora para que a corrente depositada sobre a amostra tenha uma passagem para um terra elétrico através de carro de amostras. Metais são condutores, mas cerâmicas, polímeros e materiais

biológicos não. Portanto, é usual cobrir a superfície da amostra com uma fina camada de substância condutora, tais como, ouro ou carbono e fazer um contato elétrico para o porta amostra com tinta condutora de prata ou de carbono.^(54,55)

Figura 25- Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura.⁽⁵⁴⁾

I.3.8.5- Resistência mecânica medida através do ensaio de flexão.

O módulo de ruptura foi calculado utilizando a equação,

$$\tau = (3.P.L_o) / (2.b.h^2) \qquad (18)$$

onde P, é a carga de rompimento, L_o, distância entre apoios, b e h , a largura e a espessura do corpo de prova, respectivamente. A Figura 26 mostra o desenho esquemático do ensaio de

flexão a 3 pontos.

Figura 26- Desenho esquemático do ensaio de flexão a 3 pontos

CAPITULO II

EXPERIMENTOS

II.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A OBTENÇÃO DO SUBSTRATO

II.1.1- Preparação da mistura

As misturas utilizadas consistem, basicamente de alumina APC-SG da Alcoa, de poli(metacrilato de metila), de ácido esteárico e o diclorometano, como solvente. O PMMA é dissolvido primeiro no solvente, seguido do ácido esteárico e finalmente a alumina calcinada é adicionada a solução. As misturas são homogeneizadas manualmente até a secagem completa, desagregada em almofariz e peneirada.

II.1.2- Prensagem uniaxial

A mistura após peneirada é prensada uniaxialmente, em uma matriz com 24 mm de diâmetro interno, a uma pressão de 33 MPa.

II.1.3- Tratamento térmico

Foram realizados tratamentos térmicos de calcinação e/ou sinterização, conforme a composição a "verde" das pastilhas.

II.1.4- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

II.1.4.1- Permeabilidade

A permeabilidade é medida utilizando a equação de Darcy, com o auxílio do permeâmetro, representado na Figura 28.

II.1.4.1.1- Preparação das amostras

Para a fixação da pastilha no porta amostra e a definição da área filtrante, são colados com araldite dois anéis cilíndricos de alumínio, cujos diâmetros externo e interno são de 18.7 mm e 15.0 mm, respectivamente, nas superfícies inferior e superior da amostra, conforme ilustra a Figura 27.

Figura 27- Fixação da pastilha no porta amostra (a) pastilha e (b) porta amostra

Figura 28- Desenho esquemático do permeâmetro

II.1.4.2- Porosimetria a mercúrio

Utilizou-se o porosímetro a mercúrio do IFSC-USP, Pore Sizer 9310 da Micromeritics, para determinar o diâmetro médio, as densidades, a área de poros e a porosidade, considerando o ângulo de contato de 130°C e a tensão superficial de 485 din.cm^{-1} .

II.1.4.3- Distribuição granulométrica

O substrato foi obtido a partir da alumina APC-SG calcinada a 1600°C durante 1h, desagregada em almofariz e classificada em peneiras da série Tyler.

II.1.4.4- Microscopia eletrônica de varredura

Para análise do tamanho, distribuição e forma dos poros, utilizou-se o microscópio Zeiss, modelo DSM-940 do IFSC-USP.

II.1.4.4.1- Preparação das amostras

A amostra deve ser lixada e polida para a obtenção de uma boa imagem. Como o substrato é muito poroso, durante o processo de lixamento, as partículas de carbetto de silício e pasta de diamante, contaminam a amostra, penetrando através dos poros. Para evitar a contaminação, a amostra é impregnada com uma resina líquida RTV pré-acelerada, como ilustra a Figura 29. Após a impregnação a amostra é cortada com disco diamantado e embutida em resina. O lixamento é realizado segundo uma sequência de lixas de carbetto de silício 320, 400, 600 e pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. Após o término destas operações, a amostra é conduzida para um forno onde é aquecida até uma temperatura de 1000°C durante 1h, para a retirada da resina e posteriormente fixada em um porta amostra de alumínio com o auxílio de araldite, pintada com tinta prata condutora PC-200 e recoberta com uma fina camada de ouro.

Figura 29- Desenho esquemático do aparelho para resinar amostras porosas

II.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A OBTENÇÃO DA MEMBRANA E DA CAMADA INTERMEDIÁRIA ENTRE O SUBSTRATO E A MEMBRANA

A membrana de alumina AKP-50 da Sumitomo Chemical CO LTD e a camada intermediária de alumina APC-SG da Alcoa, foram obtidas através do método da sedimentação gravitacional, com o auxílio de um aparelho, conforme a Figura 30.

Figura 30- Coluna para sedimentação gravitacional

II.2.1- Preparação das dispersões

A dispersão para a camada intermediária, foi preparada com 40 ml água destilada e deionizada, 1g alumina APC-SG e 1.7 % de PVAL em peso, em relação a massa de alumina. Para a obtenção da membrana, foi preparado uma solução contendo 1.7 g de nitrato de amônio em 200 ml de água. A dispersão preparada com 40 ml da solução e alumina AKP-50, cuja massa variou de 0.08 a 0.15 g. As dispersões foram desagregadas/homogeneizadas no ultra-som, durante 10 minutos.

II.2.1.1- Preparação do tubo de sedimentação

O vaso de vidro é preenchido com água destilada e deionizada, até cobrir a pastilha, no tubo de sedimentação. Acima da pastilha, o tubo é preenchido com água ou solução, conforme o tipo de alumina da dispersão. A altura de ambos, água ou solução, foi mantida constante e igual a 26 cm, que corresponde a um volume de 160 ml.

II.2.1.2- Vazamento da dispersão sobre a coluna de água ou solução, no tubo de sedimentação.

As dispersões foram vazadas na mesma temperatura das soluções, na faixa de 20 a 25⁰C, após serem homogeneizadas com auxílio de um bastão de vidro.

II.2.1.3- Retirada das soluções.

As soluções ao serem retiradas do tubo de sedimentação, passam entre o tubo de vidro e o anel de borracha. Esta operação é realizada por meio de duas torneiras. Uma situada a 2.5 cm acima da pastilha, com vazão de 0.56 cm³/s, para os dois casos: camada intermediária e membrana. A outra a 10 cm abaixo da pastilha, cujas vazões são as seguintes: 0.02 cm³/s para a camada intermediária e 0.005 cm³/s para membrana. As vazões neste caso são baixas, para evitar que a solução arraste as partículas depositadas sobre a pastilha.

II.2.2- Preparação do substrato, após sinterização a 1600°C durante 3h, para a deposição da camada intermediária

Sendo a superfície do substrato rugosa, é necessário que a mesma seja preparada, através do seu lixamento. O processo de lixamento foi realizado segundo a sequência de lixas d'água: 220, 320, 400, 600 e 1200. O objetivo é de retirar a rugosidade, proveniente do processo de calcinação e sinterização, tornando a superfície lisa e plana.

II.2.3- Preparação da camada intermediária, após sinterização a 1500°C durante 1h, para a deposição da membrana

O objetivo do lixamento foi apenas para deixar a superfície bem plana, portanto foram usadas lixas 1200.

II.2.4- Secagem

É a etapa que exige mais cuidado, devido ao alto índice de ocorrências de trincas superficiais. O álcool polivinílico foi adicionado a dispersão na obtenção da camada intermediária, para evitar o aparecimento de trincas e o resultado foi satisfatório.

As pastilhas ao serem retiradas da coluna de sedimentação gravitacional são colocadas sobre papel "esponja", para a retirada do excesso de solução. A seguir são colocadas sobre um suporte de mulita pré-sinterizada e conduzidas para um armário, permanecendo durante 24h, a uma temperatura ambiente em torno de 22°C .

II.2.5- Tratamentos térmicos

II.2.5.1- Sinterização

A sinterização é realizada segundo os ciclos térmicos, representados nos gráficos das Figuras 31 e 32, respectivamente, para camada intermediária e membrana.

Figura 31 – Ciclo térmico da sinterização da camada intermediária

Figura 32- Ciclo térmico da sinterização da membrana

II.2.6- Caracterização das amostras

II.2.6.1- Permeabilidade

Os procedimentos foram os mesmos utilizados para o substrato, conforme descrição no item II.1.4.1.

II.2.6.2- Porosimetria a mercúrio

Os procedimentos foram os mesmos utilizados para o substrato, conforme descrição no item II.1.4.2.

II.2.6.3- Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de alumina APC-SG da Alcoa e do tipo AKP-50 da Sumitomo chemical CO LTD, foram determinadas no sedígrafo HORIBA CAPA 700 do DEMa da UFSCar .

II.2.6.4- Microscopia eletrônica de varredura

Os procedimentos foram os mesmos utilizados para o substrato, conforme descrição no item II.1.4.4.

II-2.6.5- Resistência mecânica medida através do ensaio de flexão.

O ensaio para medir o módulo de ruptura foi realizado no Tensômetro fabricado pela MONSANTO, no DEMa-UFSCar.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1- Substratos de alumina

III.1.1- Substrato com partículas esféricas de PMMA

Para obter um substrato com alta permeabilidade e uma boa resistência mecânica, foram preparadas várias misturas com as seguintes substâncias: um polímero (PMMA) em forma de esferas, com granulometria na faixa de 180 a 250 μm ; alumina APC-SG da Alcoa, cuja distribuição granulométrica pode ser observada na Figura 33 ; e 1% de álcool polivinílico em relação a massa total, para permitir o manuseio das pastilhas “verdes”. A tabela XIII, apresenta a composição em peso e volume das misturas.

Figura 33- Distribuição granulométrica da alumina APC-SG da Alcoa

Tabela XIII- Composição das misturas por volume e por peso.

Composição em volume/peso (%)		
Mistura	PMMA	Alumina APC-SG
01	40/14	60/86
02	50/20	50/80
03	60/27	40/73
04	70/37	30/63
05	80/50	20/50

As misturas foram homogeneizadas e prensadas uniaxialmente, a 33 MPa, obtendo-se pastilhas de diâmetro de 24.0 mm. A tabela XIV, mostra os valores médios das características físicas de 10 pastilhas “verdes” por mistura.

Tabela XIV- Características físicas das pastilhas “verdes” por mistura.

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	$\rho(g/cm^3)$
01	5.0	5.5	24.0	2.0
02	5.1	6.0	24.0	1.9
03	5.2	6.7	24.0	1.7
04	5.2	7.3	24.0	1.6
05	5.0	7.9	24.0	1.4

As pastilhas foram calcinadas e sinterizadas a 1600⁰C durante 1h, segundo o ciclo térmico: 60⁰C/h,200⁰C,4h; 60⁰C/h,250⁰C,4h; 120⁰C/h,600⁰C,1h; 500⁰C/h,1600⁰C,1h; 600⁰C/h.

A tabela XV apresenta os resultados das pastilhas após sinterização.

Tabela XV- Características físicas das pastilhas após sinterização a 1600⁰C durante 1h.

Mistura	m (g)	e(mm)	d(mm)	ρ (g/cm ³)	Matérias voláteis(%)	Retração linear(%)
01	3.9	4.5	20.0	2.7	22.0	16.6
02	3.7	4.9	20.1	2.4	27.0	16.2
03	3.4	5.4	20.1	2.0	34.0	16.2
04	2.9	6.2	20.2	1.5	56.0	15.8
05	As pastilhas desagregaram a 250 ⁰ C					

A tabela XVI contém os resultados da permeabilidade das pastilhas sinterizadas a 1600°C , medida em um permeâmetro, que consiste de um tubo PVC com diâmetro de 50 mm e altura de 2000 mm, onde a pastilha é presa sobre um anel cilíndrico e recoberta lateralmente com araldite , ficando apenas as superfícies superior e inferior livres. O líquido utilizado é a água destilada e deionizada. Os valores das permeabilidades dos substratos, são as médias das cinco primeiras medidas.

Tabela XVI- Permeabilidade

Mistura	e(mm)	d (mm)	Q (cm ³ /s)	A(cm ²)	K (m ²)	P (bar)
01	4.0	20.0	0.01	3.1	0.07x10 ⁻¹³	0.2
02	4.9	20.1	0.10	3.2	0.80x10 ⁻¹³	0.2
03	5.6	20.1	0.94	3.2	6.30 x10 ⁻¹³	0.2
04	6.2	20.2	5.72	3.2	55.00x10 ⁻¹³	0.2

A mistura 03 foi escolhida inicialmente para ser a matéria prima para a obtenção do substrato, devido a alta permeabilidade, porosidade de 45.92% e diâmetro médio dos poros de 34.46µm, associado a uma razoável resistência mecânica. Mas ao ser analisado microscopicamente com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a distribuição dos poros é irregular, além de possuir trincas longitudinais, possivelmente devido ao tratamento térmico. A Figura 34 apresenta as curvas : (a) intrusão-extrusão do mercúrio e (b) distribuição de poros, obtidas através da porosimetria a mercúrio. A Figura 35 as micrografias, onde podemos observar: a distribuição irregular dos poros; buracos deixados pelo polímero e as fissuras longitudinais.

Figura 34(a) e (b) - Porosimetria a mercúrio do substrato de alumina, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600⁰C durante 1h.(a) Curvas intrusão-extrusão,(b) Curva de distribuição de poros

Figura 35 – Micrografia do substrato de alumina, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600⁰C durante 1h.

III.1.2- Substrato com alumina APC-SG e PMMA dissolvido no dicloro metano

O método de obtenção da mistura do substrato do item III.1.1 foi alterado, visando uma distribuição estreita e regular dos poros, tamanho de poros menores e consequentemente maior porosidade, permeabilidade e resistência mecânica, e a ausência de trincas. Para atingir estes objetivos o polímero(PMMA) foi dissolvido no dicloro metano e em seguida adicionado a alumina APC-SG da Alcoa, obtendo-se a mistura 06, conforme composição em peso : PMMA – 27% e Al₂O₃ – 73%. A mistura foi prensada na mesmas condições das anteriores e as pastilhas obtidas foram submetidas ao ciclo térmico da Figura 36, para calcinação e sinterização. Durante o tratamento térmico, as pastilhas estufaram , em torno da temperatura de 250⁰C, além de trincarem na superfície. Isto ocorreu, devido a formação de uma camada de PMMA na superfície das pastilhas, impedindo a saída das matérias voláteis do seu interior. Para solucionar este problema, foi adicionado à mistura o ácido esteárico, obtendo-se a mistura 07, com o objetivo de facilitar a saída do PMMA. As pastilhas obtidas, foram submetidas ao ciclo térmico da Figura 34, para calcinação e sinterização.

Figura 36- Tratamento térmico de calcinação e sinterização das pastilhas da mistura 06.

O resultado da adição de ácido esteárico, não foi o esperado, pois apenas as pastilhas com espessuras inferiores a 1.6 mm não estufaram. Isto se deve a quantidade de massa ser menor e consequentemente a produção de gases. Se as pastilhas "verdes", independentes de suas espessuras, são colocadas dentro de um recipiente cerâmico e imersas em pó de alumina, o ácido esteárico na fase seguinte sairá facilmente devido a sua absorção pelo pó de alumina, que funciona como uma esponja. Este processo tem início acima da temperatura de fusão do ácido esteárico. A saída do ácido esteárico por capilaridade das pastilhas de alumina, provocará a formação de microporos, que facilitarão a saída dos gases resultantes da decomposição térmica do PMMA, que tem início em temperaturas superiores a 180°C.

As tabelas XVII, XVIII e XIX, mostram a composição em peso da mistura 07, características físicas das pastilhas “verdes” e sinterizadas, e a permeabilidade.

Tabela XVII- Composição em peso e características das pastilhas “verdes”.

Mistura 07	PMMA(%)	Ácido esteárico(%)	Alumina APC-SG(%)
	25.0	9.0	66.0
m(g)	e(mm)	d(mm)	ρ (g/cm ³)
1.4	1.6	24.0	1.9

Tabela XVIII- Características físicas das pastilhas, após sinterização.

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	ρ (g/cm ³)	Matérias voláteis(%)	Retração linear(%)
07	1.0	1.4	19.0	2.5	31.0	21.0

Tabela XIX- Permeabilidade

O valor da permeabilidade é a média das cinco primeiras medidas.

Pastilha	Q(cm ³ /s)	Q/A(m ³ / m ² .h)	P(kgf/ cm ²)	K(m ²)
04	0.04	0.8	1.0	5.0x10 ⁻¹⁵

A porosimetria a mercúrio, forneceu os seguintes resultados das pastilhas da mistura 07, sinterizadas a 1600⁰C durante 1h : porosidade de 38.75% e diâmetro médio dos poros de 0.82 μm. A Figura 37 apresenta as curvas: (a) intrusão-extrusão do mercúrio e (b) distribuição de poros. Analisando a curva de intrusão da Figura 37(a), podemos concluir: 1) Trecho AB → O ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de 0⁰, logo não ocorre intrusão e consequentemente não há poros entre 60 e 2 μm; 2)trecho BC → O ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de aproximadamente 90⁰, indicando que os poros possuem diâmetros em torno de 0.82 μm. O volume específico intrudido é de 0.1 ml/g, que corresponde a 88.21% do volume específico total intrudido(0.12 ml/g): Trecho CD → o ângulo de inclinação é de 0⁰, portanto não ocorre intrusão e consequentemente não há poros neste intervalo; 4) Trecho DE → O ângulo de inclinação é de aproximadamente 3⁰, indicando que existe uma pequena quantidade de poros entre 0.02 e 0.006 μm. O volume intrudido é de 12 %. A Figura 37(b), mostra uma distribuição de poros estreita, indicando que os seus diâmetros estão em torno de 0.82 μm, correspondendo a um intervalo de 0.4 a 2 μm.

As superfícies das amostras foram observadas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura não constatando-se nenhuma trinca. A Figura 38, mostra a micrografia da pastilha da mistura 07, onde podemos observar os poros e as ligações entre as partículas de

alumina, caracterizando uma “excelente” sinterização, e consequentemente “boa” resistência mecânica do substrato.

(a)

(b)

Figura 37- Porosimetria a mercúrio do substrato da mistura 07:(a)Curvas intrusão-extrusão, (b)Curva de distribuição de poros.

Figura 38 – Micrografia do substrato de alumina, obtido da mistura 07, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600^oC durante 1h.

Para aumentar a permeabilidade do substrato, o teor em peso do ácido esteárico foi alterado de 9% para 20%, o PMMA reduzido de 25% para 10% e as pastilhas imersas em pó de alumina APC-SG, para facilitar a saída das matérias voláteis, obtendo-se a mistura 08. O processo de calcinação, foi realizado segundo o ciclo térmico da Figura 39.

Figura 39- Tratamento térmico de calcinação das pastilhas da mistura 08.

Após o resfriamento, as pastilhas foram retiradas do pó de alumina, limpas com auxílio de um pincel e em seguida conduzidas para a sinterização, segundo o ciclo térmico: 300⁰C/h;1600⁰C,1h ; 600⁰C/h. A tabela XX, mostra a composição em peso da mistura 08 e as características físicas das pastilhas “verdes” prensadas a 33 MPa, a tabela XXI, os resultados após sinterização e a tabela XXII, a permeabilidade.

Tabela XX- Composição em peso da mistura 08 e características das pastilhas “verdes”, prensadas a 33 MPa.

Mistura 08	PMMA(%)	Ácido esteárico(%)	Alumina APC-SG(%)
	10.0	20.0	70.0
m(g)	e(mm)	d(mm)	ρ (g/cm ³)
2.1	2.3	24.0	2.0

Tabela XXI- Características físicas das pastilhas, após sinterização a 1600⁰C durante 1h.

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	ρ(g/cm ³)	Matérias voláteis(%)	Retração linear(%)
08	1.4	1.9	-	-	34.0	-

Tabela XXII- Permeabilidade

O valor da permeabilidade é a média das cinco primeiras medidas.

Pastilha	Q(cm ³ /s)	Q/A(m ³ / m ² .h)	P(kgf/ cm ²)	K(m ²)
03	0.003	0.6	1.0	3.7x10 ⁻¹⁵

A porosimetria a mercúrio, forneceu os seguintes resultados: porosidade de 46.17% e diâmetro médio dos poros de 0.93 μm. A Figura 40, mostra as curvas de distribuição de poros das pastilhas da mistura 08, sinterizadas a 1600⁰C durante 1h. . Analisando a curva de intrusão da Figura 40(a), podemos concluir: 1) Trecho AB → O ângulo

de inclinação da curva neste intervalo é de 0° , logo não ocorre intrusão e consequentemente não há poros entre 100 e 1.5 μm ; 2) trecho BC $\rightarrow$ O ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de aproximadamente 90° , indicando que os poros possuem diâmetros em torno de 0.93 μm . O volume específico intrudido é de 0.2 ml/g, que corresponde a 95% do volume específico total intrudido (0.21 ml/g); 3) Trecho CD $\rightarrow$ O ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de 0° , logo não ocorre intrusão e consequentemente não há poros entre 0.3 e 0.02 μm ; 4) Trecho DE $\rightarrow$ O ângulo de inclinação é de aproximadamente 1° , indicando que existe uma pequena quantidade de poros entre 0.02 e 0.006 μm . O volume intrudido é de 5 %. A Figura 40(b), mostra uma distribuição de poros estreita, indicando que os seus diâmetros estão em torno de 0.93 μm , correspondendo a um intervalo de 0.4 a 2.0 μm .

(a)

Figura 40- Curvas de distribuição de poros do substrato da mistura 08, sinterizado a 1600°C durante 1h.

Os componentes orgânicos da mistura, quando dissolvidos no solvente, prendem-se as superfícies das partículas de alumina e permanecem após a secagem do solvente. Durante o processo de calcinação, a queima das matérias orgânicas, produziram: poros finos; distribuição estreita de poros; aumento da resistência mecânica e poros interligados. Podemos concluir, que quase todos objetivos visados foram alcançados, com exceção do aumento da permeabilidade, que não sofreu alteração significativa, quando a relação PMMA para ácido esteárico foi alterada. Portanto, para aumentá-la, atuaremos no tamanho das partículas de alumina, aumentando o seu diâmetro, através da calcinação da alumina APC-SG, conforme será mostrado no próximo item.

III.1.3- Substratos com alumina APC-SG (calcinada a 1600⁰C durante 1h), PMMA e ácido esteárico dissolvidos no dicloro metano

A alumina APC-SG foi calcinada a 1600⁰C durante 1h, desagregada no almofariz e classificada em peneiras da série Tyler. O procedimento para obter a mistura 09 e as pastilhas, foram os mesmos empregado no item anterior. Foram preparadas várias misturas, alterando a distribuição granulométrica da alumina calcinada e os tempos de sinterização(1h e 3h). Foi observado que o aumento do teor em peso das partículas mais grossas, acarretava um aumento na permeabilidade e uma redução na resistência mecânica. Já o tempo de sinterização, praticamente não influenciou na permeabilidade, e sim na resistência mecânica. Na preparação das pastilhas, foi escolhida a distribuição granulométrica e o tempo de sinterização que proporcionaram melhor resistência mecânica, aliado a uma alta permeabilidade. As tabelas a seguir, mostram a distribuição granulométrica das partículas de alumina, composição em peso da mistura 09, as características físicas das pastilhas “verdes” e sinterizadas.

Tabela XXIII- Distribuição granulométrica da alumina APC-SG calcinada a 1600⁰C durante 1h.

Malha(μm)	Porcentagem em peso de material retido(%)
600	0
500	15
355	31
250	54

Tabela XXIV- Composição em peso da mistura 09.

Mistura	PMMA	Ácido esteárico	Alumina APC-SG
09	18.0	2.5	79.5

Tabela XXV- Características físicas das pastilhas “verdes”.

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	$\rho(\text{g/cm}^3)$
09	2.5	2.9	24.0	1.9

Tabela XXVI- Características físicas das pastilhas sinterizadas a 1600⁰C durante 3h.

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Matérias voláteis(%)	Retração linear(%)	$\tau(\text{kgf/cm}^2)$ / Desvio padrão
09	2.0	2.9	22.8	1.7	20.0	5.0	88.0 / 2.7

A porosimetria a mercúrio, forneceu os seguintes resultados das pastilhas da mistura 09, sinterizadas a 1600⁰C durante 3h: porosidade de 59.20% e diâmetro médio dos poros de 1.38 μm . A Figura 41 apresenta as curvas: (a) intrusão-extrusão do mercúrio e (b) distribuição de poros. Analisando a curva de intrusão da Figura 41 (a), podemos concluir: 1)Trecho AB $\rightarrow$ a curva neste trecho apresenta uma inclinação de aproximadamente 45⁰, para uma intrusão específica de 0.13 ml/g, que corresponde a 36% do volume específico total intrudido, indicando a existência de poros com diâmetros entre 100 e 10 μm ; 2)Trecho BC $\rightarrow$ o ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de 0⁰, logo não ocorre intrusão e consequentemente não há poros entre 10 e 2 μm ; 3)Trecho CD $\rightarrow$ é o de maior inclinação(aproximadamente 90⁰) e indica que os poros existentes possuem diâmetros em torno de 1.3 μm . O volume intrudido é de 0.21 ml/g, que corresponde a 58 % do volume específico total intrudido; Trecho DE $\rightarrow$ a intrusão é muito pequena, indicando que praticamente não existe poros entre 0.9 e 0.006 μm . O volume intrudido específico, corresponde a 6 %. A Figura 41(b),mostra uma estreita distribuição de poros, em torno do diâmetro de 1.38 μm , correspondendo a um intervalo de 2 a 0.4 μm . As Figuras 42(a) e (b), mostram as micrografias das

superfícies do substrato, indicando a ausência de trincas e a ligação entre os grãos de alumina, caracterizando o processo de sinterização e os poros.

Figura 41- Porosimetria a mercúrio da mistura 09:(a) Curvas intrusão-extrusão,(b) Curva de distribuição de poros.

(a) Vista superior da pastilha

(b)

Figura 42- Micrografias do substrato de alumina, obtido da mistura 09, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600°C durante 3h.

A permeabilidade do substrato estabilizou-se em torno do valor de $0.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, correspondendo a vazão de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ e a uma taxa de fluxo de $400 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, Conforme Figura 43.

Figura 43- Permeabilidade do substrato de espessura igual a 3 mm, obtida com o permeâmetro da Figura 28, operando com diferença de pressão de 4 kgf/cm^2 .

III.1.4- Substrato com alumina APC-SG(calcinada a 1600⁰C durante 1h) e ácido esteárico como lubrificante e ligante.

Para constatar a influência das matérias voláteis e do diâmetro das partículas de alumina, sobre a permeabilidade e o diâmetro dos poros do substrato, o PMMA foi reduzido para 0% e o ácido esteárico para 4 %. Composição em peso da mistura 10: 96 % de alumina APC-SG calcinada 1600⁰C durante 1h e classificada segundo a distribuição granulométrica da Tabela XXIII e 4 % de ácido esteárico. Os componentes da mistura foram homogeneizados manualmente, prensados a 33 MPa, calcinados e sinterizados segundo o ciclo térmico: 500⁰C/h; 1600⁰C –3h; 500⁰C/h. As Tabelas XXVII e XXVIII, mostram as características físicas das pastilhas "verdes" e sinterizadas.

Tabela XXVII- Características físicas da pastilhas "verdes"

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	ρ(g/cm ³)
10	2.2	2.8	24.0	1.7

Tabela XXVIII- Características físicas da pastilhas Sinterizadas a 1600⁰C durante 3h

Mistura	m(g)	e(mm)	d(mm)	ρ(g/cm ³)	Matérias voláteis	Retração linear(%)	τ(kgf/cm ²) / Desvio padrão
10	2.1	2.7	22.7	1.9	4.1	5.4	186 / 3.3

A permeabilidade do substrato estabilizou-se em 6x10⁻¹⁴ m², correspondendo a vazão de 1.6 cm³/s ou 32 m³/m².h, conforme a Figura 44.

Figura 44-Permeabilidade do substrato de espessura igual a 2.7 mm, obtida com o permeômetro da Figura 28, operando com diferença de pressão de 4 kgf/cm².

A porosimetria a mercúrio, forneceu os seguintes resultados das pastilhas da mistura 10, sinterizadas a 1600⁰C durante 3h: porosidade de 47.69% e diâmetro médio dos poros de 1.24 μm . A Figura 45 apresenta as curvas: (a) intrusão-extrusão do mercúrio e (b) distribuição de poros. Analisando a curva de intrusão da Figura 45(a), podemos concluir: 1) Trecho AB $\rightarrow$ a curva neste trecho apresenta uma inclinação de aproximadamente 30⁰, para uma intrusão específica de 0.04 ml/g, que corresponde a 19 % do volume total intrudido, indicando a existência de poros com diâmetros entre 100 e 10 μm ; Trecho BC $\rightarrow$ o ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de 0⁰, logo não ocorre intrusão e conseqüentemente não há poros entre 10 e 2 μm ; Trecho CD $\rightarrow$ é o de maior inclinação(aproximadamente 90⁰) e indica que os poros existentes possuem diâmetros em torno de 1.24 μm . O volume intrudido é de 0.20 ml/g, que corresponde a

81 % do volume específico total intrudido; Trecho DE → o ângulo de inclinação da curva neste intervalo é de 0°, logo não ocorre intrusão e consequentemente não há poros menores do que 0.4 μm. A Figura 45(b), mostra uma estreita distribuição de poros, em torno do diâmetro de 1.24 μm, correspondendo a um intervalo entre 2 e 0.4 μm.

Figura 45- Porosimetria a mercúrio da mistura 10: (a) Curvas intrusão-extrusão, (b) Curva de distribuição de poros.

As Figuras 46(a) e (b), mostram as micrografias do substrato, indicando a ausência de trincas e a ligação entre os grãos de alumina, caracterizando o processo de sinterização.

(a) Vista superior da pastilha

(b)

Figura 46- Micrografias do substrato de alumina, obtido da mistura 10, prensado uniaxialmente a 33 MPa e sinterizado a 1600⁰C durante 3h.

III.2- MEMBRANAS DE ALUMINA AKP-50, COM UMA CAMADA INTERMEDIÁRIA DE ALUMINA APC-SG, SUPORTADAS COM OS SUBSTRATOS DA MISTURA 09.

O diâmetro médio dos poros dos substratos estão em sua maioria em torno de $1.38\text{ }\mu\text{m}$ mas existem poros entre 10 e $100\text{ }\mu\text{m}$, conforme mostra a Figura 41(b). O diâmetro médio das partículas de alumina AKP-50 é igual a $0.3\text{ }\mu\text{m}$, conforme distribuição granulométrica da Figura 47. Essa diferença de diâmetro, inviabiliza a deposição da membrana diretamente sobre o substrato, por causar problemas. Se a vazão da solução (retirada da solução do tubo de sedimentação), após a sedimentação, for "muito alta" as partículas de alumina AKP-50 passam totalmente através do substrato. Se a vazão for intermediária as partículas passam parcialmente ocasionando uma perda no controle da relação massa alimentada de alumina AKP-50 por massa de membrana obtida, que é o indicativo da espessura da membrana. Se for a ideal, que corresponde aquela onde as partículas de alumina AKP-50 não são arrastadas através da pastilha pelo fluxo de solução, ocorrerá uma penetração parcial da membrana nos poros do substrato, gerando uma superfície irregular e com "cavidades", proveniente dos poros grandes do substrato, conforme pode ser visto na Figura 42(a).

Para resolver este problema foi depositada sobre o substrato uma camada intermediária de alumina APC-SG. Essa camada forma uma superfície lisa com diâmetro médio dos poros de $1.27\text{ }\mu\text{m}$, em um intervalo entre 0.4 e $2\text{ }\mu\text{m}$, conforme o gráfico da Figura 48(a) e (b). O gráfico da Figura 48(a) mostra a curva de distribuição de poros do substrato com a camada intermediária. A porosidade do substrato mais camada

intermediária é igual a 56.17%.O gráfico da Figura 48(b) apresenta a distribuição de poros da camada intermediária, pois as superfícies do substrato foram cobertas com araldite.

Figura 47- Distribuição granulométrica da alumina AKP-50

Figura 48- Porosimetria a mercúrio do substrato com camada intermediária: (a) Curva de distribuição de poros do substrato com a camada intermediária, (b) Curva de distribuição de poros da camada intermediária. O substrato foi coberto com araldite deixando livre somente a superfície da camada intermediária.

Analisando a curva (b) da Figura 48 observamos um pequeno pico entre os diâmetros 10 e 20 μm que não deveria existir.

A Figura 48(a) mostra que não há intrusão de mercúrio neste intervalo de poros (10 e 20 μm). Logo podemos concluir que este pico se refere a intrusão do mercúrio entre a camada de araldite e a camada intermediária no início do teste, quando a pressão é baixa. Para pressões altas o araldite é pressionado contra o filtro, impedindo a intrusão entre as partes citadas.

III.2.1- Deposição da camada intermediária.

As camadas intermediárias foram depositadas sobre os substratos, através do método da sedimentação gravitacional. O tempo médio de sedimentação foi de 5h. Os

procedimentos para retirar as soluções do tubo de sedimentação, para secagem e sinterização, encontram-se nos itens II.2.1.3, II.2.2 e II.2.3, respectivamente.

As Figuras 49(a),(b),(c) e (d) mostram as micrografias da camada intermediária e do substrato, onde podemos ver: 49(a) e (b) → o substrato e a camada intermediária sinterizada a 1500°C durante 1h, com espessura de $490\text{ }\mu\text{m}$. As superfícies interna e superior da camada intermediária não apresentaram trincas; 49(c) → três regiões da pastilha, (1) a interface substrato/camada intermediária, que se torna visível pela diferença no tamanho das partículas do substrato e da camada intermediária, (2) e (3) caracterizam a distribuição regular das partículas de alumina APC-SG durante a sedimentação, ocasionado pela distribuição granulométrica estreita, conforme Figura 33. 49(d) centro da camada intermediária, mostrando os poros e a ligação entre as partículas devido ao processo de sinterização.

(b) Vista superior da pastilha

(c) (1) Interface camada intermediária e substrato
(2) Centro da camada intermediária
(3) Próximo a superfície superior da camada intermediária

(d) Centro da camada intermediária

Figura 49- Micrografias. (a) substrato/camada intermediária sinterizada a 1500°C durante 1h e espessura de $490\text{ }\mu\text{m}$; (b) superfície superior da camada intermediária (c) 1- interface camada intermediária e substrato, 2-centro da camada intermediária, 3- próximo a superfície da camada intermediária; (d) centro da camada intermediária.

A permeabilidade da camada intermediária estabilizou-se em $3.5 \times 10^{-15}\text{ m}^2$, correspondendo a vazão de $0.5\text{ cm}^3/\text{s}$ e a uma taxa de fluxo de $10\text{ m}^3/\text{s.m}^2$, conforme Figura 50.

Figura 50- Permeabilidade da camada intermediária de espessura de 490 μm,, obtida com o permeâmetro da Figura 28, operando a uma diferença de pressão de 4 kgf/cm².

III-2.2- Deposição da membrana

As membranas foram depositadas sobre as camadas intermediárias, utilizando o método da sedimentação gravitacional. Sendo o diâmetro médio das partículas de alumina AKP-50 de $0.3\ \mu\text{m}$, o Movimento Browniano dificulta a sedimentação. Para dispersões formadas somente com água destilada, a sedimentação ocorreria normalmente em 34 dias, desprezando o Movimento Browniano e considerando uma altura de 35 cm. Para tornar o processo viável, isto é, as partículas sedimentarem em um intervalo de tempo menor, foi alterada a força iônica, utilizando o nitrato de amônio. A Figura 51 mostra a distribuição granulométrica da dispersão de alumina AKP-50 0.10 M de nitrato de amônio, onde o diâmetro médio é igual a $6\ \mu\text{m}$. O tempo de sedimentação para este diâmetro e considerando uma altura de 35 cm da dispersão é de 1h e 39 minutos.

Figura 51- Distribuição granulométrica da dispersão de alumina AKP-50 0.1 M de nitrato de amônio.

O tempo de sedimentação das partículas de alumina AKP-50, sobre a camada intermediária, foi de 6h. Os procedimentos para a retirada da solução do tubo de sedimentação, para secagem e sinterização, encontram-se nos itens II.2.1.3, II.2.2 e II.2.3.

O Diâmetro médio das partículas de alumina AKP-50 é 10 vezes menor do que o diâmetro médio da alumina APC-SG, portanto a sua reatividade é muito maior e consequentemente a sua retração durante o processo de sinterização. As membranas foram sinterizadas nas temperaturas de 1300°C - 1h, 1200°C - 1h e 1000°C - 0.5h. As superfícies das pastilhas foram analisadas com auxílio da microscopia eletrônica de varredura, não sendo constatado trincas nas pastilhas tratadas a 1000°C por 0.5 h, conforme pode ser visto nas micrografias (a) e (b) da Figura 52.

As Figuras 52(a) e (b) mostram as micrografias do substrato, camada intermediária e membrana, onde podemos ver: 52(a) → as três regiões da pastilha conforme as indicações. A espessura da camada intermediária de $160\text{ }\mu\text{m}$ e da membrana de $71.7\text{ }\mu\text{m}$, constatando a ausência de trincas interna; 52(b) → Superfície superior da membrana, caracterizando a ausência de trincas; 52(c) → Três regiões da pastilha: (1) interface camada intermediária e substrato, (2) centro da membrana e (3) próximo a superfície superior da membrana; 52 (d) → Região (3) da micrografia (c), caracterizando os poros e a ligação entre as partículas devido ao processo de sinterização, ; 52(e) → Membrana com espessura média de $57\text{ }\mu\text{m}$ e desvio padrão de 6.00. Ausência de trincas internas. Penetração das partículas de alumina AKP-50 na camada intermediária; 52(f) → Interface da membrana da micrografia (e). Podemos

observar que apesar da penetração das partículas de alumina AKP-50 na camada intermediária, não ocorre o entupimento dos poros; (g) Interface camada intermediária e membrana. Coexistência das partículas de alumina APC-SG e alumina AKP-50.

(a) Corte transversal da pastilha

(b) Vista superior da pastilha

(c) (1) Interface camada intermediária e membrana
(2) Centro da membrana
(3) Próximo a superfície superior da membrana

(d) Região (3) da micrografia (c)

x 1000

10 μm

(e) Membrana com espessura média de 57 μm

x 3000

5 μm

(f) Interface camada intermediária e membrana,
referente a micrografia (e)

(g) Interface camada intermediária e membrana

Figura 52- Micrografias ; (a) Corte transversal da pastilha; (b) Vista superior da pastilha; (c) (1) Interface camada intermediária e membrana, (2) Centro da membrana, (3) Próximo a superfície superior; (e) Membrana com espessura média de 57 μm e(f) Interface camada intermediária e membrana, referente a micrografia (e); (g) Interface camada intermediária e membrana.

As Figuras 53(a) e (b), mostram a curva de distribuição de poros do substrato, juntamente com a camada intermediária e a membrana, e a distribuição de poros da membrana, respectivamente. O substrato e a camada intermediária foram cobertos com araldite. Analisando a curva, podemos observar: (a), é idêntica a curva da Figura 48(b), diferenciando apenas no intervalo de 0.04 a 0.09 μm , onde se constata uma pequena intrusão caracterizando os poros da membrana. (b) mostra claramente pico correspondente ao intervalo de poros da membrana.

(a)

(b)

Figura 53- Porosimetria a mercúrio da membrana: (a) Curva de distribuição de poros do substrato + camada intermediária + membrana, (b) Curva de distribuição de poros da membrana. O substrato e a camada intermediária, foram cobertos com araldite deixando livre a membrana

Analisando a curva (b) da Figura 53 observamos um pequeno pico entre os diâmetros 10 e 20 μm que não deveria existir.

A Figura 53(a) mostra que não há intrusão de mercúrio neste intervalo de poros (10 e 20 μm). Logo podemos concluir que este pico se refere a intrusão do mercúrio entre a camada de araldite e a camada intermediária no início do teste, quando a pressão é baixa. Para pressões altas o araldite é pressionado contra o filtro, impedindo a intrusão entre as partes citadas.

A permeabilidade da membrana estabilizou-se em $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ a uma vazão correspondente a $0.02 \text{ cm}^3/\text{s}$ e a uma taxa de fluxo de $0.4 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$, conforme Figura 54.

Figura 54- Permeabilidade da membrana de espessura de 57 μm , obtida com o permeâmetro da Figura 28, operando a uma diferença de pressão de 4 kgf/cm^2 .

III.3- Influência dos efeitos eletrocinéticos na permeabilidade

Nos gráficos permeabilidade versus tempo das Figuras 43,44, 50 e 54 podemos observar que a permeabilidade cai com o tempo devido a influência dos efeitos eletrocinéticos. Isto foi comprovado, aquecendo-se o filtro a 150⁰C durante 2h, após o ensaio de permeabilidade. O novo valor da permeabilidade praticamente atingiu o valor inicial, conforme ilustra a Figura 54 e 55 para o mesmo filtro.

Os efeitos eletrocinéticos estão relacionados a existência da dupla camada elétrica que é formada quando água entra em contato com as paredes sólidas dos poros durante o processo de filtração. O fluxo permeado através dos poros deslocam ions que estão acumulados na camada difusa próximo as paredes carregadas dos poros do filtro. Como resultado um potencial elétrico é estabelecido, produzindo uma resistência

adicional ao fluxo. Os íons que estão migrando ao contrário, exercem uma força de arraste sobre o movimento da água através dos capilares, reduzindo a permeabilidade.⁽⁴⁹⁾

Figura 55- Permeabilidade da membrana de espessura de 57 μm , aquecida a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 2h, após o ensaio realizado para a obtenção da Figura 54.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

A tabela abaixo é um resumo dos resultados obtidos, sobre os quais vamos basear parte de nossas conclusões.

Composições	T.T. (°C/h)	Q/A (m³/m².h)	ΔP (kgf/cm²)	K(m²) (x10 ⁻¹⁵)	Porosi- dade(%)	Diâmetro médio dos poros	Intervalo dos poros (μm)
7	1600/1	0.8	1	5.0	38.75	0.82	0.4 a 2.0
8	1600/1	0.6	1	3.7	46.17	0.93	0.4 a 2.0
9	1600/3	400.0	4	800.0	59.20	1.38	10 a 100 e 0.4 a 2.0
10	1600/3	32.0	4	60.0	47.69	1.24	10 a 100 e 0.4 a 2.0
Camada intermediária	1500/1	10.0	4	3.6	-	1.27	0.4 a 2.00
Membrana	1000/0.5	0.4	4	0.02	-	0.07	0.04 a 0.09

Composições em peso(%):

a) Pastilhas obtidas por prensagem uniaxial (33.02 MPa)

Substratos:

7)PMMA = 25.0; Ácido esteárico = 9.0 ; Alumina APC-SG = 66.0

8)PMMA = 10.0; Ácido esteárico = 20.0; Alumina APC-SG = 70.0

9)PMMA = 18.0; Ácido esteárico = 2.5; Alumina APC-SG = 79.5 (calcinada a 1600⁰C por 1h);Distribuição granulométrica da alumina calcinada : malha (μm)/ %retida →
500/15; 355/31 ; 250/54

10) PMMA = 0.0; Ácido esteárico = 4; Alumina APC-SG = 96 (calcinada a 1600⁰C por 1h); Distribuição granulométrica da alumina calcinada : malha / %retida →
500/15; 355/31 ; 250/54

b) Sedimentação gravitacional

b1) Camada intermediária → 100 % de alumina APC-SG ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$)

b2) Membrana → 100 % de alumina AKP-50 floculada ($D_{50} = 6 \mu\text{m}$)

Neste trabalho foram desenvolvidos filtros cerâmicos inteiramente de alumina α , um material de alta inércia química e resistente a altas temperaturas. Portanto, são filtros destinados a aplicações especiais que resistem a lavagem com produtos químicos e temperaturas de trabalho inferiores a 1000°C .

O filtro é constituído de três camadas. O substrato é em si um filtro de alta permeabilidade. Por exemplo as composições 7 e 8 são adequadas para separar partículas acima de $2 \mu\text{m}$ portanto são consideradas microfiltros.

A preparação dos substratos com alumina de granulometria elevada (250 a $500 \mu\text{m}$), composições 9 e 10, aumentou consideravelmente a vazão por unidade de área especialmente a composição 9. A diferença entre elas está na adição de 30% de orgânicos na composição 9. Infelizmente nestes dois casos a distribuição de tamanho de poros é multimodal apresentando poros entre 10 e $100 \mu\text{m}$ e entre 0.4 e $2.0 \mu\text{m}$. A camada intermediária refere-se a deposição de alumina sobre substratos de composições 9 e 10. Neste caso obteve-se uma vazão por m^2 bem superior a das composições 7 e 8 porém com poros do mesmo tamanho, 0.2 a $0.4 \mu\text{m}$. Portanto a camada intermediária foi suficiente para cobrir todos os grandes poros em qualquer dos substratos, 9 e 10. Dessa forma observa-se que o substrato não determinou a permeabilidade total.

A importância do substrato neste caso reside na resistência mecânica do filtro. A composição 10 apresentou uma resistência bem mais elevada do que a composição 9.

Entretanto filtros produzidos com a composição 9 foram capazes de suportar diferença de pressão mínima de 4 atm.

A adesão da camada intermediária ao substrato foi capaz de suportar a máxima pressão de nosso permeâmetro, 4 atm. em fluxo reverso. A adesão ao substrato está garantida pela penetração da camada de alumina APC no substrato. Uma demonstração dessa adesão ficou evidenciada quando a camada intermediária era sinterizada a temperaturas muito superiores a 1500⁰C. Neste caso foram encontradas trincas nessa camada evidenciando sua adesão ao substrato.

Portanto, do ponto de vista de preparação do filtro a escolha do substrato mais adequado é o de composição 10 porque acrescenta maior resistência mecânica.

De acordo com a lei de Darcy a relação entre a vazão por área das composições 7 e camada intermediária deveriam estar relacionadas por

$$e_{\text{camada intermediária}} / e_7 = (Q_7/A) / (Q_{\text{camada intermediária}}/A) = 0.8/10 = 8 \times 10^{-2}$$

como $e_7 = 2.1 \text{ mm}$ então $e_{\text{camada intermediária}}$ deveria ser 160 μm . Entretanto, a espessura do filtro medida no SEM foi de 490 μm . Isto se deve ao fato da camada intermediária ter sido sinterizada a 1500⁰C por 1h enquanto a composição 7 foi sinterizada a 1600⁰C por 1h. Isto causa menor densificação.

A película filtrante reduziu o diâmetro médio dos poros para a faixa de 40 nm a 90 nm tornando o filtro classificado como ultrafiltração, capaz de impedir a passagem de bactérias. Esta faixa de diâmetro é inferior a obtida na referência 19, que se encontra na faixa de 100 a 500 nm.

Essas características do filtro foram possíveis de atingir usando-se a alumina-AKP-50 com controle de sua floculação e temperatura de sinterização. A baixa

temperatura de sinterização empregada deveu-se a elevada sinterizabilidade dessa alumina. Sua adesão a camada intermediária foi excelente como mostra a Figura 52 (e),(f) e (g). Para que as partículas da alumina AKP-50 não penetrem livremente pela camada intermediária foi necessário que sua aglomeração em suspensão na água fosse forçada pela diminuição do raio de Debye. Assim passou-se de partículas de 0.3 μm a agregados de 6.0 μm porém mantendo a elevada sinterizabilidade.

A prensagem dos pós de cerâmica para obtenção do substrato foi realizada com elevado teor de orgânicos. Quando os orgânicos foram dissolvidos no dicloro metano a sua distribuição no compósito alumina/orgânico foi uniforme permitindo a obtenção de pastilhas por prensagem. Desse processo produz peças que se assemelham aquelas obtidas por injeção(injection molding). Neste caso o processo de remoção dos orgânicos segue aquele das peças injetadas. Assim, ao contrário do orgânico não distribuído uniformemente, Figura 35, obteve-se corpos de maior permeabilidade e menor diâmetro de poros.

Os procedimentos descritos neste trabalho permitem que um grande número de filtros possam ser feitos dependendo da aplicação desejada. Para futuras aplicações o pesquisador terá ao seu dispor as seguintes variáveis: sinterizabilidade da alumina empregada, temperatura e tempo de sinterização, tamanho dos agregados obtidos pelo controle da força iônica da suspensão e aditivos orgânicos.

Referências Bibliográficas

1. KEIZER, K. ; BURGRAAF, A. J. . Porous ceramic materials in membrane applications. In: International Conference on Science of Ceramics,14, Institute of Ceramics, State-on-Trent.Uk,1987. p.83-93,1988.
2. HENSHALL, J.L. Ceramics membrane filters. Ceramic Technology International ,p.74-76,1994.
3. LONSDALE, H.K. The growth of membrane technology. Journal of Membrane science,v.10,p.81-182,1982.
4. DAS,N ; et al. Tape-cast ceramic membranes for microfiltration application. Journal of Materials Science,v.31,p.5221-5225,1996.
5. DICKENSON, Christopher. Filters and filtration handbbok. Kidlington, Elsevier Science publishers LTD, 1994.
6. COT, L. ;LARBOT, A. ; GUIZARD,C. Ultrafilters by the sol - gel process. Ultrastruture processing of advanced ceramics,p.211-221,1988.
7. CRULL, A. Prospects for the inorganic membrane business. Key Engineering Materials. v.61&62,p.279-288,1991.
8. NAKAO,S.I. Current status of inorganic membrane in Japan. Key Engineering Materials. v.61&62,p.219-227,1991.
9. KITAO,S.,ISHIZAKI,M. ; ASAEDA,M. Permeation mechanism of Water Through fine porous ceramic membrane for separation of organic solvent/water mixtures. Key Engineering Materials,v.61,p.175-180,1991.
10. SHEPPARD, Laurel M. Porous Ceramics: Processing and aplications. In: Ceramic Transations: porous materials. Weterville,;American Ceramic Society, 1993. v.31,p3-23.
11. FELLNER, P.;et al. M. Preparations of alumina membranes for microfiltration. Ceramics silikáty,v.35,p.335 –340,1991.
12. SACKS,M.D.; et al. Dispersion and rheology in ceramic processing. Advances in Ceramics, v.21,p.495-515,1987.
13. MAEBASHI, Nobuyuki. Ceramic membranes and application to the recovery of soy sauce. In: Ceramic Transations: porous materials. Weterville, American Ceramic Society, 1993. v.31,p.81-87.

14. HYATT, Edmond P. Making Thin, flat ceramics – A review. In: Ceramic Bulletin, v.65,p.637-638, 1986.
15. KLEIN, LISA C ; GISZPENC, NICOLAS. Sol-gel processing for gas separation membranes. Ceramic Bulletin, v.69,n.11,p.1821-1830,1990.
16. SANTILLI,C.V.;et al. Análise da cinética de formação de membranas suportadas de SnO₂. Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. p.145-148,1996.
17. SCHANABEL,R. ; VAULONT,W. High pressure techniques with porous glass membrane. Desalination, v.24,p.249-272,1978.
18. CHAN,K.K. ; BROWNSTEIN,A. M. Ceramic membranes.Growth prospects and opportunities. Ceramic Bulletin,v.70,n.4,p.703-707,1991.
19. UNITED STATE PATENT, KOMODA, Toyoake. Porous Cermic Filter. 4,810,273. Marc.7,1989.
20. THORAVAL, V; et al. Preparation and characterization of microporous ceramic media. Key Engineering Materials, v.61-62, p.213-218,1991.
21. SIMON,C.; et al. Tape casting of flat ceramic membranes. Key Engeneering Materials, v61&62,p.425-428,1991.
22. COSTA, A . D. S.; et al. Processing of porous ceramic substrates. Third Euro-ceramics.v.1,p.573-578,1993.
23. YAMAMOTO,K.J. ; KATA,K. ; SHIMADAY,Y. Fabrication of controlled porosity in a tape cast glass ceramic substrate material. Materials Letters,v2,n.8,p.278-282, 1989.
24. FURUTA,S. ; NAKAO,H. ; KATSUKI,H. Preparationof porous ceramics from industrial waste silica mineral. Journal of Materials Science Letters,v.12,p.286-287,1993.
25. TERPSTRA,R.A; et al. Preparation and properties of tubular ceramic alumina membranes for gas separation. Science of Ceramics,v.14,p.557-562,1988.
26. KINGERY,W.D.;BOWEN,H.K.;UHLMANN,D.R. Introduction to ceramics. 2.ed. New York,John Wiley&Sons,1976.
27. RICHERSON,David W. Modern ceramic engeneering , properties, processing, and use in design. 2.ed. Marcel Dekker,Inc, 1992.

28. WEAST, Robert C. HANDBOOK of chemistry and physics. Florida, CRC Press, Inc,1985.
29. KIRCHER, Klauss. Chemical reactions in plastics processing. New York,Hanser Publishers, 1985.p.35,41
30. MANO,Eloisa Biasotto. Introdução a polimeros, 3.ed. reimpressão, Editora Edgard Blucher Ltda,1988.
31. MORRISON,Robert T.andBOYD, Robert N. Química Orgânica, 13.ed.Fundação Calouste Gulbernkian,1996.
32. BRADY,James E. and HUMISTON,Gerard E. Química geral 2.ed. v.1,Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos editora,1986.
33. REED,James S. Introducing to the principles of ceramic processing,New York, Wiley,1988.
34. NORTON, Frederick Harwood. Elements of ceramics, Cambridge, Mass, Addison Wesley Press, 1952.
35. CHIANG,Yet Ming ; BIRNIE P. ; KINGERY,W. David. Phisical ceramics, John Wiley&Sons,1997.
36. ADAMSON,ARTHUR W. Physical chemistry of surface 5.ed. New York, John Wiley&Sons,1990.p.4-45.
37. WILLIAMS, RICHARD A. Colloid and surface engineering: applications in the process industries. British Library Cataloguing in Publication Data, 1992.
38. SVAROVSKY,Ladislau. Solid-liquid separation,3.ed.Ladislau Svarovsky,1990.
39. HIEMENZ, Paul C. Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Deckker, New York,1997.
40. JANG,Hyun M. Colloid interface science for ceramic powder processing. In:J.Lee,Burtrand ; Pope,Edward J.A.,eds. New York, Marcel Dekker,Inc. Cap.7,p.157-196,1994.
41. HORN, R. G. Particle interactions in suspensions. In: Terpstra, R. A. ; Pex, P.P.A.C.;Vries, A. H. de , eds. Ceramic Processing. London, Chapman & Hall, c.1995. cap.3,p.58-100.

42. DE SOUZA, Dulcina P.F. ; et al. Artigo de revisão: Aspectos da Reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. *Cerâmica*,v43,p281-182,1997.
43. GRIMSHAW,Rex W. The chemistry and physics of clays and allied ceramic material. 4. ed., London, Ernest Benn 1971.
44. KESTING,Robert E. Sinthetic polymeric membranes, New York,John Wiley,1989.
45. BEAR, Jacob. Dynamics of fluids in porous media. New York.American Elsevier Publishing, Inc,1972.
46. GIESELMANN,Mary J., Permeabilities of unsupported ceramic membranes of alumina. *Langmuir*,v.8,p.1342-1346,1992.
47. PURCHAS, Derek B. Chemical and process engineering series-Industrial filtration of liquids, 2.ed. London, Leonard hill books,1971.
48. DALVIE, Sandeepk ; BALTUS, Ruth. Transport studies with porous alumina membranes, *Journal of membranes science*,v.71,n.3,p.247-255,1992.
49. NAZZAL,Faten F. ; WIESNER,Mark R. pH and ionic strength effects on the performance of ceramic membranes in water filtration. *Journal of Membrane Science*, v.93,p.91-103,1994.
50. SING, K.S.W. and GREEG, S. J. Adsorption, surface area and porosity, 2.ed. New York, Academic press, INC,1982.
51. LOWEL,S. ; SHIELDS, John E. Powder surface area porosity.3.ed. Chapman and Hall Ltd,1991.
52. ROCEK, J. ; UCHYTIL, P. Evaluation of selected methods for the characterisation of ceramic membranas. *Journal of Membrane Science*, v. 89,p.119-129,1990.
53. BUNVILLE, Lyle G. Commercial instrumentation for particle size analysis.In: Barth, Howard G. eds. *Modern Methods of Particle Size Analysis*. New York, John Wiley&Sons,c1984. Cap.1,p.1-42.
54. FLEWITT,P.E.J. ; WILD,R.K. Physical methods for materials characterization, London, Institute of Physics Publishing,1994.
55. LIFSHIN,E. Materials science and tecnology. Characterization of materials, partI,V2A, New York,Basel, 1992.

APÊNDICE

Para obter a expressão usada para avaliação do tempo de queda das partículas em um meio fluido, conhecida como Lei de Stokes, vamos considerar a Figura 1 que ilustra as forças atuando num corpo esférico que cai através de um fluido em repouso, aonde P = peso do corpo, E = empuxo devido ao líquido e F_a = força de atrito viscosa.

No equilíbrio $P - E = F_a$. Como $F_a = k \cdot \eta \cdot v$, logo $P - E = k \cdot \eta \cdot v$. Quando ocorre o equilíbrio a resultante das forças sobre a partícula é nula, então a aceleração é nula, isto é $v = \text{constante}$.

Sendo $P - E = k \cdot \eta \cdot v$, temos $m \cdot g - m_f \cdot g = k \cdot \eta \cdot v$; $g \cdot V(\rho_s - \rho_f) = k \cdot \eta \cdot v$, sendo a partícula esférica $V = (4/3) \cdot \Pi \cdot r^3$ e $k = 6 \cdot \Pi \cdot r^3$, logo $v = [(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot d^2] / [18 \cdot \eta]$