

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RAMON SOLTOVSKI  
WILLIAN MAMORU KAWAMOTO**

**PRODUÇÃO DE MEMBRANA FILTRANTE DE VIDRO RECICLADO  
PELO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO COM POSTERIOR  
CARACTERIZAÇÃO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA  
2016**

**RAMON SOLTOVSKI  
WILLIAN MAMORU KAWAMOTO**

**PRODUÇÃO DE MEMBRANA FILTRANTE DE VIDRO RECICLADO  
PELO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO COM POSTERIOR  
CARACTERIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso com requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química  
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai  
Coorientadora: Profa Me. Heliety Rodrigues Borges  
Barreto

**PONTA GROSSA  
2016**



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

Produção de membrana filtrante de vidro reciclado pelo processo de sinterização com posterior caracterização.

por

Ramon Soltovski e Willian Mamoru Kawamoto

Monografia apresentada no dia 8 de novembro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gaschi Leite  
(UTFPR)

---

Prof. Me. Maurício de Castro  
(UTFPR)

---

Téc. Luciano Moro Tozetto  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai  
(Orientador)

---

Profa. Ma. Heliety Rodrigues Borges Barreto  
(Coorientadora)

---

Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gaschi Leite  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

## RESUMO

KAWAMOTO, Willian M.; SOLTOVSKI, Ramon. **Produção de membrana filtrante de vidro reciclado pelo processo de sinterização com posterior caracterização**. 2016. 80 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

Este trabalho tem como objetivos, a produção de membranas de vidro reciclado pelo processo de sinterização e, posteriormente, a caracterização das mesmas. O processo de sinterização acontece em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do vidro, que une partículas de vidro em um fenômeno de superfície. A produção da membrana foi realizada pela adição de cloreto de sódio (NaCl) ao pó de vidro processado em um moinho de bolas, a qual no processo de sinterização se mantém inerte, uma vez que trata-se de uma fase não sinterizável. A mistura sólida de pó de vidro e cloreto de sódio foi prensada em três diferentes pressões de compactação, gerando amostras que foram levadas a um forno para serem sinterizadas. Em seguida as membranas foram fervidas em água para se remover a fase não sinterizável, deixando em seus lugares espaços vazios, os poros. Este processo de remoção por fervura teve uma eficiência de 93,56 %. Após a produção das membranas, foi feita a caracterização destas por microscopia e porosimetria, observando potencial na utilização em processos de separação, a qual se mostrou indicada para filtração convencional devido à maior frequência de tamanho dos poros formados estarem numa faixa compreendida entre 10 e 20 $\mu$ m.

**Palavras-chave:** Membrana. Sinterização. Vidro reciclado. Porosimetria.

## ABSTRACT

KAWAMOTO, Willian M.; SOLTOVSKI, Ramon. **Production of recycled glass filtering membrane by sintering process and subsequent characterization.** 2016. 80 p.  
Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

This study aims, the production of recycled glass membranes by sintering process and subsequently characterize them. The sintering process occurs at temperatures the glass melting temperature, joining glass particles on a surface phenomenon. The production of the membrane has been performed by addition of sodium chloride (NaCl) to the glass powder processed in a ball mill, which in the sintering process remains inert, since it is a non-sinterable phase. The solid mixture of sodium chloride and glass powder was compressed at three different compression pressures, generating samples which were taken to an oven to be sintered. Then the membranes have been boiled in water to remove the non-sinterable phase, leaving voids in their places, the pores. This removing process by boiling have had a 93,56 % efficiency. After production of membranes has been done the characterization of them by microscopy and porosimetry, observing the potential for use in separation processes, which proved to be suitable for conventional filtration due to more frequent size of formed pores are in a range between 10 and 20 $\mu$ m.

**Keywords:** Membrane. Sintering. Recycled glass. Porosimetry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Variação estrutural de um fundido com volume e temperatura avaliados. Em que $T_g$ é a temperatura de transição vítrea e $T_l$ a temperatura de líquido.....	17
Figura 2 - Representação esquemática de um moinho de bolas .....	18
Figura 3 - Representação de um peneiramento em escala de laboratório.....	19
Figura 4 - Prensagem por ação simples.....	20
Figura 5 - Prensagem por dupla ação.....	20
Figura 6 - Esquema hipotético da formação de pescoços.....	21
Figura 7 - Mudanças que ocorrerem no primeiro estágio de sinterização. (a) partículas em seu estado inicial, (b) rearranjo das partículas, (c) formação do pescoço.....	23
Figura 8 - Mudanças que ocorrem no segundo estágio de sinterização. (a) crescimento do pescoço e encolhimento do volume, (b) alongamento do contorno de grão, (c) contínuo crescimento do pescoço e alongamento do contorno de grão, encolhimento do volume, e crescimento do grão. ....	23
Figura 9 - Mudanças que ocorrem no último estágio de sinterização. (a) crescimento do grão com descontínuas fases de poros, (b) crescimento de grão com redução de porosidade, (c) crescimento de grão com eliminação dos poros.....	24
Figura 10 - Mecanismos de transporte atômico por superfície e da matriz. ....	27
Figura 11- Representação esquemática do fluxo viscoso por ativação térmica.....	28
Figura 12 - Diferentes tipos de membranas sintéticas quanto a sua morfologia em uma representação esquemática. ....	30
Figura 13- Esquema de uma separação por membrana do tipo com fluxo tangencial...	31
Figura 14 - Comparativo de processos de separação.....	33
Figura 15 – Diâmetro de Ferret. $F$ representa o diâmetro de Ferret.....	37
Figura 16 - Moinho de bolas.....	40
Figura 17 - Mesa Vibratória.....	41
Figura 18- Prensa hidráulica .....	42
Figura 19 - Forno tipo mufla .....	43
Figura 20 - Etapas do processamento pela técnica de preenchimento em esquema ....	44
Figura 21 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	45
Figura 22 – Teste de compactação: (a) amostra produzida com 1,5 g de mistura;(b) amostra produzida com 6g de mistura. ....	49
Figura 23 – Amostra descartada devido à delaminação extrema.....	51
Figura 24 – Amostras à verde produzidas para o Caso I. ....	52
Figura 25 – Imagem do microscópio ótico para a membrana produzida com 180 MPa de pressão de compactação: Vitrificação da estrutura superficial da membrana.....	52
Figura 26 – Amostra com desprendimento de massa.....	54

Figura 27 – Micrografias de microscópio ótico para a membrana sinterizada produzida com 180 MPa de pressão de compactação: (a) antes de retirar o sal; (b) depois retirar o sal.....	56
Figura 28 – Micrografias do microscópio ótico para membrana produzida com pressão de compactação de 108 MPa. Efeito da prensagem desigual provocado pela prensa uniaxial de efeito simples: (a) lado mais fortemente compactados; (b) lado mais levemente compactados.....	60
Figura 29 - Micrografias do microscópio ótico para membrana seccionada produzida com pressão de compactação de 139 MPa. Formação de poros depois do da remoção do sal: (a) secção antes da remoção do sal; (b) secção depois da remoção do sal com demarcação dos poros.....	61
Figura 30 – Micrografias (MEV) para membrana seccionada produzida com pressão de compactação de 108 MPa. Aspectos de remoção de sal: (a) secção antes da remoção do sal; (b) secção após a remoção do sal.....	62
Figura 31 – Micrografia (MEV) para membrana seccionada. Partículas de sal presentes na estrutura de vidro sinterizado.....	62
Figura 32 – Micrografia (MEV) para membrana seccionada produzida com 108 MPa de pressão de compactação. Áreas de início de fusão das partículas de vidro.....	63
Figura 33 – Micrografia (MEV) para membrana seccionada produzida com 139 MPa de pressão de compactação. Delaminação da amostra.....	63
Figura 34 – Imagem obtida pelo MEV. Amostras seccionadas em suporte padrão para análise no MEV: (a) Amostra produzida com 108 MPa de pressão de compactação antes da remoção do sal; (b) Amostra produzida com 108 MPa de pressão de compactação depois da remoção do sal; (c) Amostra produzida com 123 MPa de pressão de compactação depois da remoção do sal; (d) Amostra produzida com 139 MPa de pressão de compactação depois da remoção do sal.....	64
Figura 35 – Mapeamento dos componentes por EDS de uma secção de amostra: (a) distribuição geral dos componentes; (b) mapeamento de Sódio (Na); (c) mapeamento de Cloro (Cl).....	66
Figura 36 – Micrografia (MEV) para membranas seccionadas. Áreas utilizadas para análise porosimétrica de superfície: (a) Secção de amostra produzida com 108 MPa; (b) secção de amostra produzida com 123 MPa.....	69
Figura 37 - Micrografia (MEV) para membranas seccionadas. Amostra produzida com 139 MPa de pressão de compactação: (a) área com ampliação de 200 vezes; (b) área com ampliação de 50 vezes.....	70
Figura 38- Imagens obtidas pelo <i>software</i> IMAGE J: (a) imagem configurada para melhor observação dos poros; (b) contagem dos poros.....	71
Figura 39 - Histograma referente ao diâmetro médio de Feret obtido pela análise da amostra seccionada produzida com 108 MPa de pressão de compactação.....	71
Figura 40 - Histograma referente ao diâmetro médio de Feret obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 123 MPa.....	72

Figura 41 - Histograma referente ao diâmetro médio de Feret obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 139 MPa.....	72
Figura 42 – Histograma relativo à área dos poros obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 108 MPa.....	74
Figura 43 -Histograma relativo à área dos poros obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 123 MPa.....	74
Figura 44 – Histograma relativo à área dos poros obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 139 MPa.....	75

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Gráfico comparativo entre as massas das amostras antes e depois dos processos de sinterização e remoção do Cloreto de Sódio (NaCl) para o Caso I.....	55
Gráfico 2 – Comparação entre as espessuras das amostras antes e depois dos processos de sinterização e remoção do Cloreto de Sódio (NaCl) para o Caso I.....	55
Gráfico 3 - Dados gerados pelo EDS para composição da secção transversal da membrana produzida com pressão de compactação de 108 MPa antes da remoção do sal.....	65
Gráfico 4 - Dados gerados pelo EDS para composição da secção transversal da membrana produzida com pressão de compactação de 139 MPa depois da remoção do sal.....	67
Gráfico 5 – Gráfico comparativo relativo às porcentagens de determinadas faixas de tamanho de poros entre as amostras produzidas com as três pressões de compactação .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre os tipos de filtração .....	33
Tabela 2 - Distribuição do tamanho das partículas do pó de vidro.....	48
Tabela 3 - Dados das amostras à verde para o Caso I.....	50
Tabela 4 - Amostras sinterizadas para o Caso I com tempo de fervura de 4h.....	53
Tabela 5 - Dados das amostras à verde para o Caso II.....	57
Tabela 6- Dados das amostras sinterizadas para o Caso II.....	58
Tabela 7 - Dados comparativos antes e depois do processo de fervura para o Caso II	59
Tabela 8 – Dados de massa para o cálculo da porosidade aparente e absorção de água. ....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\text{m}$	micrômetros
mm	milímetros
g	gramas
MPa	megapascal
min	minuto
rmp	rotações por minuto
Å	Angstrom
mA	miliampères
°C	Graus Celsius
Au	Ouro
Pt	Platina
NaCl	Cloreto de Sódio
SiO <sub>2</sub>	Sílica / Dióxido de Silício
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sódio
CaO	Óxido de Cálcio
MgO	Óxido de Magnésio
P	Potássio
Al	Alumínio

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
ABIVIDRO	Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
1.1	PROBLEMA	14
1.2	OBJETIVOS	14
1.2.1	Objetivo Geral	14
1.2.2	Objetivos Específicos	14
1.3	JUSTIFICATIVA	15
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>16</b>
2.1	VIDRO	16
2.2	PROCESSO DE MOAGEM DE PARTÍCULAS	18
2.3	SELEÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	18
2.4	PROCESSO DE COMPACTAÇÃO DE PARTÍCULAS	19
2.5	SINTERIZAÇÃO	21
2.5.1	Tipos de sinterização	24
2.5.2	Mecanismos de transporte atômico	27
2.5.3	Ocorrência do Fluxo Viscoso em Vidros	28
2.6	MEMBRANAS	29
2.6.1	Classificação dos Processos de Separação por Membranas	32
2.7	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	34
2.7.1	Caracterização de Membranas Porosas	34
2.7.2	Porosimetria	36
2.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>39</b>
3.1	DELINEAMENTO DA PESQUISA	39
3.2	LOCAL DA PESQUISA	39
3.3	MÉTODOS	40
3.3.1	Produção do Pó de Vidro	40
3.3.2	Peneiramento	41
3.3.3	Adição de Sal	41
3.3.4	Compactação	42
3.3.5	Sinterização do Pó	43
3.3.6	Remoção do Sal	44

3.3.7	Resumo dos Processos.....	44
3.3.8	Caracterização das Membranas.....	45
3.3.8.1	Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
3.3.8.2	Análise de composição das amostras.....	46
3.3.8.3	Análise da porosidade aparente e absorção de água.....	46
3.3.8.4	Análise porosimétrica de superfície.....	47
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
4.1	PROCESSAMENTO DO PÓ DE VIDRO.....	48
4.2	DESCRIÇÃO DOS CASOS I E II .....	48
4.3	TESTE DE PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO.....	49
4.4	PRODUÇÃO DE MEMBRANA PARA O CASO I .....	49
4.4.1	Preparação do Pó de Vidro para Prensagem.....	49
4.4.2	Compactação da mistura de pó de vidro e NaCl para o Caso I.....	50
4.4.3	Sinterização das Membranas do Caso I.....	52
4.4.4	Remoção do NaCl das Membranas do Caso I.....	53
4.4.5	Análise Microscópica para o Caso I .....	56
4.5	PRODUÇÃO DE MEMBRANA PARA O CASO II .....	56
4.5.1	Preparação do Pó de Vidro para Prensagem.....	56
4.5.2	Compactação da mistura de pó de vidro e NaCl para o Caso II.....	57
4.5.3	Sinterização das Membranas do Caso II.....	58
4.5.4	Remoção do NaCl das Membranas do Caso II .....	58
4.5.5	Caracterização das Membranas para o Caso II .....	60
4.5.5.1	Análise microscópica.....	60
4.5.5.2	Análise da composição das amostras do Caso II.....	64
4.5.5.3	Análise da porosidade aparente e absorção de água.....	68
4.5.5.4	Análise da porosimétrica de superfície.....	69
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento econômico que se apresenta na atualidade um dos temas que tem merecido destaque nas lidas acadêmicas é o desenvolvimento sustentável e as suas formas de aplicabilidade. Entre estas formas tem-se o reaproveitamento de materiais utilizados como a reciclagem.

Países como Áustria, Alemanha, Bélgica, Suíça e Holanda destacam-se quando o assunto é reciclagem; visto que chegam a reciclar, no mínimo 50% do lixo urbano (EXAME, 2013). O Brasil tem-se se destacado na reciclagem de Alumínio, sendo o líder mundial de reciclagem desse material desde 2001. Porém, um número pequeno de municípios praticam a coleta seletiva em nosso país, apenas cerca de 18%, conforme publicado no site da Revista Época em janeiro de 2012 atualizado em agosto de 2013.

Um dos materiais com potencial para reciclagem é o vidro. O tempo de degradação do vidro é indeterminado quando exposto ao meio natural. Assim sua reciclagem previne o acúmulo desse material no meio ambiente quando descartado e coletado de forma correta.

Uma das vantagens de se reciclar o vidro é que não há perda de material (pode-se reciclar 100% da massa), dependendo de sua composição pode ser reciclado infinitamente, e ainda, mantém as mesmas características do original. Este processo é bem vantajoso, além de proporcionar um meio de preservação ambiental, permite poupar as matérias-primas de sua produção como areia, barrilha, calcário entre outros.

O processo mais comum de reciclagem do vidro propõe que ele seja moído, podendo ser adicionado uma quantidade de matéria prima, em seguida exposto a temperaturas altas para sua fundição e então, finalmente, resfriado e solidificado. Outro método bastante aplicado à cerâmicas, metais e polímeros, chamado de sinterização, pode ser utilizado para reciclagem de vidro.

A sinterização segue os mesmo passos para chegar ao produto final proposto no processo de reciclagem original (moagem, aquecimento e resfriamento), porém este método sugere fundir superficialmente partículas em contato físico de um material sólido à temperaturas menores que o ponto de fusão das mesmas. Portanto, é um método vantajoso considerando como critério o consumo de energia.

As características físicas do vidro sinterizado não são as mesmas que as de um vidro reciclado num processo comum, por exemplo, o vidro sinterizado tende a ser poroso. Porém essa porosidade possibilita a produção de membranas.

O processo de produção de membranas de vidro exige uma etapa a mais à sinterização, a adição de um sal, juntamente com o pó moído de vidro. Esta adição de sal proporciona uma maior porosidade ao vidro, garante que de da lavagem do material, as partículas de sal sejam retiradas, deixando espaços vazios em seus lugares. Além de aumentar a porosidade, a adição de sal, proporciona a interconexão dos porosos, criando a funcionalidade de membrana, o que permite a passagem de substancias através dela.

A utilização de vidro reciclado para produção de membranas para microfiltração além de se aplicar ao tema de sustentabilidade, trata-se de um método barato de produzir um material com aplicações em diversas áreas. Assim, o presente trabalho irá avaliar o processo de produção de membrana a partir de vidro sinterizado, e fazer sua caracterização quanto a diversos fatores em sistemas instrumentais.

## 1.1 PROBLEMA

A membrana de vidro sodo-cálcico sinterizada pode ser confeccionada nas dependências do Câmpus Ponta Grossa da UTFPR, nas condições oferecidas?

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Produzir e analisar a morfologia da membrana de vidro sodo-cálcico sinterizada em sistemas instrumentais.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Adicionar uma fase não sinterizável (Cloreto de Sódio) ao pó de vidro moído antes da sinterização para que após sua remoção no final do processo produza espaços vazios gerando mais poros.

- Analisar a eficiência da remoção da parte não sinterizável por fervura da membrana em um volume de água.
- Desenvolver membranas de vidro sodo-cálcico transparente, reciclado pelo processo de sinterização, com diferentes pressões de compactação e analisar sua influência na formação de poros.
- Caracterizar as membranas e identificar seu potencial em um processo de separação a partir de uma análise da distribuição do tamanho dos poros.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

Segundo o Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) o Brasil recicla cerca de 47% das embalagens de vidro que produz todo ano, e o vidro não reciclado e não retornável, é coletado e descartado como lixo em aterros, lixões e no meio ambiente. No campo ambiental tendo conhecimento que o tempo de decomposição do vidro na natureza é indeterminado e que pode levar milhões de anos, o presente trabalho visa dar uma nova alternativa para o vidro descartado do tipo sodo-cálcico transparente.

Devido à indústria química ser, fundamentalmente, uma indústria de transformação e para chegar aos produtos finais com especificações desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar espécies químicas. Espécies químicas essas que estão presentes em diferentes correntes resultantes das transformações químicas. Assim, o processo de separação por membranas se mostra muito importantes tanto por sua ampla aplicabilidade quanto por ser um processo relativamente recente.

Somando a ampla aplicabilidade de membranas com a produção das mesmas utilizando como matéria-prima o vidro reciclado, resulta-se em um produto amplamente útil e de baixo custo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 VIDRO

O vidro ao passar dos anos teve muitas definições das quais até mesmo na atualidade ainda existem divergências quanto a definição para este material.

O vidro pode ser definido como “[...] um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea [...]”, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação” (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

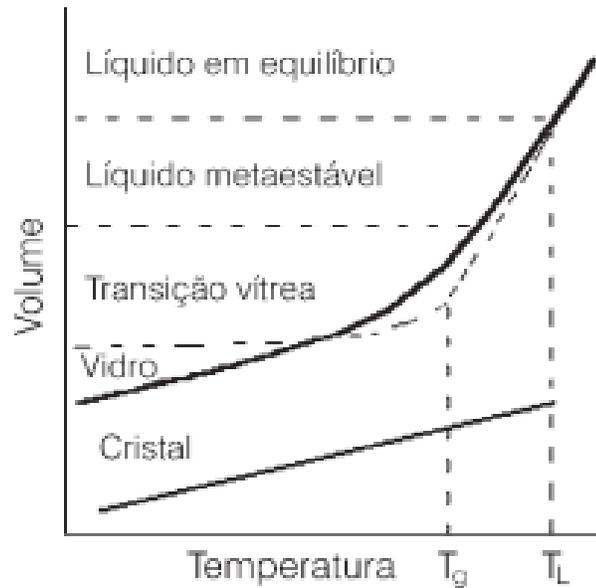
Assim, pode-se entender que existem vários tipos de vidros, dependendo de sua técnica de formação como sua estruturação. Dentre estas técnicas de formação, uma das mais importantes é pelo método de fusão da matéria prima com conseqüente resfriamento. Dependendo da velocidade de resfriamento, “o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos” (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001, p 14) quanto ao empacotamento de suas partículas. Isso se dá pelo fato de que quanto maior o tempo de resfriamento, maior o tempo disponível para que as partículas se alinhem gerando diferentes empacotamentos em diferentes tempos de resfriamento. (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Destacam também que o estudo morfológico possibilita entender que durante o processo de formação do vidro pode-se formar tanto um vidro ideal no qual há a formação não significativa de cristais com uma certa velocidade de resfriamento quanto um cristal ideal com formação expressiva de cristais à outra velocidade.

Como a formação do vidro por fundição depende diretamente do tempo de resfriamento de da fundição, o volume do produto final também é influenciado, visto que quanto maior o empacotamento das partículas, menor será o volume. O volume também é influenciado pela temperatura, assim entende-se que é possível ter diferentes estruturas com volumes diferentes à temperaturas diferentes (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Essas estruturas variadas que podem ser formadas, podem ser representadas em forma de gráfico, facilitando o entendimento e observação de como estas estruturas se comportam com a modificação de algumas variáveis.

**Figura 1-** Variação estrutural de um fundido com volume e temperatura avaliados. Em que  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea e  $T_L$  a temperatura de líquido.



Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)

Para formação do vidro, segundo a Figura 1, deve-se então homogeneizar a matéria prima acima da temperatura de líquido ( $T_L$ ), e o resfriamento abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). Mas quando se deseja trabalhar à temperaturas menores à temperatura de fundição dos componentes, um outro processo chamado de sinterização pode ocorrer. Este processo é o avaliado neste trabalho, sendo esse o precursor para produção de membranas de vidro.

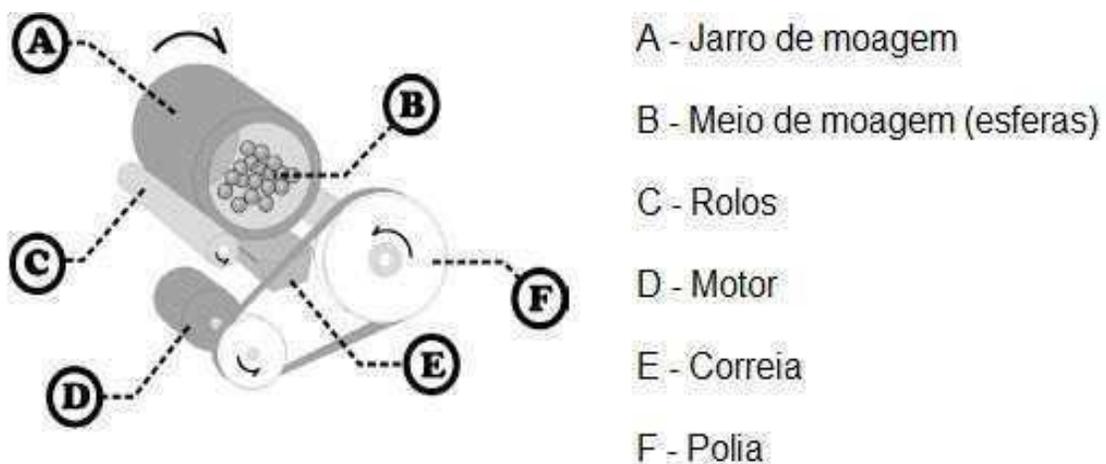
Uma das composições de vidro mais importante é o vidro de sílica ( $SiO_2$ ). Este, porém, é muito caro e com um processamento difícil. Assim, alguns compostos são adicionados para que tanto o processamento como características mecânicas sejam modificadas. O vidro mais comum produzido é o sodo-cálcico que é composto de 71 a 73% de  $SiO_2$ , 12 a 14% de  $Na_2O$  e 10 a 12% de  $CaO$ . (SMITH; HASHEMI, 2010).

O vidro sodo-cálcico é o qual será estudado neste trabalho como base para produção de membranas.

## 2.2 PROCESSO DE MOAGEM DE PARTÍCULAS

O moinho de bolas é um dos métodos mais utilizados para quebra e redução do tamanho de partículas. Esse sistema consiste em colocar as partículas a serem moídas num cilindro fechado com bolas de alumina, e o girar em torno do seu eixo, causa um efeito cascata. As partículas então se movem entre a parede do moinho e os espaços entre as bolas de alumina, e são quebradas em partículas menores (RICHERSON, 2005).

**Figura 2 - Representação esquemática de um moinho de bolas**



**Fonte: Richerson (2005)**

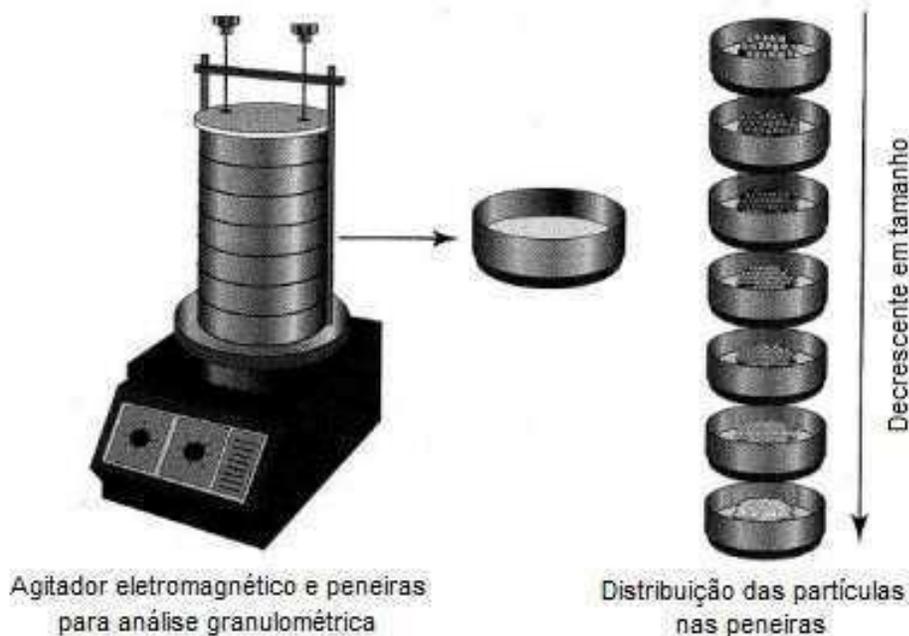
Trata-se então de um equipamento utilizado para se fazer um processo de moagem, que pode proporcionar diferentes tamanhos de partículas dependendo do tempo em que as amostras são processadas no moinho e também do diâmetro das bolas.

## 2.3 SELEÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Para seleção do tamanho das partículas para um determinado processo pode-se ser utilizado o método do peneiramento.

Tal técnica consiste em peneirar uma quantidade de material através de uma série de peneiras com agitador eletromagnético, e pesar o material retido em cada peneira. A distribuição do tamanho de partícula é então associada à fração mássica retida em cada peneira. As dimensões das aberturas de cada peneira, são dadas em milímetro ou em aberturas por polegada linear (Mesh) (CREMASCO, 2012). A figura 3 demonstra uma peneira com agitador eletromagnético.

**Figura 3 - Representação de um peneiramento em escala de laboratório.**



**Fonte: Cremasco (2012)**

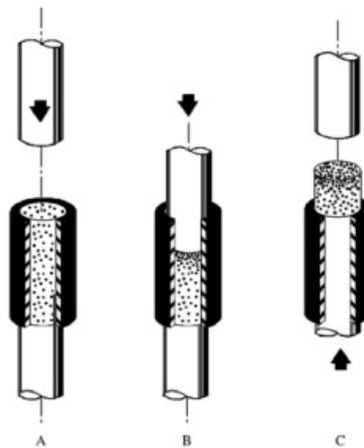
O tempo de peneiramento também pode influenciar no processo. Portanto é importante estabelecer valor estimado de tempo que garanta a seleção mais eficaz possível.

#### 2.4 PROCESSO DE COMPACTAÇÃO DE PARTÍCULAS

A prensagem uniaxial é uma das mais empregadas nos processamento de materiais cerâmicos. Esse método consiste em compactar uma massa aglomerada contida em uma matriz, a partir da aplicação de pressão em apenas uma direção axial, podendo essa pressão ser aplicada por um simples pistão. Este caso é o de prensagem

por ação simples feita apenas pelo pistão superior. Esse método é geralmente aplicado quando é de interesse a obtenção de peças de geometria simples e espessuras reduzidas (ALBARO, 2001).

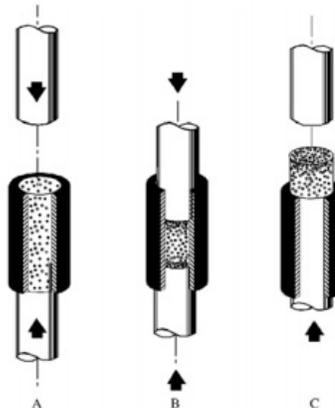
**Figura 4 - Prensagem por ação simples**



Fonte: Albaro (2001)

Outro método de prensagem bastante utilizado é a prensagem de dupla ação (Figura 5). Este método é onde tanto o pistão superior quanto o inferior aplicam pressão na massa contida na matriz. Tal método é aplicado quando a espessura da peça é grande demais para que se faça a prensagem por ação simples (ALBARO, 2001).

**Figura 5 - Prensagem por dupla ação.**



Fonte: Albaro (2001)

A prensagem pode, por exemplo, ser utilizada para compactação de pó de vidro em um dado molde. Esse processo é útil para se criar peças de vidro em um formato desejado.

## 2.5 SINTERIZAÇÃO

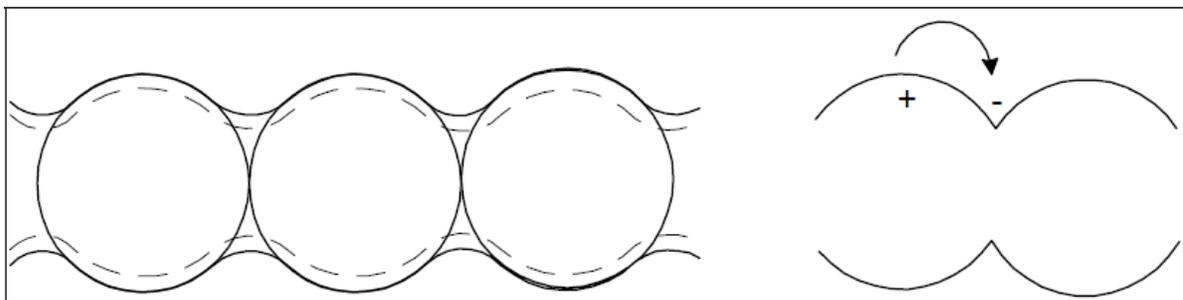
A sinterização é um processo que pode ser definido como a união de partículas à temperaturas elevadas sem que estas se fundam, ou seja, à uma temperatura abaixo do ponto de fusão destas partículas (GERMAN, 1984).

Essa união se dá pelo aquecimento dos compactados verdes, (pó compactado que ainda não recebeu tratamento térmico), em condições controladas de pressão. Essas condições fazem com que os compactados verdes liguem-se entre si e assim o material adquire as características desejadas de densidade, porosidade, dureza e resistência mecânica (CHIAVERINI, 1914).

Assim, quando este processo acontece, os poros entre essas partículas que inicialmente estão em contato físico, tendem a diminuir em tamanho e quantidade. Esta união acontece por meio da criação de um pescoço entre as partículas vindo de um processo complexo relacionado com a energia superficial (VIEIRA, 2002). “O movimento de um átomo para a região do pescoço é favorecido no aquecimento há uma redução na energia superficial, devido ao decréscimo da área superficial total, caracterizando assim o início do processo de sinterização” (VIEIRA, 2002,p 17).

A formação hipotética desse pescoço na união das partículas pode ser observada na Figura 6.

**Figura 6 - Esquema hipotético da formação de pescoços**



Fonte: Vieira (2002)

No pescoço forma-se então um contorno de grão entre as duas partículas. Há nele uma diferença de curvatura entre a secção correspondente ao raio da partícula e a secção adjacente. Essa diferença de curvatura ocasiona um gradiente de concentração entre a superfície do pescoço de alta curvatura (porção que apresenta uma elevada concentração de lacunas) e a superfície plana adjacente (porção que possui baixa concentração de defeitos cristalinos). Em função dessa diferença de concentração podem então ocorrer dois tipos de fluxo difusional: a difusão de volume, e a difusão superficial. E é por meio desses fluxos que ocorre o arredondamento e esferoidização de poros irregulares num compactado (CHIAVERINI, 1914).

Para que haja esse deslocamento atômico inicial na difusão estabelecida por ativação térmica, é necessário superar o potencial de energia de ativação. E tanto a formação de vacâncias quanto o movimento dos átomos dependem do número de átomos com energia igual ou acima da energia de ativação (VIEIRA, 2002).

Tal número de átomos segue a lei com essa energia superior à energia de ativação segue a Lei de Arrhenius:

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left[ -\frac{E}{kT} \right] \quad (2.1)$$

Onde:

$\frac{N}{N_0}$  = razão do número de átomos ativados em relação ao número de átomos total

$E$  = energia de ativação

$k$  = constante de Boltzmann

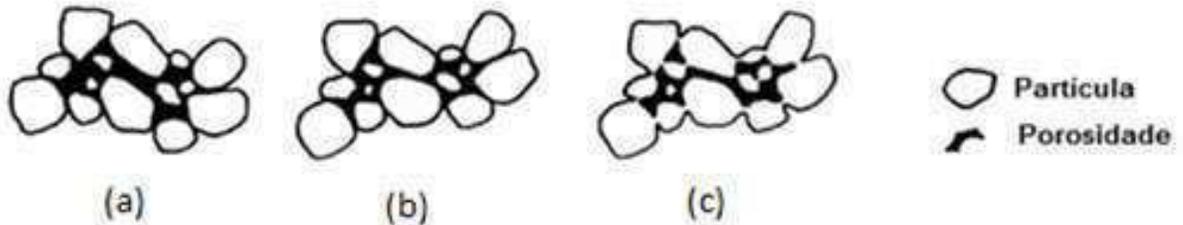
$T$  = temperatura absoluta

De forma simplória o processo de sinterização ocorre em três etapas. Essas etapas apresentam mudanças nas características físicas das moléculas que as distinguem de acordo com o estágio da sinterização que se encontram.

O primeiro estágio de sinterização, estágio inicial, envolve o rearranjo das partículas que faz com o que o movimento de rotação das partículas adjacentes aumente o ponto de contato entre elas. Nesse ponto de contato então, há a formação do pescoço inicial da sinterização (RICHERSON, 2005).

As mudanças que ocorrem no primeiro estágio de sinterização com a formação de um pescoço inicial entre as partículas provocado pelo movimento de rotação das mesmas, estão esquematizadas a seguir.

**Figura 7 - Mudanças que ocorrerem no primeiro estágio de sinterização. (a) partículas em seu estado inicial, (b) rearranjo das partículas, (c) formação do pescoço.**

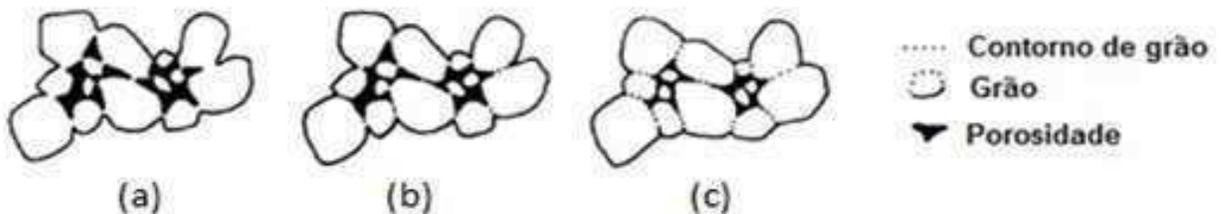


Fonte: Richerson (2005)

No segundo estágio de sinterização, estágio intermediário, ocorre então o crescimento do tamanho do pescoço iniciado no primeiro estágio. Há nesse estágio o movimento das partículas, onde o centro das mesmas se move para perto uns dos outros fazendo com que a porosidade diminua. Então acontece um encolhimento equivalente ao tanto que a porosidade diminui nesse estágio. Por fim, acontece o alongamento dos limites das partículas, que agora já são caracterizadas como grãos, e acontece o crescimento do grão formado (RICHERSON, 2005).

As mudanças que ocorrem no estágio intermediário podem ser vistas na Figura 8.

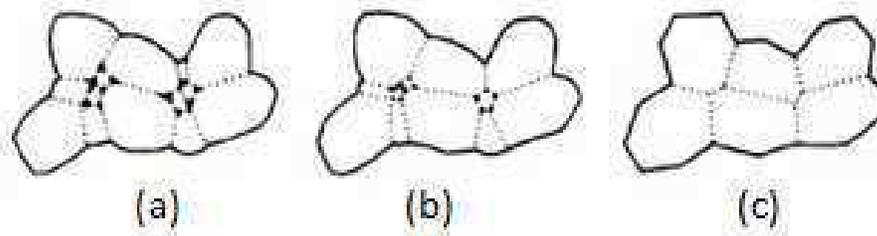
**Figura 8 - Mudanças que ocorrem no segundo estágio de sinterização. (a) crescimento do pescoço e encolhimento do volume, (b) alongamento do contorno de grão, (c) contínuo crescimento do pescoço e alongamento do contorno de grão, encolhimento do volume, e crescimento do grão.**



Fonte: Richerson (2005)

No terceiro e último estágio acontece a eliminação dos poros da molécula, que ocorre por meio da difusão de vacâncias ao longo das fronteiras dos grãos. Essa difusão de vacâncias é auxiliada pelo movimento dos contornos dos grãos e do crescimento controlado dos mesmos. Esse crescimento de grão é conduzido pela energia superficial, onde as forças naturais reduzem a área superficial para o mínimo possível, o que minimiza a energia livre na superfície (RICHERSON, 2005).

**Figura 9 - Mudanças que ocorrem no último estágio de sinterização. (a) crescimento do grão com descontínuas fases de poros, (b) crescimento de grão com redução de porosidade, (c) crescimento de grão com eliminação dos poros.**



Fonte: Richerson (2005)

Portanto, a sinterização é um fenômeno de união de partículas em que estas não têm grandes modificações no seu corpo.

### 2.5.1 Tipos de Sinterização

O processo de sinterização pode ocorrer por mecanismos diferentes, e combinados, tendo cada um desses mecanismos suas particularidades. No geral esses mecanismos consistem em: sinterização no estado sólido, sinterização no estado líquido, e sinterização de fluxo viscoso.

A sinterização no estado sólido ocorre a partir do processo de transporte de partículas por difusão de volume entre as mesmas. Essa difusão consiste no movimento dos átomos ou vacâncias ao longo da superfície, da fronteira do grão ou do volume do material (RICHERSON 2005).

A força motriz responsável pelo transporte atômico no estado sólido é a diferença de energia ou potencial químico entre as superfícies livres de cada partícula e do ponto de contato entre as partículas adjacentes.

O processo de sinterização no estado líquido ocorre quando existe a presença de uma fase líquida em quantidade minoritária fundida no processo. Essa fase líquida coexiste com o sólido particulado durante a temperatura de sinterização. A fase líquida melhora a taxa de ligação entre as partículas durante a sinterização. Em decorrência disso, há mudanças significantes na estrutura do poro e nas propriedades do compactado incluindo, força, ductibilidade, condutividade, permeabilidade magnética e resistência a corrosão (VIEIRA, 2012; GERMAN, 1985).

O uso de pós de componentes diferentes leva a formação de líquido durante o processo de sinterização. Esse líquido é resultado do derretimento de um dos componentes, ou a formação de uma mistura eutética, a qual se trata de uma mistura de compostos em determinada proporção, na qual o ponto de fusão é o mais baixo possível (GERMAN, 1985; CALLISTER, 2002).

A sinterização viscosa, a qual será aplicada na fabricação da membrana em questão, é o mecanismo que rege os compostos amorfos. Um exemplo de composto amorfo é o vidro. Na sinterização viscosa do vidro a união entre as partículas se consolida no estágio inicial da sinterização. O pescoço então é formado a partir de um fluxo viscoso produzido pela tensão superficial influenciada pela dimensão dos pós (VIEIRA, 2012).

Quando utilizado partículas de mesmo tamanho, poros pequenos são formados entre as partículas primárias, e poros maiores entre os aglomerados, independentemente do fluxo viscoso do sistema. Já quando a distribuição do tamanho de partículas é aleatório apresentando arranjos de pequenas e grandes partículas, ocorre a diferença na velocidade de coalescência entre as partículas pequenas. As partículas pequenas coalescem mais rápido, isso faz com que as partículas de menor tamanho exerçam uma força compressiva sobre as maiores acelerando assim a coalescência das mesmas por movimento viscoso. Então essas diferenças nas dimensões do pó estabelecem o início do fluxo viscoso do sistema (VIEIRA, 2012).

Para entender o processo em que o fluxo viscoso predomina na sinterização, utilizaremos o modelo proposto por Frenkel, o qual considera que a energia dissipada em um fluxo viscoso é igual à energia ganha pelo decréscimo da área superficial durante o processo de densificação. Nesse processo existe uma diferença entre os mecanismos de transporte atômico. No caso do vidro se faz necessário uma força para desencadear o processo de movimento atômico. Essa força é gerada nos vidros pela tensão superficial (VIEIRA, 2012).

A definição de Frenkel para fluxo viscoso é dado pela seguinte equação:

$$F = n\varepsilon \quad (2.2)$$

Onde:

$F$  = força atuante;

$n$  = coeficiente de viscosidade;

$\varepsilon$  = taxa de cisalhamento;

Frenkel assume que a união entre duas esferas de vidro com um diâmetro uniforme ocorre predominantemente pelo movimento atômico em direção de uma força atuante, sendo essa a tensão superficial. Tendo então uma relação entre o crescimento do pescoço ( $x$ ), e o tempo de sinterização ( $t$ ) obtido por:

$$\left(\frac{x}{R}\right)^2 = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{\gamma t}{nR}\right) \quad (2.3)$$

Onde:

$\gamma$  = energia superficial do material;

$R$  = raio original das partículas;

$t$  = tempo de sinterização;

$n$  = viscosidade.

Então para Frenkel existe uma relação linear entre  $x^2$  e o tempo  $t$ . Isso faz com que seja possível estimar a viscosidade a uma determinada temperatura. Para isso assume-se que a temperatura seria uma função linear do tempo e que energia de ativação e tensão superficial independem da temperatura (VIEIRA, 2012).

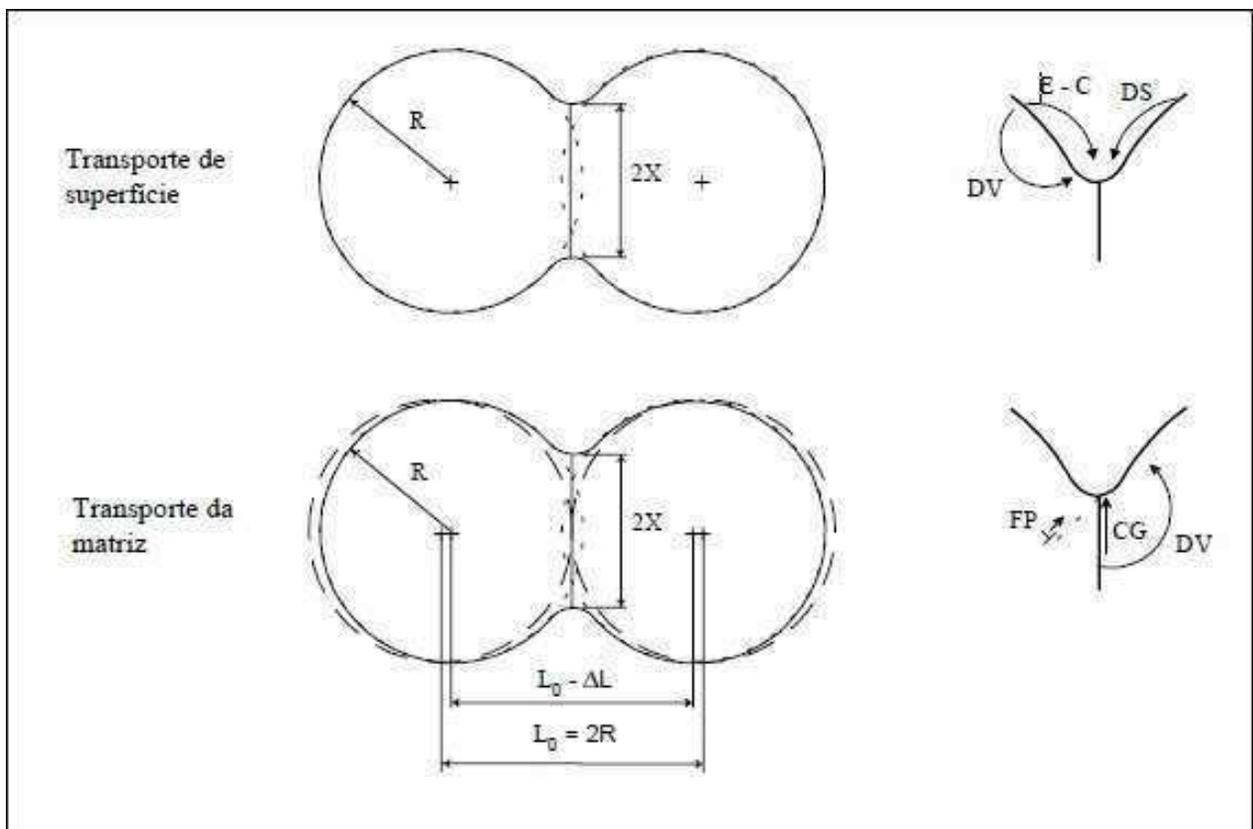
### 2.5.2 Mecanismos de Transporte Atômico

O fluxo atômico entre as partículas durante o aquecimento de partículas sólidas, pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: transportes pela superfície, e transportes pela matriz.

**Transporte pela superfície:** envolve o movimento atômico pelo deslocamento superficial de modo que não ocorre uma variação no espaço entre as massas envolvidas. Não ocorre densificação, o fluxo mássico se origina e termina sobre a superfície de cada partícula. O movimento atômico ocorre então por evaporação-condensação, difusão superficial ou difusão por volume (VIEIRA, 2012).

**Transporte pela matriz:** o crescimento do pescoço se faz por intermédio do movimento atômico pelo interior da partícula, que é depositado na região do pescoço. Os mecanismos de transporte pela matriz são: fluxo plástico (FP); difusão por contorno de grão (CG); difusão por volume (DV); e fluxo viscoso (FV) (VIEIRA, 2012).

Figura 10 - Mecanismos de transporte atômico por superfície e da matriz.



Fonte: Vieira (2012)

### 2.5.3 Ocorrência do Fluxo Viscoso em Vidros

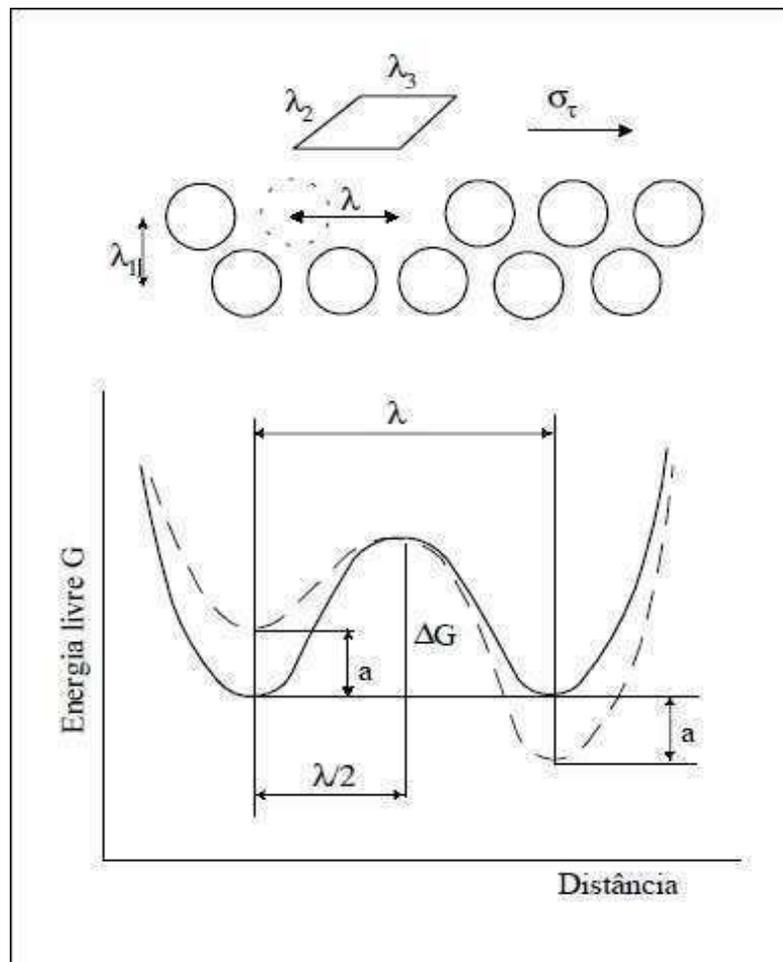
Fluxo viscoso é o mecanismo de movimentação dos átomos no processo de sinterização de materiais amorfos como o vidro, tal processo ocorre em dependência da temperatura na qual é submetido o material que se quer sinterizar.

Esse processo ocorre de maneira eficiente quando feito sob temperatura superior a temperatura de transição vítrea (REIS, 2012).

O fluxo viscoso nos vidros é baseado no processo de transição de maior energia para menor energia no sistema, isso em função do incremento energético que é fornecido durante a sinterização (VIEIRA, 2012).

A Figura 11 mostra a representação esquemática do fluxo viscoso por ativação térmica.

**Figura 11- Representação esquemática do fluxo viscoso por ativação térmica.**



Fonte: Vieira (2012)

Assim assumindo que  $\lambda_1$  é a distância que separa duas camadas moleculares, pode-se assumir que uma camada desliza em relação a uma outra pela ação de uma força ( $\tau_t$ ) aplicada por unidade de área (VIEIRA, 2012).

Então se  $\Delta_u$  é a diferença na velocidade entre essas duas camadas, por definição:

$$n = \tau_t \frac{\lambda_1}{\Delta_u} \quad (2.4)$$

Essa força resultante é resultado da junção de partículas sólidas na compactação, ou devido a força da gravidade que é como ocorre no processo de aquecimento do vidro (VIEIRA, 2012).

Pode se assumir então que os átomos da mesma camada passam de uma posição de equilíbrio para outra posição de equilíbrio, e são separados por uma distância  $\lambda \approx \lambda_3$  que segue na mesma direção do movimento (VIEIRA, 2012).

## 2.6 MEMBRANAS

Como objeto de estudo, as membranas são meios de criação de muitos eixos de desenvolvimento e inovação tecnológica, além de sua gama muito grande aplicação ainda existe um vasto campo pesquisa.

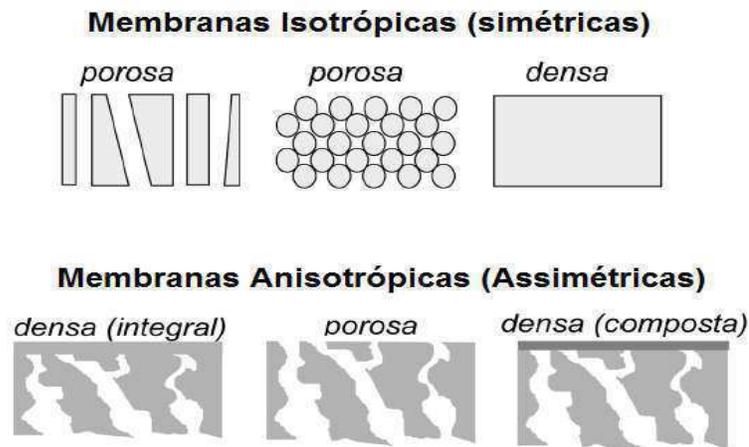
Membranas são estruturas capazes de selecionar compostos fazendo um transporte seletivo através de si, facilitando a passagem de alguns componentes e dificultando a passagem de outros. No caso das membranas biológicas, por exemplo, que além de impedir que contaminantes passem por elas e permitir a passagem de água, também são caracterizadas por sua especificidade e ao baixo consumo de energia durante o transporte de substâncias. Assim, com o intuito de imitar essas características, surgem as membranas sintéticas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006, p.83).

As membranas sintéticas são bem variadas quanto sua composição, características químicas e físicas. Existem membranas feitas de materiais inorgânicos que são antigas quanto a seu conhecimento e também tem uma vida útil longa, porém seu custo é elevado. Atualmente as membranas inorgânicas disputam mercado com as

membranas produzidas a partir de polímeros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006, p.12).

De acordo com a morfologia das membranas, elas podem ser classificadas em duas classes, as membranas porosas e as membranas densas. A diferença entre esses dois tipos de membrana é relacionada à superfície das mesmas, característica essa que pode ser observada na Figura 12.

**Figura 12 - Diferentes tipos de membranas sintéticas quanto a sua morfologia em uma representação esquemática.**



**Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006)**

As membranas porosas podem ser classificadas para um processo de acordo com o tamanho de partículas que elas podem impedir de passar por ela. Já as membranas densas classificam-se de acordo com a afinidade química entre o filtrado e o material de que é feita a membrana, essa seleciona o material retido quimicamente (KAUSHIK, 2008).

Além disso, as membranas podem ser diferenciadas quanto à homogeneidade das características morfológicas ao decorrer de toda sua espessura em isotrópicas (mesmas características) e anisotrópicas (diferentes características). As membranas anisotrópicas têm tamanho de poros mais finos na superfície do que no corpo. E ainda, as membranas anisotrópicas podem ser compostas ou integrais, sendo a primeira a qual tem a região da superfície com poros mais finos feita de material diferente do corpo

e a integral é a qual a superfície é feita do mesmo material (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

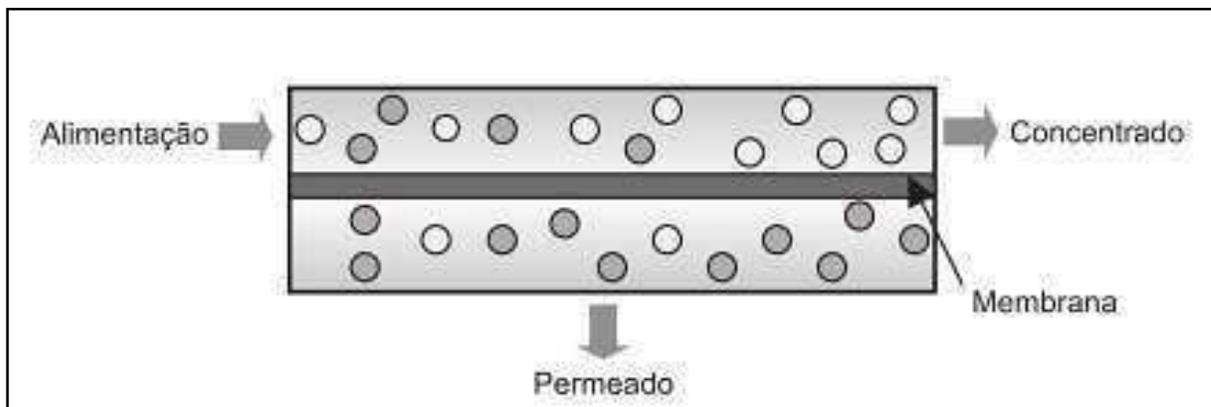
Independente do tipo de membrana, algumas características dos materiais de que elas são produzidas são importantes para que estas sejam eficientes. Características como resistência química, estabilidade mecânica, estabilidade térmica, alta permeabilidade, alta seletividade e operação estável. Por exemplo, considerando o esquema da Figura 13 que representa uma filtração por membrana com fluxo tangencial, dois fatores são importantes: o fluxo e a seletividade. O fluxo se trata da quantidade de mistura que permeia a membrana por unidade de tempo. A seletividade pode ser descrita através do coeficiente de rejeição  $R$  que é utilizada quando se trabalha com misturas de um solvente e um soluto. Esse parâmetro então se caracteriza pela quantidade de material retido pela membrana enquanto o solvente passa livremente. Assim, calcula-se o valor de  $R$  como:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (2.5)$$

em que,  $C_p$  é a concentração de permeado e  $C_a$  a concentração da corrente de alimentação (MELO, 2005, p.180; SCOTT, HUGHES, 1996, p.5).

Como título explicativo, denomina-se o material que é filtrado ou purificado como permeado.

**Figura 13- Esquema de uma separação por membrana do tipo com fluxo tangencial.**



Fonte: Melo (2005)

### 2.6.1 Classificação dos Processos de Separação por Membranas

A passagem de material pelas membranas pode ser de três tipos principais: transporte passivo, transporte ativo ou facilitado por um mediador. O transporte passivo acontece sem gasto de energia adicional e que acontece de forma “natural” impulsionado por uma diferença de concentração ou diferença de potencial eletroquímico entre as soluções separadas pela membrana em que o processo tende naturalmente estabilizar. Quando se deseja que o fluxo de um componente seja no sentido oposto que acontece no transporte passivo, deve haver algum gasto de energia para que este aconteça em “contra fluxo”, esse é o transporte ativo. E o transporte mediado é o qual tem um facilitador de passagem que é um componente integrado na estrutura da membrana (KAUSHIK, 2008,p.4).

Assim, os processos de separação industrial por membranas podem ser classificados dependendo da força motriz que possibilita sua utilização:

- Processos ativos que utilizam de pressão para que ocorra a passagem “contra fluxo” de um componente como a osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e separação de gases.
- Processos passivos feitos por gradiente de concentração como as diálises e extração por membranas.
- Processos passivos feitos através de potencial elétrico como as eletrodíálises.

Estes exemplos citados acima são os comercialmente mais importantes, porém existem os processos feitos por mediador e até mesmo por membranas líquidas que estão em fase de desenvolvimento (KAUSHIK, 2008).

Os tipos de separação por membranas citadas acima, que funcionam a partir de pressão como força motriz, também são do tipo porosas, e uma característica muito importante para essa classificação de membrana é o tamanho dos poros que irá determinar o tamanho de partículas retidas pela membrana (KAUSHIK, 2008. p.8).

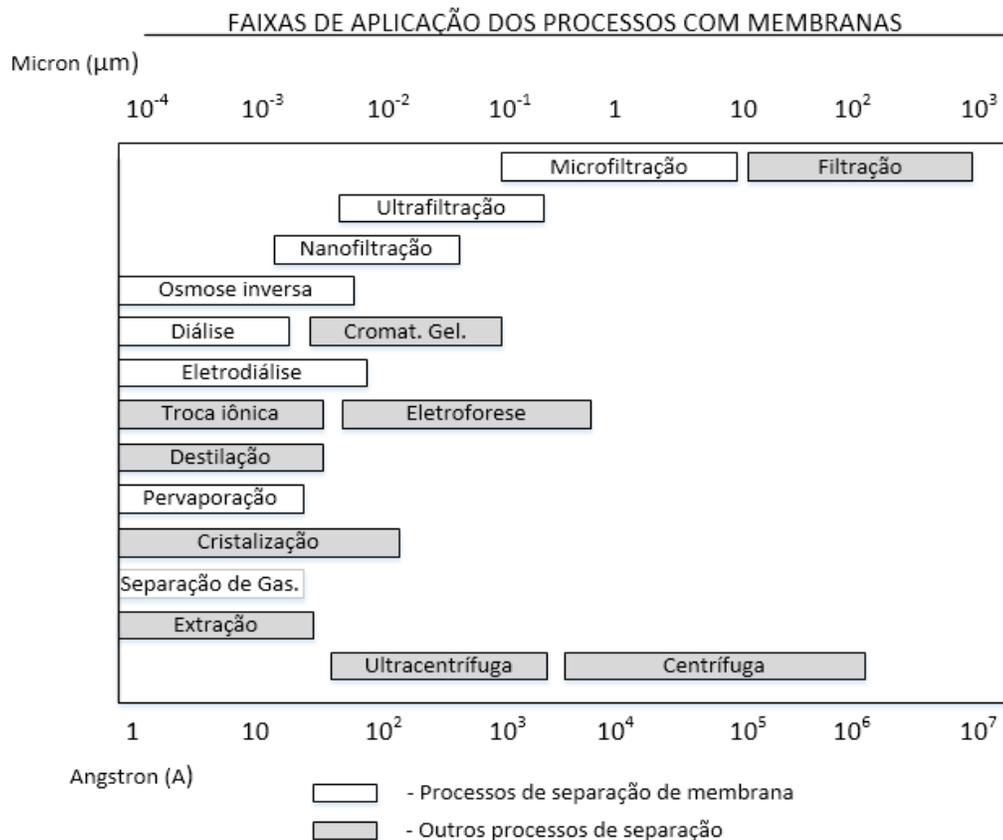
De forma esclarecedora e comparativa entre alguns tipos de separação, os diferentes tamanhos de partículas que cada um desses processos de separação por membrana é capaz de reter estão dispostos em uma tabela.

**Tabela 1 – Relação entre os tipos de filtração**

Processo	Osmose Reversa	Nanofiltração	Ultrafiltração	Microfiltração
Tamanho de particular retida (µm)	0,0001	0,0001-0,001	0,001-0,1	0,1-10

Fonte: Autoria Própria

Comparando os processos de filtração por membranas com os processos clássicos de separação pode-se perceber quais tecnologias de separação são mais próximas entre si (Figura 14). Mesmo que os processos clássicos tenham uma capacidade de purificação menor, processos que utilizam combinação destes métodos clássicos com processos por membranas tem se mostrado muito vantajosos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A Figura 14 demonstra as faixas de separação de partículas entre os processos de separação clássicos e mais atuais.

**Figura 14 - Comparativo de processos de separação.**

Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006)

A microfiltração é feita a partir de membranas porosas e tem como força motriz de funcionamento a diferença de pressão através da membrana. É um processo utilizado principalmente para separação de solutos em suspensão de águas e do ar. Outras aplicações podem ser também separação de células e colóides (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Além disso, a microfiltração é o processo de filtração mais próximo das filtrações clássicas e utiliza membranas porosas com poros entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ . As pressões aplicadas nesse processo não precisam ser muito elevadas dificilmente ultrapassando 3 bar (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

## 2.7 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

O desenvolvimento de membranas requer uma etapa muito importante, a caracterização. Isso se dá pelo fato de que cada sistema que se deseja fazer separação por membranas depende das características que a membrana possui. Assim, a caracterização indicará para que tipo de processo a membrana estudada melhor se encaixa.

No caso de membranas porosas, o tamanho dos poros e como estes se distribuem pela estrutura, determinará que tipo e tamanho de moléculas poderão ser retidas. “Via de regra, para este tipo de membrana, o material de que é feita a membrana não deve, em princípio, afetar sua capacidade seletiva” (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006, p 46 ). Agora quando se trata das membranas densas, como descrito no item 2.3, estas dependem diretamente das características físicas e químicas do material esta separa materiais quimicamente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Independente do tipo de membrana, densa ou porosa, testes dos mais variados devem ser feitos para observar como estas se comportam. O número de testes varia de acordo com a necessidade de cada processo.

### 2.7.1 Caracterização de Membranas Porosas

Para se caracterizar uma membrana porosa, existem 3 fatores a serem analisados: porosidade superficial, tamanho e distribuição dos poros. Um dos

problemas para enfrentados na caracterização é a determinação da forma e da geometria dos poros. Isso porque, estes são irregulares. Porém existem modelos que admitem que os poros sejam regulares e na forma de cilindros paralelos o que facilita alguns cálculos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Além da existência de poros, para que a membrana seja eficaz e funcione, estes poros devem ser passantes, ou seja, interligados. Assim, estes poros contribuem para que haja a passagem do permeado (fase que é purificada, da qual se deseja retirar substancias). E ainda, além dessas características a porosidade da superfície é outro parâmetro importante que depende diretamente do valor de fluxo permeado. A microfiltração, por exemplo, tem porosidade superficial de 5 a 50% (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Existem dois tipos principais de métodos para se observar a morfologia das membranas: os diretos e os indiretos. O método direto de observação mais utilizado é a microscopia eletrônica de varredura, porém sua utilização é limitada a certa faixa de poros que podem ser observáveis, poros muito pequenos não são possíveis de ser analisados. Os métodos indiretos estão relacionados com tamanho e densidade de poros. Os métodos diretos de análise de membranas são utilizados para análises qualitativas, e os métodos indiretos para análises quantitativas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Para se analisar membranas microporosas, os principais métodos, diretos e indiretos, são representados no Quadro 1.

**Quadro 1 – Quadro comparativo dos processos de caracterização de membranas**

<b>Método</b>	<b>Princípio</b>	<b>Tamanho de poros</b>	<b>Limitações</b>	<b>Vantagens</b>
Microscopia eletrônica	Observação	> 500 Å	Boa definição para poros > que 500 Å	DTP <b>(Distribuição Tamanho de poros)</b>
Porosimetria de mercúrio	Equilíbrio, Pressão e tensão superficial	7,5 µm a 20 Å	Pressões elevadas e anisotropia	Rapidez, DTP
Adsorção e dessorção de gás	Condensação capilar/tensão superficial	500 a 15 Å	Equilíbrio lento e anisotropia	Determina a DTP

Termoporometria	Abaixamento da temperatura de fusão	1500 a 15 Å	Interação Líquido/ polímero e anisotropia	Não há secagem e compressão
Permeabilidade	Escoamento de um fluido	ampla	Só valores médios podem ser obtidos	Equipamento simples e rapidez
Ponto de Bolha	Tensão Superficial		Poros > 1000 Å	Rapidez
Permeação gás-líquido	Desobstrução do poro quando pext. > $\sigma$ sup.	> 300 Å	Não é sensível para poros pequenos	Determina poro máximo e DTP
Perporometria	Condensação capilar/perm. de gases	300 a 20 Å	Interação penetrante / polímero	Determina DTP
Rejeição parcial de solutos	Relação entre retenção e tamanho de poros	ampla	Relação MM / tamanho e deformação molécula	Determina DTP

Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006)

A escolha dos métodos para serem utilizados para caracterização de uma membrana depende de cada processo.

### 2.7.2 Porosimetria

A análise de poros dentro do processo de produção de membranas trata-se de um processo importante, isto porque dita como a membrana se comportará em processos de separação relativo ao tamanho das partículas retidas.

Um método de observação dos poros contidos na estrutura das membranas é a partir de uma análise simples de porosidade como, por exemplo, o cálculo da porosidade aparente. Esta análise proporciona o percentual volumétrico de porosidade aberta na amostra segundo a expressão:

$$Pa = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100 \quad (2.6)$$

Onde,  $Pa$  é a porosidade aparente,  $Pu$  é o peso da amostra úmida medido depois que a amostra ficou certo tempo em repouso em um recipiente com água,  $Ps$  é

o peso da amostra seca e  $P_i$  é o peso da amostra quando imersa em água (RICHERSON,1992).

Outra definição importante é o diâmetro de Ferret. Esta definição indica o maior comprimento de uma partícula em uma direção fixa. Este diâmetro pode ser utilizado para calcular o tamanho médio da partícula. Para isto basta medir o maior e o menor diâmetro de Ferret e fazer uma média aritmética entre eles. (PAPINI, 2003).

**Figura 15 – Diâmetro de Ferret.  $F$  representa o diâmetro de Ferret.**



Fonte: Autoria própria

### 2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio óptico convencional utiliza de feixes de fótons para que o objeto analisado seja perceptível ao olho humano. O comprimento de onda dessa radiação permite um aumento de tamanho de até 2000 vezes. Para que exista um aumento ainda maior necessita-se que se aplique uma radiação com comprimento de onda menor. Assim, um equipamento que é capaz de fazer esse processo é o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Este equipamento aplica um feixe de elétrons no lugar dos fótons convencionais, aumentando a resolução quando comparado ao microscópio óptico chegando a um aumento de 300.000 vezes ou mais (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Quando as amostras não são condutoras, é feita uma metalização destas amostras antes da observação pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) para que as amostras possam se tornar condutoras e possibilitar a captação de dados. Isso acontece porque algumas amostras não emitem elétrons com quantidade expressiva, dificultando a leitura do microscópio, e com a metalização essa amostra torna-se uma

boa emissora de elétrons. Um metal muito utilizado para este processo é o ouro (Au) ou platina (Pt) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O MEV pode ser utilizado para caracterização de membranas, fibras, plásticos, filmes e compósitos. Assim, trata-se de um método a ser utilizado no presente trabalho. A principal limitação para utilização de MEV para observar membranas é o tamanho dos poros que podem ser observados. Poros pequenos com diâmetros menores que 0,01  $\mu\text{m}$  estão próximos ao limite possível de observação. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Mesmo existindo a limitação de tamanho de poros que podem ser observados, o MEV é possível de ser utilizado para uma boa caracterização de membranas para microfiltração. Isso porque os poros desse tipo de membrana são de tamanho observáveis por este tipo de microscópio.

No MEV também pode ser acoplado um acessório para análise da composição química qualitativa e semi-quantitativa de materiais a partir da emissão de raios-X característicos, o EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) (CUNHA. *et al*, 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DELINEAMENTO DA PESQUISA

Para o entendimento do seguinte trabalho e de seus objetivos, o delineamento de pesquisa se mostra de extrema importância para que assim haja uma melhor visão do trabalho a ser apresentado. A classificação foi feita segundo a natureza, a abordagem, o propósito do assunto, e dos procedimentos feitos para que se alcançasse os resultados obtidos.

Sendo assim, a natureza da pesquisa é então classificada como uma pesquisa aplicada, segundo KUARK *et al.* (2010) pesquisa aplicada é aquela que objetiva gerar conhecimentos para aplicação prática, dirigida à solução de problemas específicos que envolvem verdades e interesses locais.

A abordagem do problema é vista como pesquisa quantitativa, que segue a ideia de que a pesquisa pode ser quantificável, que pode ser traduzida em números, opiniões e informações para se classificar e analisar o resultado. ( KUARK *et al.*).

Do ponto de vista dos objetivos, a pesquisa é exploratória segundo GIL (2008) pesquisas exploratórias possuem como finalidade principal esclarecer, desenvolver e modificar conceitos e ideias, com base na formulação de problemas precisos ou hipóteses que podem ser pesquisáveis para estudos futuros.

Levando em consideração os procedimentos técnicos, a pesquisa se enquadra em pesquisa experimental, como a maioria das pesquisas científicas, segundo GIL (2002), pesquisa experimental consiste em determinar um objeto de estudo, selecionando as variáveis que de certa forma poderiam influenciar os resultados, definir as formas de controle e observação dos efeitos que essas variáveis produzem no objeto de estudo.

#### 3.2 LOCAL DA PESQUISA

Os experimentos propostos foram realizados no Laboratório de Conformação Mecânica, no Laboratório de Ensaios de Materiais e no Laboratório de Metalografia. Todos estes laboratórios disponíveis na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Ponta Grossa do Departamento de Engenharia Mecânica.

### 3.3 MÉTODOS

#### 3.3.1 Produção do Pó de Vidro

A matéria prima utilizada na produção do pó de vidro foram garrafas de vidro transparentes do tipo sodo-cálcico, os quais são o tipo mais comum de vidro e de mais fácil acesso, tendo sua composição básica de acordo com a Associação Técnica Brasileira das Industrias Automáticas de Vidro (ABIVIDRO) composta de aproximadamente 60% - 74% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), 12% - 18% de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e 5% - 12% de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), podendo também conter pequenas quantidades de outros componentes como, óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), potássio (P) e alumínio (Al).

As garrafas de vidro foram lavadas, secas, e então fragmentadas manualmente até um tamanho de partículas suficiente para que sejam processadas no moinho de bolas. Após isso, essas partículas foram transferidas para um moinho de bolas Servitech modelo CT 240/A (Figura 16) para fazer uma moagem à partículas ainda menores. As bolas utilizadas para esta moagem são compostas de alumina.

**Figura 16 - Moinho de bolas**



**Fonte: Aatoria própria**

Para o melhor aproveitamento do moinho, este trabalhou com um volume de carga de 35%, o qual foi dividido em 20% de bolas de alumina, e 30% de volume em amostra, com uma rotação de 36 rpm. Foi feito também um acompanhamento a cada 2 horas para amostragem do pó.

### 3.3.2 Peneiramento

A distribuição de tamanhos foi feita através de uma mesa vibratória Servitech modelo Vibrotech CT-025, como mostrado na Figura 17, em que foram acopladas peneiras com diferentes aberturas. Esta mesa vibratória esta disponível no laboratório de ensaios de materiais da UTFPR- Câmpus Ponta Grossa. A partir desse equipamento o pó de vidro moído no moinho de bolas foi peneirado e assim selecionando o tamanho de partículas desejado.

Para isto, foram utilizadas peneiras com Mesh de 32, 80, 170, 200 e 270. Após o peneiramento, foram escolhidas duas faixas de retenção das partículas para as análises: a primeira com partículas entre 0,180 e 0,090 (retidas na peneira de 170 Mesh) e a segunda com partículas entre 0,090 e 0,075mm (retidas na peneira de 200 Mesh). Estas duas faixas foram escolhidas para se observar o quanto o grau de homogeneização de tamanho das partículas influencia no processamento das membranas.

**Figura 17 - Mesa Vibratória**



**Fonte: Aatoria própria**

### 3.3.3 Adição de Sal

Nesta etapa foi adicionada ao pó de vidro uma fase não sinterizável como agente formador de poros. A fase não sinterizável foi o cloreto de sódio (NaCl) adicionado a uma proporção de 20% relativo ao pó de vidro. O tamanho das partículas de NaCl foi

com uma distribuição menor que  $75\mu\text{m}$  de diâmetro. Depois de adicionado o sal, uma homogeneização manual em um recipiente é feita para encaminhar à próxima etapa.

### 3.3.4 Compactação

Sendo feito o peneiramento e adicionado o cloreto de sódio (NaCl) ao pó de vidro, foram compactadas as amostras em uma prensa hidráulica manual Servitech modelo CT 320 (Figura 18), localizada no laboratório de ensaios de materiais do curso de engenharia mecânica da UTFPR – Câmpus Ponta Grossa.

**Figura 18- Prensa hidráulica**



**Fonte: Autora própria**

Este processo é o responsável pela espessura da membrana dependendo da pressão aplicada sobre a quantidade de pó a ser prensada. A compactação então foi feita numa matriz com uma área de compactação de  $317\text{ mm}^2$  com uma porção de aproximadamente 1,5g da mistura do pó de vidro e NaCl, em um massa aplicada para compactação variada em 3,5, 4 e 4,5 ton.

Para se calcular a pressão de compactação, utilizou-se a seguinte relação:

$$P = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Onde,  $P$  é a pressão,  $F$  é a força e  $A$  é a área. Assim as pressões de compactação aproximadas, referentes às massas de 3,5, 4, e 4,5 ton, são respectivamente: 108 MPa, 123 MPa e 139 MPa.

Depois de serem prensadas as amostras foram pesadas em uma balança analítica Shimadzu modelo AW220 e também analisou-se as características morfológicas das mesmas.

### 3.3.5 Sinterização do Pó

Sendo feita a compactação das amostras do pó vidro e NaCl estas foram levadas para o forno tipo mufla Jung modelo 0612 representado pela Figura 19. As amostras então foram aquecidas até a temperatura de sinterização do vidro, entre 700 e 750 °C, à uma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantendo-as por aproximadamente 1h nesta temperatura. Após sinterizadas, as amostras foram resfriadas no próprio forno até à temperatura ambiente e então foram levadas para pesagem e também para uma análise morfológica.

Figura 19 - Forno tipo mufla



Fonte: Autoria própria

### 3.3.6 Remoção do Sal

Com as amostras sinterizadas e resfriadas, estas foram fervidas em um volume de água de 250 ml cada amostra em recipientes separados durante um período de 4h. Esse período de tempo foi dividido em duas parcelas de 2h, sendo necessária a completa secagem das amostras entre estas duas fervuras. Este procedimento tem como intuito a remoção do sal presente nas amostras sinterizadas formando poros. A eficiência da remoção do sal também foi quantificada pela seguinte relação:

$$\varepsilon = \frac{tr}{t} \times 100 \quad (3.2)$$

Em que,

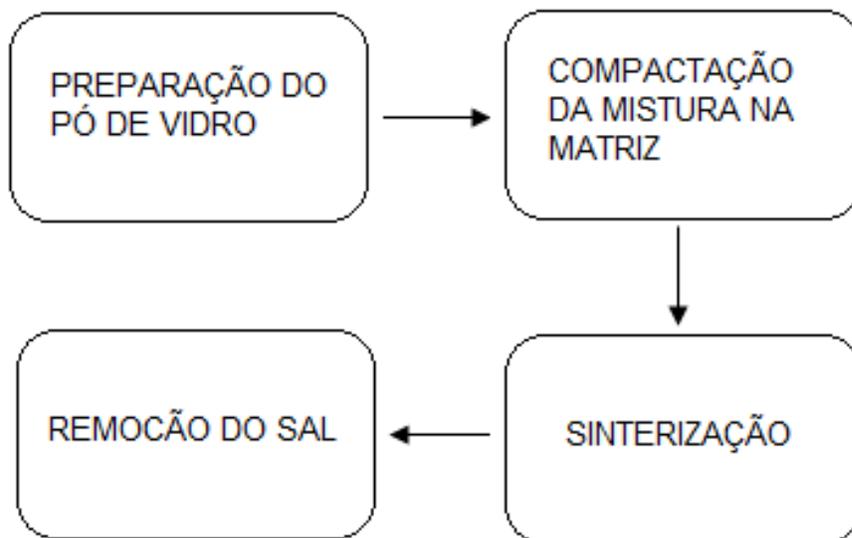
$tr$  = taxa média de massa removida depois da fervura.

$t$  = taxa de massa de sal adicionada relativo à massa de pó de vidro.

### 3.3.7 Resumo dos processos

A sequência básica do processamento pode ser compreendida segundo o esquema apresentado na figura abaixo:

**Figura 20 - Etapas do processamento pela técnica de preenchimento em esquema**



Fonte: Autoria própria

### 3.3.8 Caracterização das Membranas

#### 3.3.8.1 Microscopia ótica e Microscopia eletrônica de varredura

Inicialmente, as amostras foram levadas para uma observação em microscópio Olympus BX 61 para uma análise primária. Foram analisadas tanto a superfície das membranas quanto seu interior, sendo assim necessário fazer um corte transversal em algumas amostras. Para fazer a análise deste corte, as amostras foram primeiramente fraturadas e de lixadas nas regiões fraturadas. Ambas as metades das amostras foram aproveitadas, em que uma metade de amostra de cada pressão de compactação foi levada a remoção de Cloreto de Sódio (NaCl) e as metades restantes foram mantidas com o sal.

Feita a análise primária, a morfologia da secção transversal das membranas foi avaliada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN VEGA3 do Laboratório de Preparação Metalográfica da UTFPR – Câmpus Ponta Grossa. As amostras foram colocadas em um suporte padrão e também foram metalizadas com ouro à uma corrente entre 15 e 20 mA durante 90 segundos para que o microscópio eletrônico de varredura pudesse fazer a varredura.

**Figura 21 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**



**Fonte: Aatoria própria**

### 3.3.8.2 Análise da composição das amostras

Utilizando o MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) também foram feitas análises de composição das amostras pelo sistema EDS. Nesta análise, uma varredura dos componentes proporcionou um levantamento de quais elementos se encontravam nas amostras e quais as suas proporções.

### 3.3.8.3 Análise da porosidade aparente e absorção de água.

As amostras, depois de sinterizadas e sem a presença de sal em sua estrutura, foram levadas para determinação dos seguintes dados: massa úmida, massa seca e massa imersa. A determinação da massa úmida foi feita deixando a amostra em imersão por 24h para inundar os poros sendo posteriormente seca superficialmente com pano úmido e finalmente medida. A massa imersa foi determinada medindo-se a massa da amostra quando imersamente suspensa em água.

Com estes dados de massa obtidos, foi possível analisar quantitativamente dois parâmetros: a porosidade aparente e a absorção de água.

A porosidade aparente é definida pela equação (2.7),

$$Pa = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100$$

em que,  $Pa$  é a porosidade aparente,  $Pu$  é o peso úmido,  $Ps$  é o peso seco e  $Pi$  é o peso imerso. Como medimos valores de massa, manipulamos a equação (2.6) da seguinte forma.

$$Pa = \frac{mu \times g - ms \times g}{mu \times g - mi \times g} \times 100$$

O que nos leva a,

$$Pa = \frac{mu - ms}{mu - mi} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$mu$  = massa úmida (g);

$g$  = gravidade ( $m/s^2$ );

$ms$  = massa seca (g);

$mi$  = massa imersa (g).

Assim, é possível calcular a porosidade aparente com os valores de massa obtidos.

A absorção de água definida como o ganho percentual de massa adquirido pela amostra quando absorve o máximo de água, foi calculada pela seguinte relação utilizando os mesmos dados de massa:

$$AA = \frac{mu - ms}{ms} \times 100 \quad (3.4)$$

#### 3.3.8.4 Análise porosimétrica de superfície

Com as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) de amostras depois da remoção do sal e utilizando o *software* IMAGE J, foram analisadas a distribuição e morfologia dos poros utilizando da definição de diâmetro de Feret.

Como se trata de imagens para análise, diz-se que a verificação porosimétrica das características é de superfície.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 PROCESSAMENTO DO PÓ DE VIDRO

A distribuição de tamanhos das partículas de vidro peneiradas após o processo de moagem é mostrada na Tabela 2:

**Tabela 2 - Distribuição do tamanho das partículas do pó de vidro**

<b>Mesh</b>	<b>Peso do pó (g)</b>	<b>%</b>
<b>32</b>	320,71	27,53
<b>80</b>	373,31	32,05
<b>170</b>	276,00	23,70
<b>200</b>	166,43	14,29
<b>270</b>	24,03	2,06
<b>Fundo</b>	4,24	0,36
<b>Total</b>	<b>1164,72</b>	

% = porcentagem de amostra retida em cada peneira relativo ao total peneirado.

A quantidade de peneiras e o tamanho de abertura tiveram os seguintes critérios de escolha: uma boa distribuição de partículas, remoção das partículas muito grossas e remoção das partículas muito finas.

### 4.2 DESCRIÇÃO DOS CASOS I E II

Como já descrito na metodologia, escolheu-se duas faixas de retenção das partículas de pó de vidro. Porém, com intuito de melhor organizar os resultados, nomeamos estas duas faixas em dois Casos: o Caso I em que as partículas utilizadas para produção das membranas foram retidas na peneira com 170 Mesh, (proporcionando tamanhos de partículas entre 0,180 e 0,090 mm), e o Caso II em que as partículas utilizadas foram retidas na peneira com 200 Mesh (proporcionando partículas entre 0,090 e 0,075 mm).

O Caso I foi utilizado como parâmetro para o processamento das membranas para o Caso II.

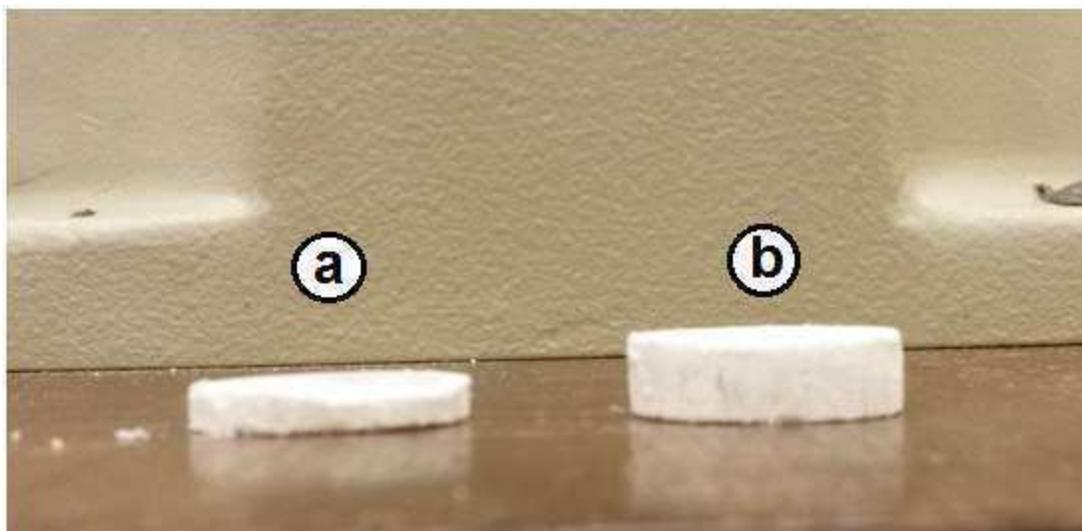
Os resultados estão dispostos para cada caso separadamente.

### 4.3 TESTE DE PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO

Antes do processamento das membranas, para ambos os casos, 1,5g de partida, da mistura de pó vidro com NaCl, foi selecionada a partir de um teste no qual se utilizou uma das pressões de compactação, mencionadas no item 3.3.4, para compactar uma mistura-teste de pó de vidro com 20% de NaCl. Verificou-se, então, a quantidade em massa dessa mistura necessária para se obter uma espessura padrão assumida entre 2,5 e 3 mm utilizando uma pressão de compactação de 108 MPa na matriz de compactação. Num primeiro momento utilizou-se 6g da mistura obtendo-se uma espessura superior ao esperado, e então foi utilizado 1,5g da mistura obtendo-se uma espessura próximo a 3 mm.

Com o teste concluído, tomou-se como padrão a quantidade de 1,5g da mistura de pó vidro com NaCl para produção das membranas em todas as pressões de compactação.

**Figura 22 – Teste de compactação: (a) amostra produzida com 1,5 g de mistura; (b) amostra produzida com 6g de mistura.**



Fonte: Aatoria própria

### 4.4 PRODUÇÃO DE MEMBRANA PARA O CASO I.

#### 4.4.1 Preparação do Pó de Vidro para Prensagem

Utilizando-se das partículas retidas na peneira de 170 Mesh, foi adicionado NaCl com partículas menores que 75 $\mu$ m à uma quantidade de 20% em massa.

O tamanho de partícula para o NaCl de no máximo 75 $\mu$ m foi selecionado devido as condições climáticas que mantinham o ar muito úmido aglomerando as partículas muito pequenas do sal em blocos muito grades, impossibilitando o peneiramento mais fino.

Feita a adição do sal ao pó de vidro, a mistura foi homogeneizada manualmente em um recipiente.

#### 4.4.2 Compactação da mistura de pó de vidro e NaCl para o Caso I.

Compactaram-se um total de 5 amostras da mistura sólida por pressão de compactação. Estas amostras à verde (amostras antes do processo de sinterização) foram analisadas quanto à massa, espessura, volume e densidade.

Os dados das amostras à verde para o Caso I estão expressos na Tabela 3:

**Tabela 3 - Dados das amostras à verde para o Caso I**

<b>Pressão de compactação (MPa)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Volume (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	
<b>108</b>	1,40	2,72	863,08	1,62	
	1,29	2,50	793,27	1,63	
	1,30	2,56	812,31	1,60	
	1,41	2,80	888,46	1,58	
	1,45	2,86	907,50	1,59	
	<b>1,37</b>	<b>2,69</b>	<b>852,93</b>	<b>1,61</b>	<b>Média</b>
<b>123</b>	1,40	2,70	856,73	1,63	
	1,44	2,80	888,46	1,62	
	1,34	2,70	856,73	1,56	
	1,36	2,66	844,04	1,61	
	1,48	2,90	920,20	1,61	
	<b>1,40</b>	<b>2,75</b>	<b>873,23</b>	<b>1,61</b>	<b>Média</b>
<b>139</b>	1,31	2,46	780,58	1,68	
	1,42	2,72	863,08	1,64	
	1,38	2,60	825,00	1,67	
	1,38	2,66	844,04	1,63	
	1,41	2,78	882,12	1,60	
	<b>1,38</b>	<b>2,64</b>	<b>838,96</b>	<b>1,64</b>	<b>Média</b>

Com os dados da Tabela 3, pode-se observar que não houve muita variação entre as espessuras das amostras à verde relativas às suas pressões de compactação. Também nota-se que as massas estão abaixo do padrão definido no teste de compactação (item 4.3), isso é explicado pelo fato de que durante a prensagem e o manuseio das amostras à verde, certa quantidade de massa foi perdida. No entanto todas as amostras ficaram dentro da espessura assumida como padrão.

As outras categorias de dados analisadas (volume e densidade), também não tiveram grandes variações. Variações estas decorrentes dos valores da espessura e massa.

Também pôde-se observar que as amostras feitas com compactação de 123 e 139 MPa de pressão, apresentaram delaminação do pó compactado. Este efeito ocorreu com maior frequência nas compactações com pressão de 139 MPa. As membranas produzidas com 108 MPa não apresentaram este efeito. Assim, temos que quanto maior a pressão de compactação maior é o número de casos com delaminação. As amostras que apresentaram casos extremos de delaminação foram descartadas. Um exemplo de uma amostra descartada é indicada na Figura 23.

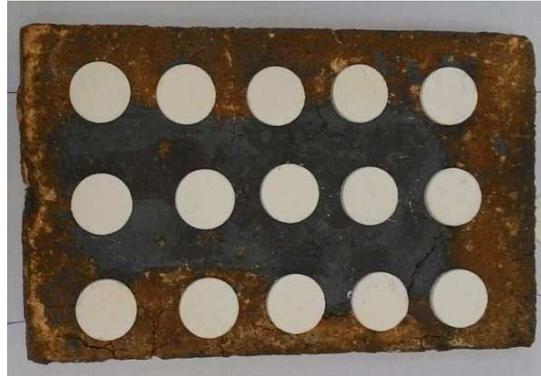
**Figura 23 – Amostra descartada devido à delaminação extrema.**



**Fonte: Autoria própria**

Antes de serem levadas ao forno, as amostras não descartadas foram distribuídas em um tijolo refratário como mostra a Figura 24.

**Figura 24 – Amostras à verde produzidas para o Caso I.**

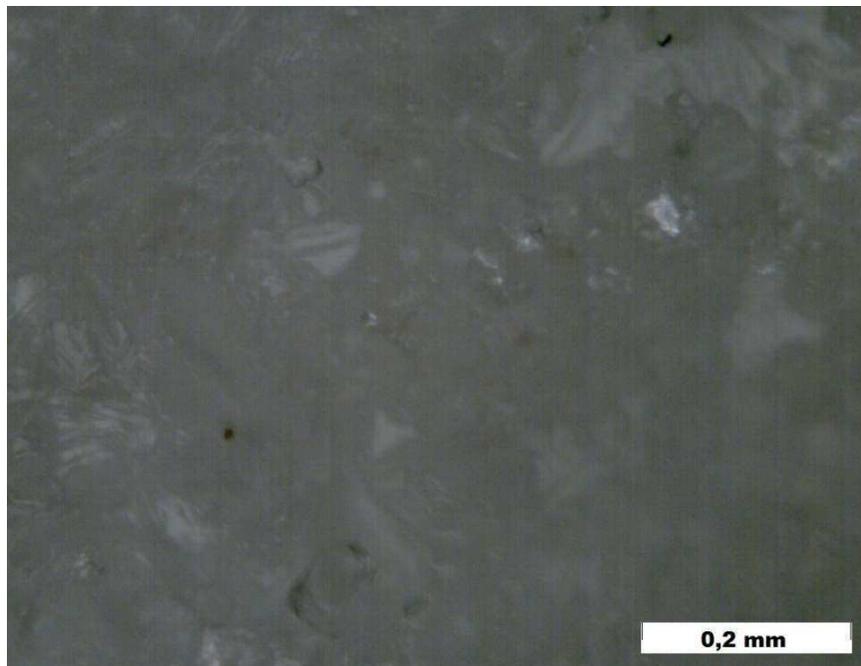


Fonte: Aatoria própria

#### 4.4.3 Sinterização das Membranas do Caso I.

Após serem sinterizadas a uma temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$ , as amostras apresentaram um espelhamento em suas superfícies aparentando vitrificação em suas estruturas que pode ser observada na Figura 25.

**Figura 25 – Imagem do microscópio óptico para a membrana produzida com 180 MPa de pressão de compactação: Vitrificação da estrutura superficial da membrana.**



Fonte: Aatoria própria

Esta vitrificação pode ter ocorrido devido ao mau funcionamento forno, fazendo com que a taxa de aquecimento fosse menor que a descrita na metodologia, levando a um tempo de aquecimento muito elevado.

#### 4.4.4 Remoção do NaCl das Membranas do Caso I

A remoção do sal foi feita com a fervura das amostras primeiramente durante metade do período proposto na metodologia, um período de 2h. Observou-se que, após o repouso, as amostras apresentaram cristais de NaCl em sua superfície. Isto indica que ainda havia sal em sua estrutura assim sendo necessárias as outras 2h de fervura. Tendo às 4h de fervura, foram feitas as mesmas análises realizadas com as amostras à verde.

Os dados das análises após a fervura estão dispostos na Tabela 4:

**Tabela 4 - Amostras sinterizadas para o Caso I com tempo de fervura de 4h.**

<b>Pressão de compactação (MPa)</b>	<b>massa (g)</b>	<b>espessura (mm)</b>	<b>Volume (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	
<b>108</b>	1,18	2,50	793,27	1,48	
	1,14	2,70	856,73	1,34	
	1,22	2,48	786,93	1,55	
	1,07	2,70	856,73	1,25	
	1,11	2,30	729,81	1,52	
	<b>1,14</b>	<b>2,54</b>	<b>804,69</b>	<b>1,43</b>	<b>Média</b>
<b>123</b>	1,28	2,60	825,00	1,55	
	1,09	2,56	812,31	1,34	
	1,21	2,90	920,20	1,32	
	1,15	2,70	856,73	1,35	
	1,10	2,48	786,93	1,40	
	<b>1,17</b>	<b>2,65</b>	<b>840,23</b>	<b>1,39</b>	<b>Média</b>
<b>139</b>	1,36	2,56	812,31	1,68	
	1,07	2,46	780,58	1,36	
	1,12	2,62	831,35	1,35	
	1,13	2,56	812,31	1,39	
	1,16	2,50	793,27	1,46	
	<b>1,17</b>	<b>2,54</b>	<b>805,96</b>	<b>1,45</b>	<b>Média</b>

Fonte: Autoria própria

Sabendo que as amostras não estão dispostas na mesma ordem que na Tabela 3, observa-se (comparando-se estas duas tabelas) que, em média, houve uma pequena variação na espessura antes e de dos processos de sinterização e remoção do sal. Esta ligeira variação de espessura pode ter ocorrido por uma pequena deformação superficial durante o processo de sinterização.

Também analisando as Tabelas 3 e 4, foi possível notar que houve uma redução, em média, da massa das amostras. Indicando que houve uma eliminação de certa quantidade de massa durante o processo de fervura. Não há uma certeza se a massa removida foi apenas NaCl uma vez que também ocorreu grandes desprendimentos de massa que podem ter carregado juntamente quantidades da estrutura de vidro. Estes desprendimentos de porções de massa, visíveis á olho nu (Figura 26), podem ter sido causados por uma mistura mal realizada e pela distribuição das partículas de vidro, no Caso I, ser em uma faixa muito grande (entre 0,180mm e 0,90mm).

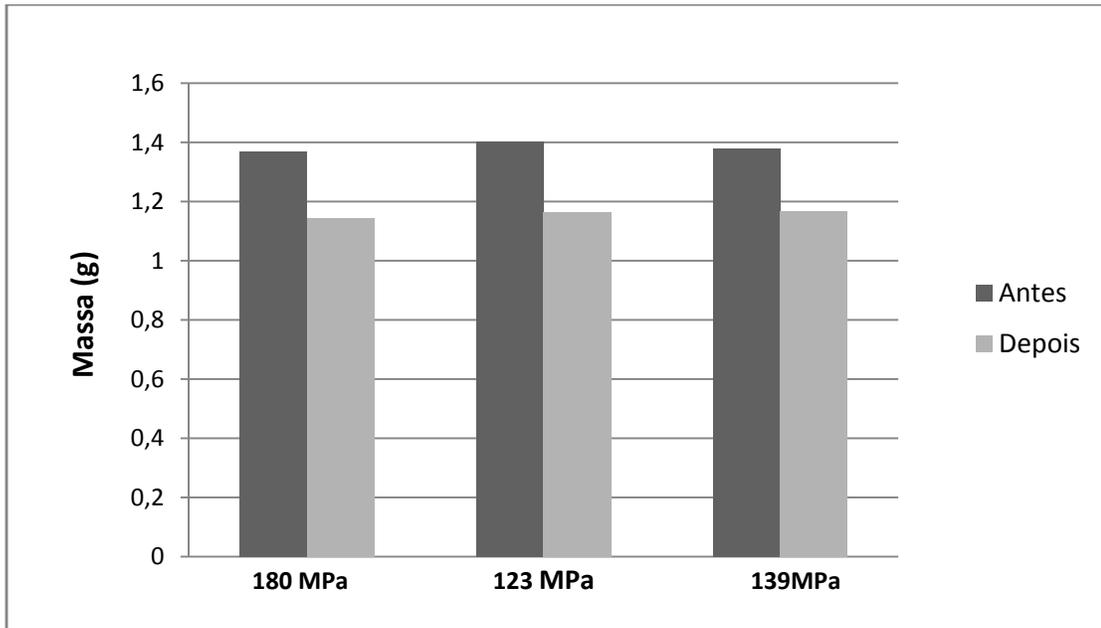
**Figura 26 – Amostra com desprendimento de massa.**



**Fonte: Aatoria própria**

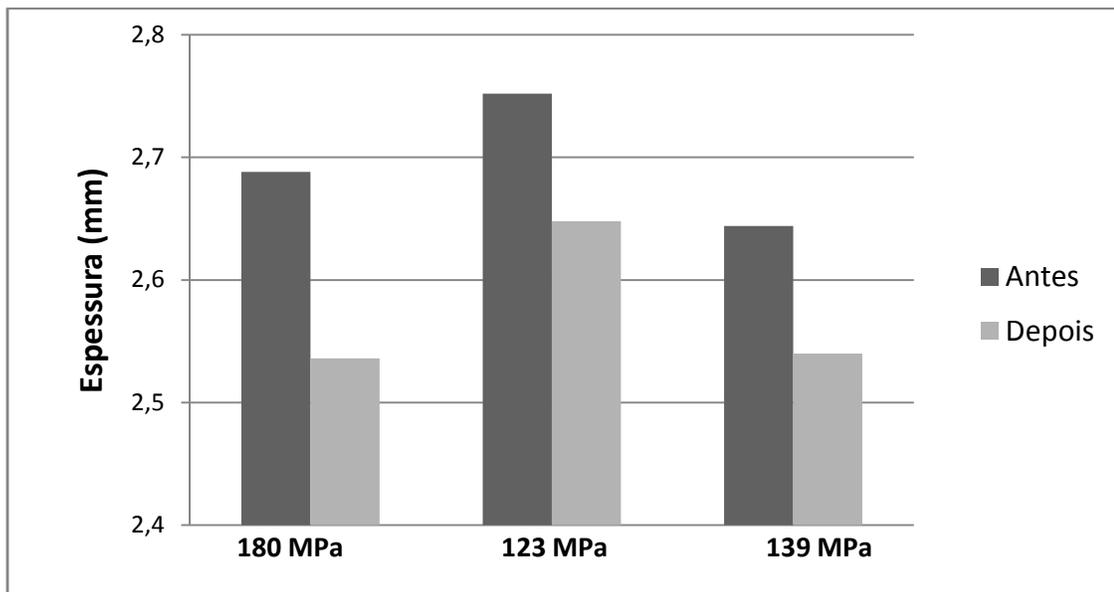
Para um melhor entendimento dessas características discutidas neste tópico, gráficos foram elaborados (utilizando as médias dos valores obtidos nas Tabelas 3 e 4) com intuito comparativo entre as amostras antes e depois dos processos de sinterização e remoção de NaCl.

**Gráfico 1 – Gráfico comparativo entre as massas das amostras antes e depois dos processos de sinterização e remoção do Cloreto de Sódio (NaCl) para o Caso I.**



Fonte: Autoria própria

**Gráfico 2 – Comparação entre as espessuras das amostras antes e depois dos processos de sinterização e remoção do Cloreto de Sódio (NaCl) para o Caso I.**

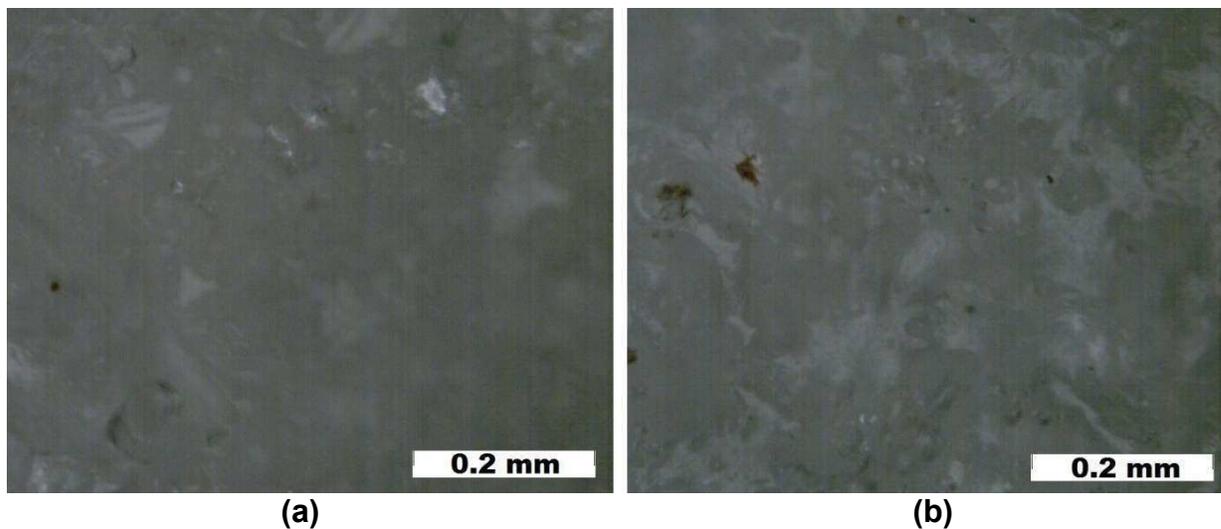


Fonte: Autoria própria

#### 4.4.5 Análise Microscópica para o Caso I.

Utilizando o microscópio ótico (MO) em uma análise superficial com ampliação de 125 vezes das amostras sinterizadas (Figura 27), pôde-se notar que a vitrificação, mencionada no tópico 4.4.3, impediu a observação dos poros. Esta vitrificação resultou em uma diferença pouco expressiva entre as imagens antes e depois da remoção do cloreto de sódio (NaCl).

**Figura 27 – Micrografias de microscópio ótico para a membrana sinterizada produzida com 180 MPa de pressão de compactação: (a) antes de retirar o sal; (b) depois retirar o sal.**



Fonte: Autoria própria

Como não foi possível observar poros no microscópio ótico, as amostras não foram encaminhadas para tratamentos posteriores como análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## 4.5 PRODUÇÃO DE MEMBRANA PARA O CASO II

### 4.5.1 Preparação do Pó de Vidro para Prensagem

Tendo em vista os resultados obtidos no Caso I, o processo de fabricação das membranas no Caso II foi realizado de maneira a minimizar os problemas deste processamento. Assim, análises mais aprofundadas foram feitas no Caso II.

Como dito anteriormente, o Caso II foi feito com pó de vidro retido na peneira de 200 Mesh. Com esta distribuição de partículas adicionou-se NaCl moído com partículas de tamanho menores que 75  $\mu\text{m}$  em uma proporção de 20%. A mistura foi

homogeneizada manualmente utilizando-se de bolas de alumina dentro do recipiente para uma melhor eficácia no processo de mistura.

#### 4.5.2 Compactação da mistura de pó de vidro e NaCl para o Caso II.

Foram compactadas 5 amostras para cada pressão de compactação (108MPa, 123MPa e 139MPa). Os dados referentes às amostras à verde para o Caso II estão dispostos na Tabela 5:

**Tabela 5 - Dados das amostras à verde para o Caso II.**

<b>Pressão de Compactação (MPa)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Volume (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	
<b>108</b>	1,44	2,90	920,20	1,56	
	1,44	3,00	951,93	1,51	
	1,54	3,10	983,66	1,57	
	1,40	2,90	920,20	1,52	
	1,52	3,10	983,66	1,55	
	<b>1,47</b>	<b>3,00</b>	<b>951,93</b>	<b>1,54</b>	<b>Média</b>
<b>123</b>	1,40	2,78	882,12	1,59	
	1,50	3,14	996,35	1,50	
	1,41	2,86	907,50	1,55	
	1,43	3,00	951,93	1,50	
	1,43	2,90	920,20	1,55	
	<b>1,43</b>	<b>2,94</b>	<b>931,62</b>	<b>1,54</b>	<b>Média</b>
<b>139</b>	1,47	2,96	939,23	1,57	
	1,51	3,06	970,96	1,56	
	1,43	2,80	888,46	1,61	
	1,40	2,96	939,23	1,50	
	1,55	3,14	996,35	1,56	
	<b>1,47</b>	<b>2,98</b>	<b>946,84</b>	<b>1,56</b>	<b>Média</b>

**Fonte: Autoria própria**

É possível verificar que os dados obtidos para as amostras à verde do Caso II também obtiveram pequenas variações independentemente das pressões de compactação.

Casos de delaminação também ocorreram na compactação dessas amostras, e assim como no Caso I, amostras com delaminação em excesso foram descartadas, visto que não é possível sua posterior utilização.

#### 4.5.3 Sinterização das Membranas do Caso II.

O forno foi regulado e a temperatura de sinterização de 700°C foi mantida corretamente durante o período previsto de 1h e a taxa de aquecimento em 10° C/min. Logo após a sinterização as amostras foram identificadas individualmente e analisadas gerando os seguintes dados:

**Tabela 6- Dados das amostras sinterizadas para o Caso II.**

<b>Pressão de Compactação (MPa)</b>	<b>Identificação</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Volume (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>108</b>	1	1,38	2,52	799,62	1,72
	2	1,40	2,56	812,31	1,72
	3	1,52	2,82	894,81	1,69
	4	1,42	2,62	831,35	1,70
	5	1,49	2,76	875,77	1,71
	<b>Média</b>	<b>1,44</b>	<b>2,66</b>	<b>842,77</b>	<b>1,71</b>
<b>123</b>	1	1,41	2,52	799,62	1,76
	2	1,38	2,42	767,89	1,80
	3	1,39	2,56	812,31	1,71
	4	1,47	2,72	863,08	1,71
	5	1,41	2,66	844,04	1,67
	<b>Média</b>	<b>1,41</b>	<b>2,58</b>	<b>817,39</b>	<b>1,73</b>
<b>139</b>	1	1,49	2,72	863,08	1,72
	2	1,53	2,86	907,50	1,68
	3	1,45	2,60	825,00	1,75
	4	1,40	2,56	812,31	1,73
	5	1,45	2,70	856,73	1,69
	<b>Média</b>	<b>1,46</b>	<b>2,69</b>	<b>852,93</b>	<b>1,72</b>

Fonte: Autoria própria

Como no Caso I, as amostras após o processo de sinterização apresentaram uma redução de massa e espessura. Porém neste caso a perda de massa foi menor, sem um motivo aparente. Tendo os dados após a sinterização, uma amostra de cada pressão de compactação foi separada para análise da secção transversal.

#### 4.5.4 Remoção do NaCl das Membranas do Caso II.

Após a fervuras das 4 amostras restantes, uma análise de massa foi realizada para se identificar a quantidade de massa removida neste processo. Assim, as medidas das massas das amostras estão dispostas na seguinte tabela:

Tabela 7 - Dados comparativos antes e depois do processo de fervura para o Caso II

Pressão de compactação (MPa)	Identificação	Massa antes da fervura (g)	Massa depois da fervura (g)	Diferença das massas	Porcentagem de massa removida (%)
108	1	1,38	1,12	0,26	18,55
	2	1,40	1,14	0,26	18,44
	3	1,52	1,24	0,28	18,15
	4	1,42	1,15	0,27	18,73
	<b>Média</b>	<b>1,43</b>	<b>1,16</b>	<b>0,26</b>	<b>18,46</b>
123	1	1,41	1,14	0,26	18,72
	2	1,38	1,12	0,26	18,89
	3	1,39	1,12	0,26	18,98
	4	1,47	1,19	0,28	19,27
	<b>Média</b>	<b>1,41</b>	<b>1,14</b>	<b>0,27</b>	<b>18,97</b>
139	1	1,49	1,21	0,28	18,68
	2	1,53	1,24	0,29	18,90
	3	1,45	1,18	0,27	18,45
	4	1,40	1,14	0,26	18,80
	<b>Média</b>	<b>1,47</b>	<b>1,19</b>	<b>0,27</b>	<b>18,71</b>

Fonte: Autoria própria

Utilizando os dados referentes às porcentagens de massa removida e considerando que todas as amostras continham exatamente 20% de cloreto de sódio em suas estruturas, foi calculada a eficiência deste processo de eliminação com período de fervura de 4h. Para isso, utilizamos a seguinte relação (3.2):

$$\varepsilon = \frac{tr}{t} \times 100$$

Onde,

$tr$  = Porcentagem média de massa removida depois da fervura.

$t$  = Porcentagem de massa de sal adicionada relativo à massa de pó de vidro.

Portanto temos que, as eficiências calculadas foram de 92,3%, 94,85% e 93,56% para as pressões de compactação de 108 MPa, 123 MPa e 139 MPa, respectivamente.

Assim, nota-se que as taxas de remoção de massa de cada pressão de compactação tiveram variações pouco expressivas quando comparadas entre si. Isso indica que a pressão de compactação não influencia na remoção do Cloreto de Sódio.

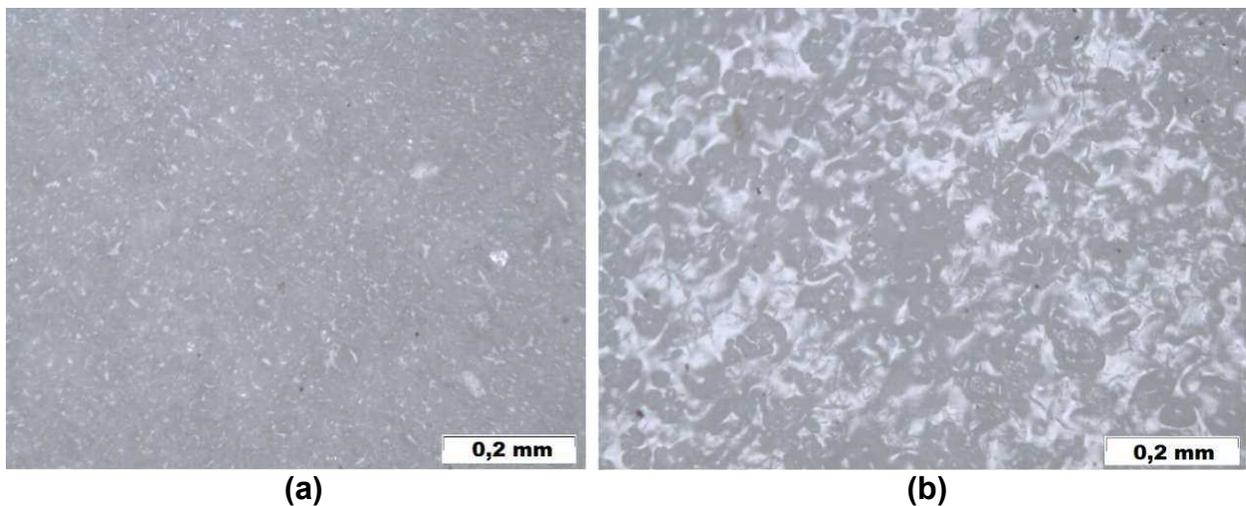
Além da análise de eficiência, notou-se que os grandes desprendimentos de massa verificados no Caso I, não ocorreram neste Caso.

#### 4.5.5 Caracterização das Membranas para o Caso II.

##### 4.5.5.1 Análise microscópica

As amostras logo após o processo de sinterização ainda contendo Cloreto de Sódio (NaCl) foram levadas à uma análise em microscópio ótico. Esta análise revelou um efeito causado pela prensa em que a amostras ficam mais fortemente prensadas em um dos lados, como mostra a Figura 28. Este efeito é devido à prensa ser uniaxial em que a pressão de compactação é aplicada em uma única direção axial de efeito simples levando ao lado da amostra em contato com o pistão de compactação ficar mais fortemente pressionada.

**Figura 28 – Micrografias do microscópio ótico para membrana produzida com pressão de compactação de 108 MPa. Efeito da prensagem desigual provocado pela prensa uniaxial de efeito simples: (a) lado mais fortemente compactados; (b) lado mais levemente compactados.**



Fonte: Autoria própria

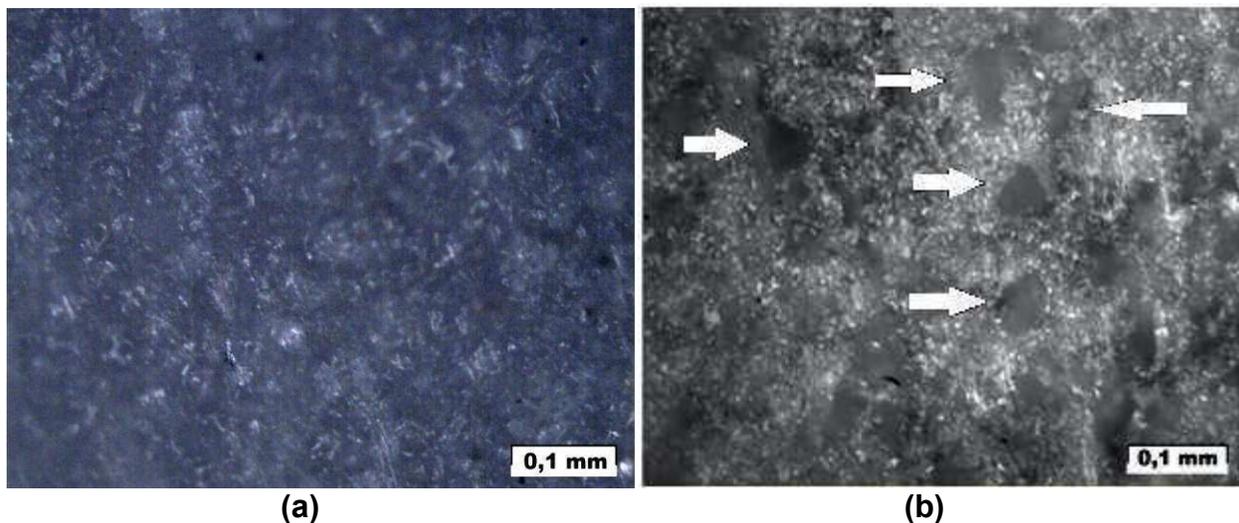
Nota-se pela Figura 28 (a) a maior uniformidade da superfície que esteve em contato com o pistão quando comparada com a superfície formada na base da matriz (Figura 28 (b)).

Este efeito causado pela prensa foi verificado em todas as amostras independentemente da pressão de compactação. Apesar deste aspecto, a formação de

poros nas superfícies não foi prejudicada, pois foi possível a análise de absorção de água pelas amostras, descrita no tópico 4.5.5.3, indicando a presença de poros na superfície.

As amostras destinadas à secção transversal, também foram analisadas em microscópio ótico. Como descrito na metodologia, uma metade de amostra de cada pressão de compactação foi levada a remoção de sal e as metades restantes foram mantidas com sal. Depois de feito este processo, as metades com e sem sal foram micrografadas em suas áreas de secção com ampliação de 250 vezes conforme a Figura 29.

**Figura 29 - Micrografias do microscópio ótico para membrana seccionada produzida com pressão de compactação de 139 MPa. Formação de poros depois do da remoção do sal: (a) secção antes da remoção do sal; (b) secção depois da remoção do sal com demarcação dos poros.**



Fonte: Autoria própria

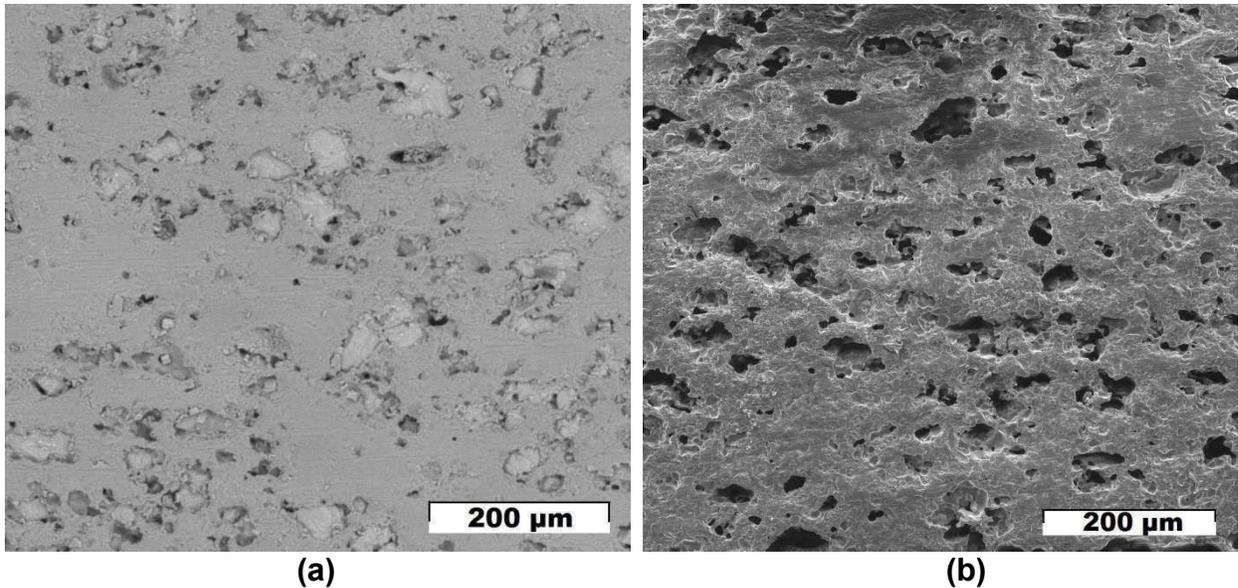
A partir das micrografias das secções transversais nota-se que antes da remoção do sal a estrutura da amostra, representada pela Figura 29 (a), se mostra fechada e sem poros visíveis. Porém foi possível observar poros na estrutura das amostras após a remoção do sal como mostrado e demarcado na Figura 29 (b).

A formação de poros ocorreu em todas as amostras independentemente da pressão de compactação.

Tendo em vista este resultado, o estudo das regiões seccionadas foi posteriormente realizado em uma análise mais aprofundada em micrografia de varredura pelo MEV.

A partir das micrografias de varredura, observa-se a presença do Cloreto de Sódio (NaCl) envolto pela estrutura formada a partir da sinterização do vidro (Figura 30 (a)). Na Figura 30 (b), nota-se a grande quantidade de poros depois do processo de remoção.

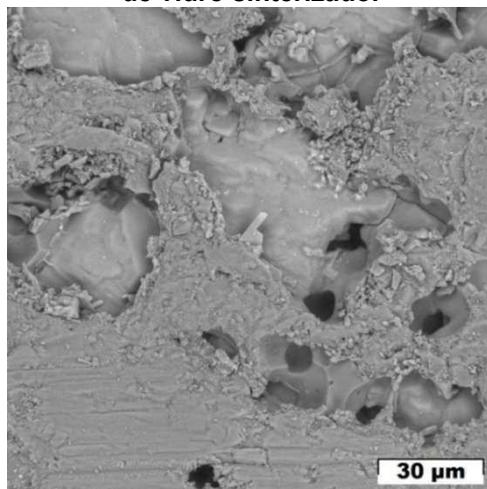
**Figura 30 – Micrografias (MEV) para membrana seccionada produzida com pressão de compactação de 108 MPa. Aspectos de remoção de sal: (a) secção antes da remoção do sal; (b) secção após a remoção do sal.**



Fonte: Autoria própria

A Figura 31 mostra com maior clareza algumas partículas de sal impregnadas na estrutura de vidro. Portanto, o sal realmente atua como agente formador de poros.

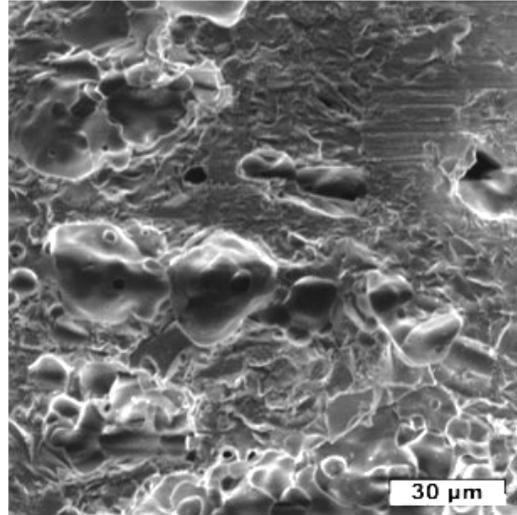
**Figura 31 – Micrografia (MEV) para membrana seccionada. Partículas de sal presentes na estrutura de vidro sinterizado.**



Fonte: Autoria própria

Ainda utilizando micrografias de varredura pode-se verificar que a sinterização do Caso II (à uma temperatura de 700°C) iniciou o processo de fusão das partículas de vidro em pequena áreas (Figura 32). Apesar deste fato, o processamento das membranas não foi afetado como já constatamos pela formação dos poros.

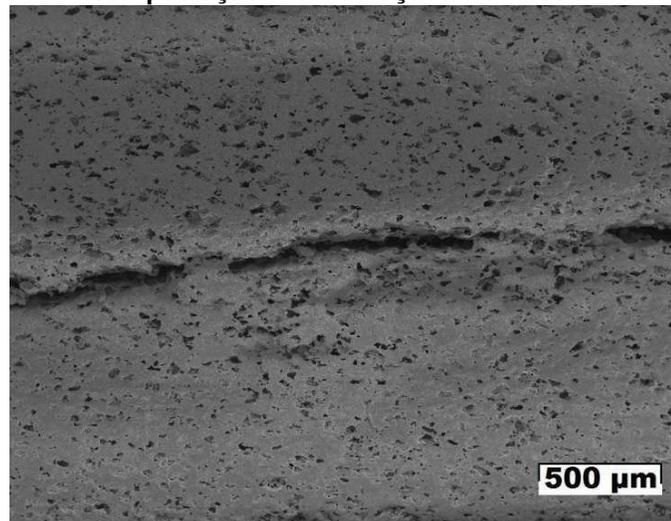
**Figura 32 – Micrografia (MEV) para membrana seccionada produzida com 108 MPa de pressão de compactação. Áreas de início de fusão das partículas de vidro.**



**Fonte: Autoria própria**

A delaminação das membranas não descartadas por manterem-se sem desprendimento de partes, ocorrida em ambos os Casos, também pode ser verificada com maior clareza através das micrografias de varredura como mostra a Figura 33.

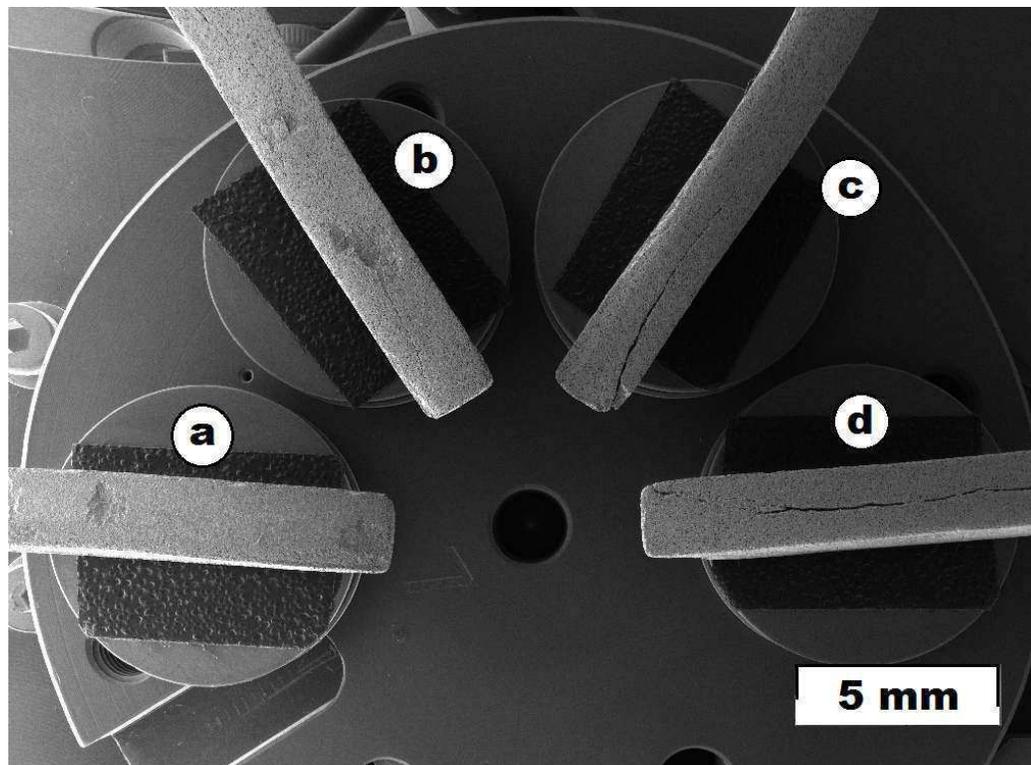
**Figura 33 – Micrografia (MEV) para membrana seccionada produzida com 139 MPa de pressão de compactação. Delaminação da amostra.**



**Fonte: Autoria própria**

Estes casos de delaminação, como já discutido, aconteceram com maior frequência em pressões com maior magnitude. De forma geral, as amostras produzidas com pressão de compactação de 108 MPa tiveram melhores resultados quanto a casos de delaminação. De maneira comparativa, pode-se verificar esta afirmação nas amostras seccionadas dispostas na imagem abaixo.

**Figura 34 – Imagem obtida pelo MEV. Amostras seccionadas em suporte padrão para análise no MEV: (a) Amostra produzida com 108 MPa de pressão de compactação antes da remoção do sal; (b) Amostra produzida com 108 MPa de pressão de compactação depois da remoção do sal; (c) Amostra produzida com 123 MPa de pressão de compactação depois da remoção do sal; (d) Amostra produzida com 139 MPa de pressão de compactação depois da remoção do sal.**



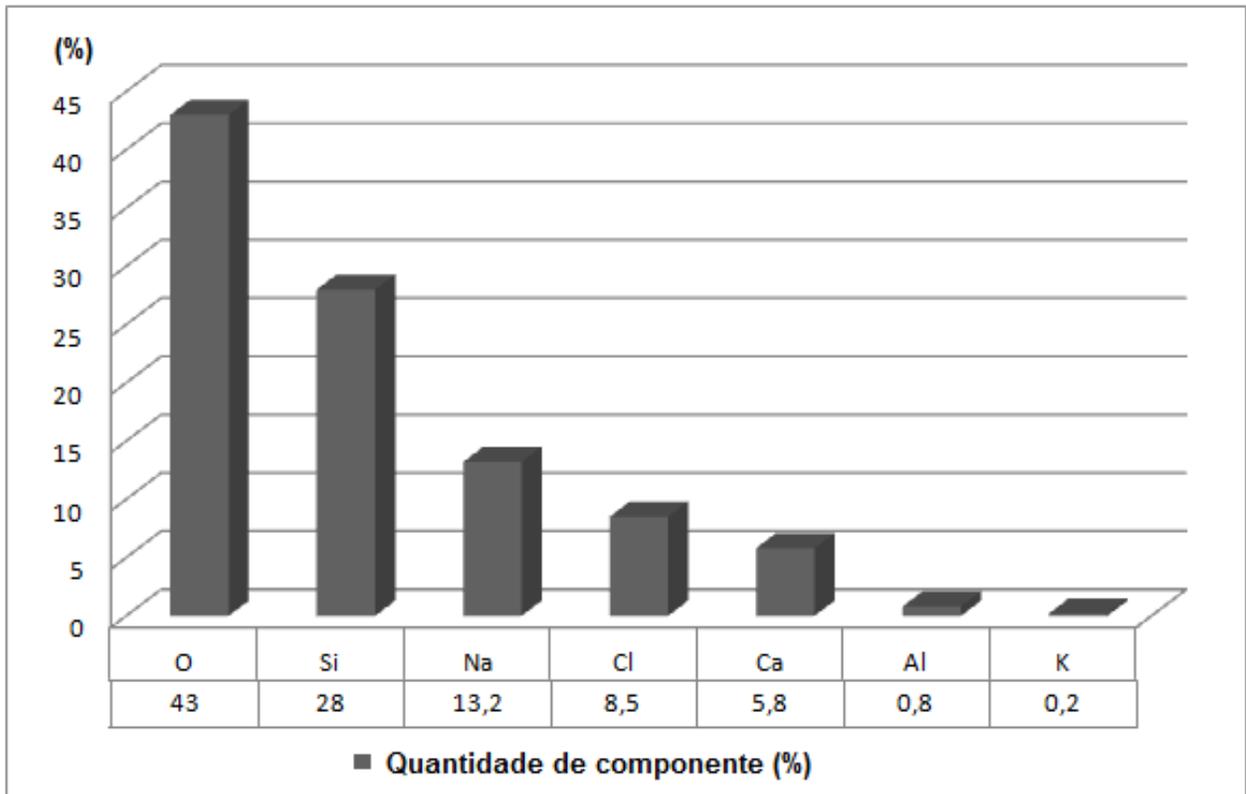
Fonte: Autoria própria

#### 4.5.5.2 Análise da composição das amostras do Caso II

O microscópio eletrônico de varredura também permite a análise de composição fazendo uma varredura superficial dos componentes. Foi analisada a área de secção de uma amostra com sal e outra sem a presença do Cloreto de Sódio (NaCl) para obtenção destes dados que estão representados a seguir.

A primeira amostra analisada foi a qual ainda não havia passado pelo processo de remoção do sal. O gráfico 3 mostra as proporções dos componentes da secção desta amostra.

**Gráfico 3 - Dados gerados pelo EDS para composição da secção transversal da membrana produzida com pressão de compactação de 108 MPa antes da remoção do sal.**



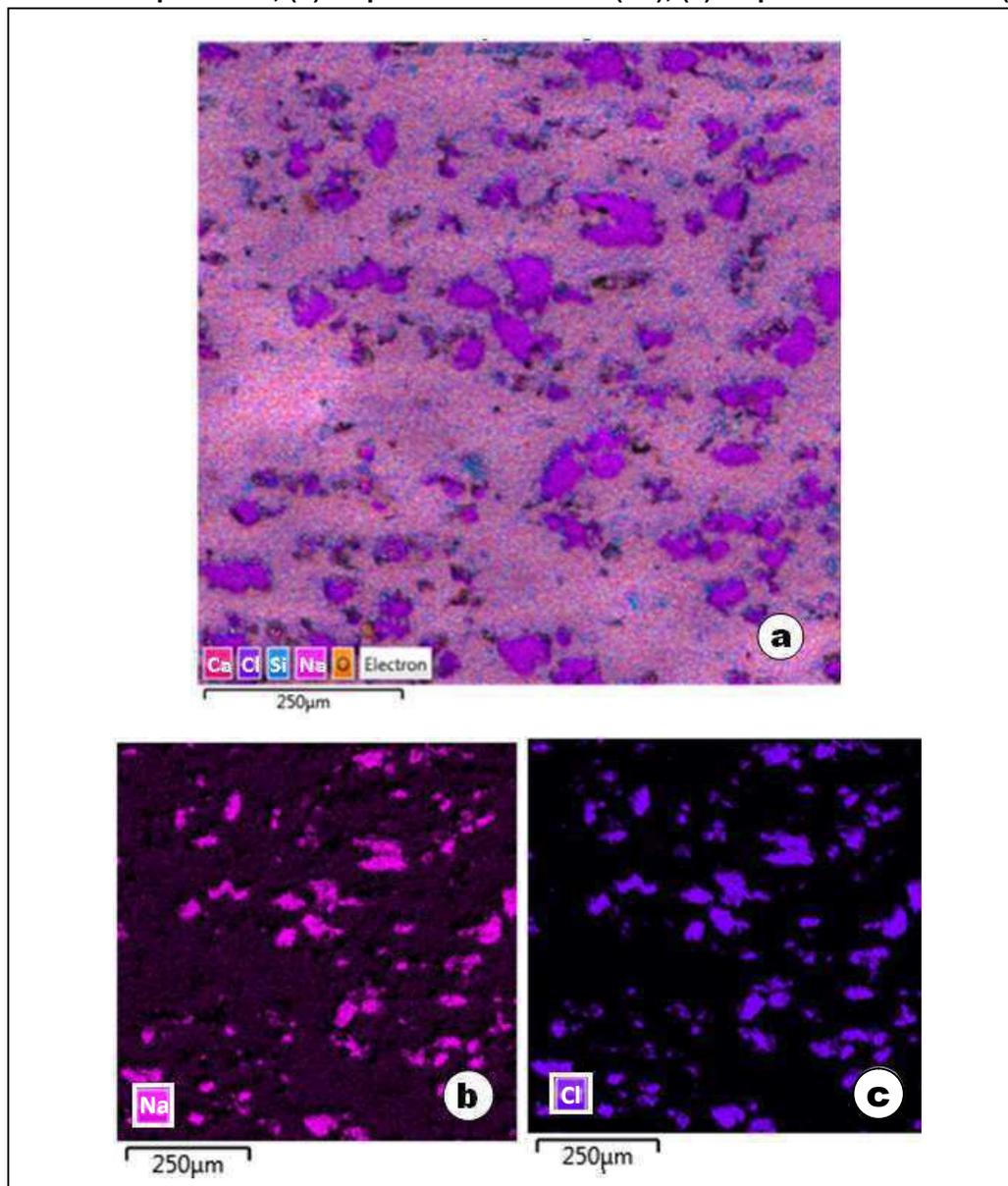
Fonte: Autoria própria

Nota-se a grande quantidade de oxigênio provindo dos óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), que é o principal componente do vidro sodo-cálcico, e também dos óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ) que também fazem parte da composição desse tipo de vidro. Todos estes óxidos justificam a presença de Silício (Si), Cálcio (Ca), e Sódio (Na). Portanto, a quantidade de Na não é provinda apenas pela adição do Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ ) no processamento das membranas, adição esta que também justifica o aparecimento de Cloro (Cl). A pequena quantidade de Alumínio (Al) pode ter ocorrido pela contaminação da matriz de compactação que, anteriormente à produção das membranas, foi utilizada para compactação de pó de Alumínio em outros processos, visto que se trata de um equipamento de uso comum. O Potássio (K) pode ser provindo

da fabricação dos vidros utilizados. As pequenas quantidades de Alumínio e Potássio não são suficientemente expressivas para impactar no resultado final da produção das membranas proposta pelo presente trabalho.

Além do mais, as proporções indicadas no Gráfico 3 podem ser vistas de forma mais ilustrativa no mapeamento de componentes em uma imagem, onde cada componente é representado por uma coloração diferente, como mostra a figura 35 abaixo.

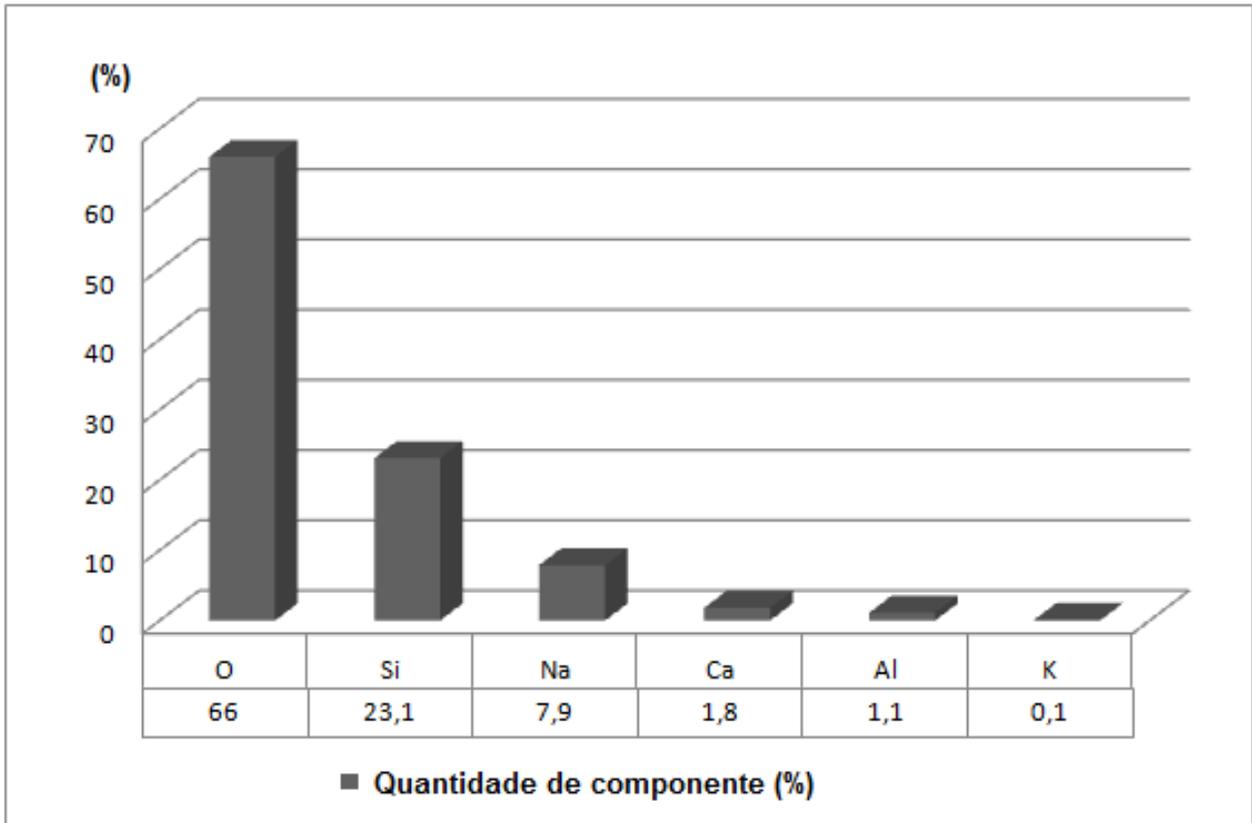
**Figura 35 – Mapeamento dos componentes por EDS de uma secção de amostra: (a) distribuição geral dos componentes; (b) mapeamento de Sódio (Na); (c) mapeamento de Cloro (Cl).**



Fonte: Autoria própria

Logo após esta análise, a amostra que passou pelo processo de remoção do sal foi levada a análise conferindo os seguintes dados.

**Gráfico 4 - Dados gerados pelo EDS para composição da secção transversal da membrana produzida com pressão de compactação de 139 MPa depois da remoção do sal.**



Fonte: Autoria própria

Nota-se a partir do Gráfico 4 que as quantidades de Oxigênio e Silício se mantêm entre as maiores proporções quando comparado com o Gráfico 4, isto ocorre porque, como já comentado, são os principais componentes do vidro sodo-cálcico. Isso não ocorre quando tratamos da quantidade de Cloro. Este elemento nem ao menos foi captado pela varredura de composição. Isto é explicado pela amostra ter passado pelo processo de remoção de sal, o que mais uma vez comprova que este processo de remoção por fervura é eficiente.

A presença de Sódio ainda é notada, uma vez que provêm de um dos componentes do vidro, o Óxido de Sódio.

As proporções de Alumínio e Potássio são explicadas da mesma forma que anteriormente.

#### 4.5.5.3 Análise da porosidade aparente e absorção de água

Os valores obtidos para a massa úmida, massa imersa e massa seca das amostras necessárias para o cálculo da porosidade aparente e absorção de água juntamente com os resultados para estes cálculos, estão dispostos na Tabela 8:

**Tabela 8 – Dados de massa para o cálculo da porosidade aparente e absorção de água.**

Pressão de Compactação (MPa)	Identificação	Massa seca (g)	Massa imersa (g)	Massa úmida (g)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)
<b>108</b>	1	1,12	0,58	1,20	12,50	6,89
	2	1,14	0,58	1,22		
	3	1,24	0,63	1,32		
	4	1,15	0,59	1,23		
	<b>média</b>	<b>1,16</b>	<b>0,60</b>	<b>1,24</b>		
<b>123</b>	1	1,14	0,59	1,22	14,06	7,89
	2	1,12	0,57	1,20		
	3	1,12	0,57	1,21		
	4	1,19	0,61	1,29		
	<b>média</b>	<b>1,14</b>	<b>0,59</b>	<b>1,23</b>		
<b>139</b>	1	1,21	0,63	1,30	13,43	7,56
	2	1,24	0,63	1,33		
	3	1,18	0,60	1,26		
	4	1,14	0,58	1,22		
	<b>média</b>	<b>1,19</b>	<b>0,61</b>	<b>1,28</b>		

Fonte: Autoria própria

Para cada pressão de compactação, o cálculo da porosidade aparente e absorção de água foram feitos utilizaram-se as equações 3.2 e 3.3 respectivamente. Os dados utilizados para estes cálculos foram realizados com as médias aritméticas dos valores obtidos para as massas (destacados na Tabela 8).

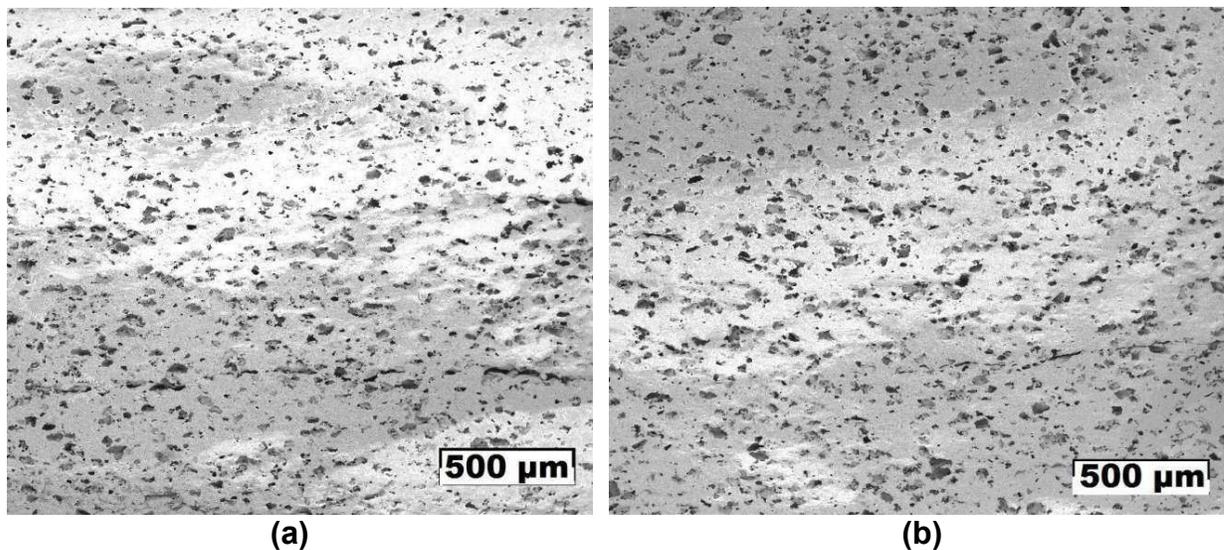
Os resultados destes cálculos revelam que a porosidade aparente e absorção de água foram ligeiramente maiores nas pressões de compactação com maior magnitude. Entretanto, esperava-se que ambos estes valores diminuíssem à medida que as pressões de compactação fossem aumentando, visto que com este aumento os poros naturais ficariam menores e mais fechados. Esta constância de valores pode ser

explicada pelo efeito de delaminação (apresentado no tópico 4.5.5.1) que produziu fendas no interior das membranas. Estas fendas podem ter influenciado na quantidade de água penetrante nas amostras, acarretando em aumento dos dados calculados de porosidade e absorção de água. Como os casos de delaminação aconteceram nas amostras produzidas com as duas pressões de maior magnitude, os valores de porosidade aparente e absorção de água que eram esperados serem abaixo dos valores obtidos para as amostras produzidas com pressão de 108 MPa, podem ter sido acrescidos por este efeito.

#### 4.5.5.4 Análise porosimétrica de superfície

Utilizando o *software* IMAGE J para fazer a análise das amostras seccionadas produzidas com pressões de compactação de 180 MPa e 123 MPa, foram utilizadas imagens obtidas pelo MEV com aumento de 50 vezes representadas pela Figura 36.

**Figura 36 – Micrografia (MEV) para membranas seccionadas. Áreas utilizadas para análise porosimétrica de superfície: (a) Secção de amostra produzida com 108 MPa; (b) secção de amostra produzida com 123 MPa.**



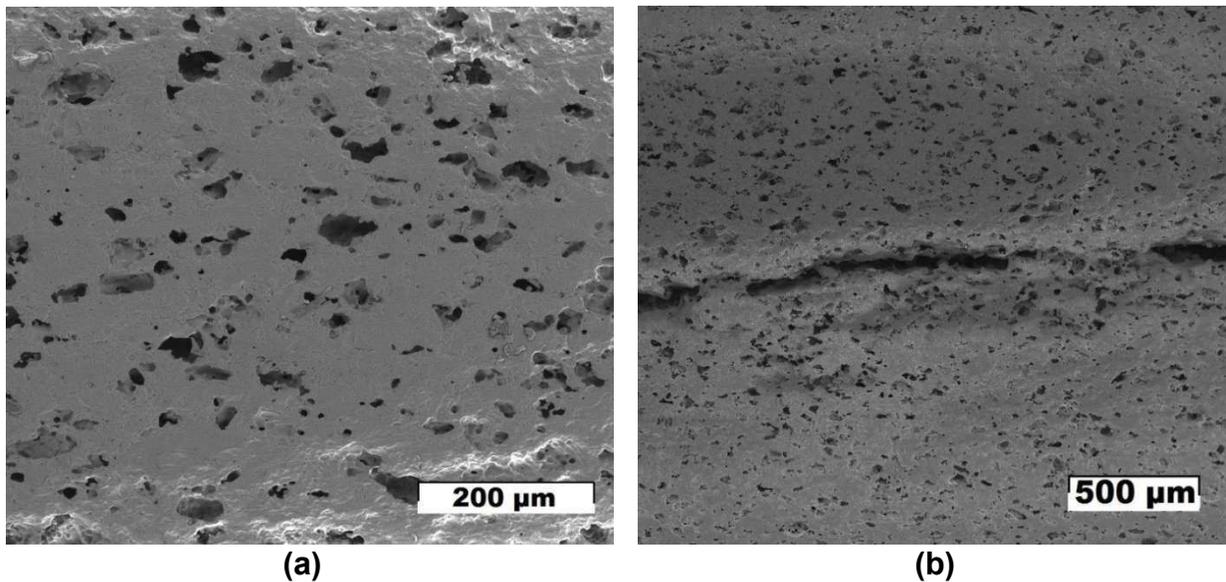
Fonte: Autoria própria

Por outro lado, para a análise da amostra seccionada produzida com pressão de 139 MPa utilizou-se uma imagem com ampliação de 200 vezes, também obtida pelo MEV (Figura 37 (a)). Este procedimento de utilização de uma imagem com ampliação mais acentuada foi devido ao fato que, na ampliação de 50 vezes, as amostras

produzidas com pressão de compactação de 139 MPa não continham regiões possíveis de análise sem a presença da fenda causada pelo fenômeno da delaminação como mostrado na Figura 37 (b). A fenda influencia na leitura do *software* para o tamanho e a área dos poros. Assim, escolheu-se uma região mais ampliada sem a presença da fenda para a análise referida.

Apesar da maior ampliação da amostra preparada com 139 MPa, seu resultado não é prejudicado visto que tratamos os dados proporcionalmente.

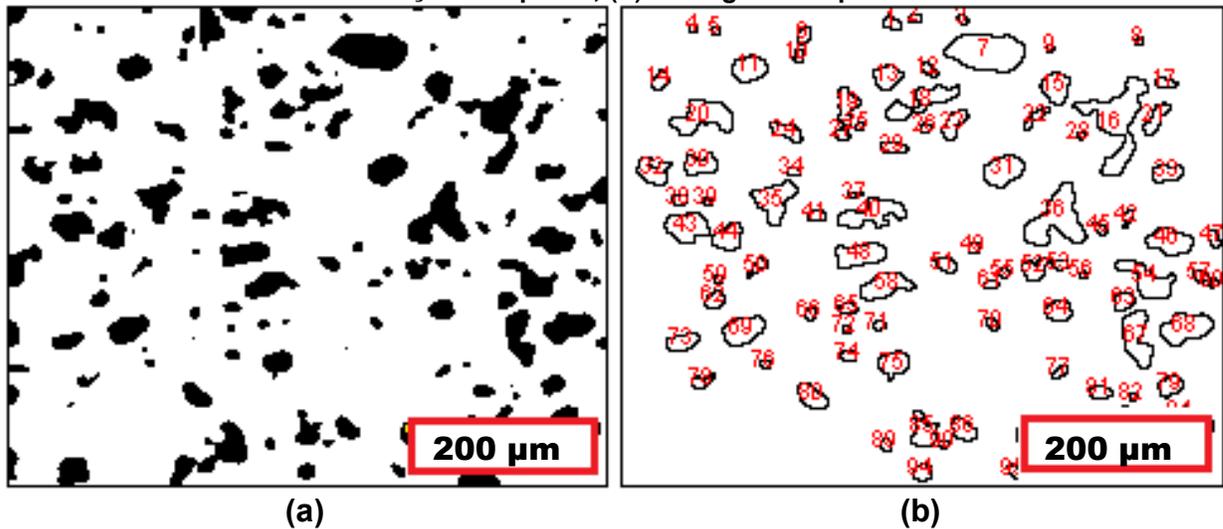
**Figura 37 - Micrografia (MEV) para membranas seccionadas. Amostra produzida com 139 MPa de pressão de compactação: (a) área com ampliação de 200 vezes; (b) área com ampliação de 50 vezes.**



Fonte: Autoria própria

Tendo em vista as diferenças de preparação das imagens para o estudo porosimétrico de superfície, primeiramente analisou-se o tamanho dos poros. Para isso, calcularam-se os diâmetros médios de Feret dos poros com a utilização do *software* IMAGE J. Como o procedimento para esta análise foi padrão para cada uma das amostras produzidas com as três pressões de compactação, pode-se verificar de forma ilustrativa pela Figura 38, como as imagens foram configuradas por este *software* para fazer esta análise.

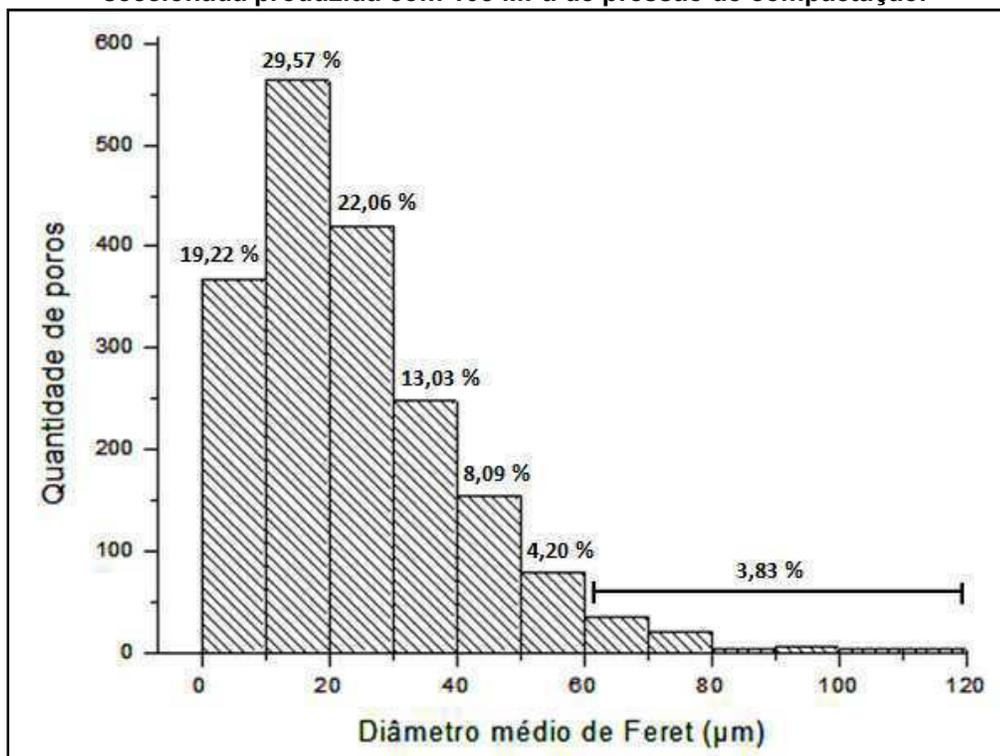
Figura 38- Imagens obtidas pelo *software* IMAGE J: (a) imagem configurada para melhor observação dos poros; (b) contagem dos poros.



Fonte: Autoria própria

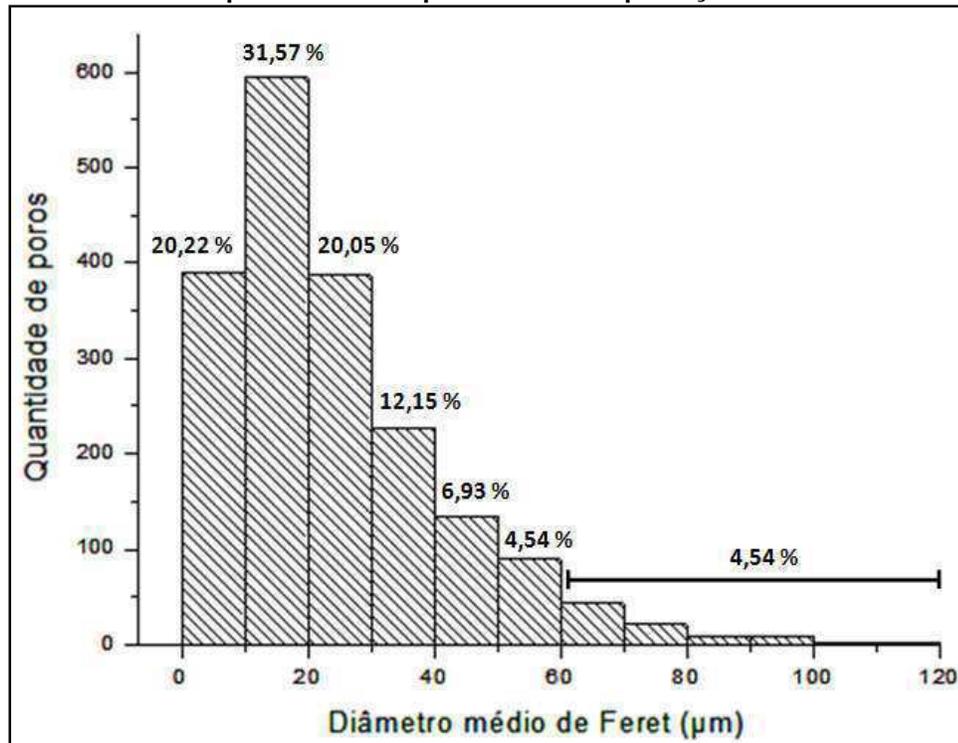
Assim, os resultados para o diâmetro médio de Feret dos poros para as amostras produzidas com as 3 pressões de compactação estão representados em forma de histogramas conforme as Figuras 39, 40 e 41.

Figura 39 - Histograma referente ao diâmetro médio de Feret obtido pela análise da amostra seccionada produzida com 108 MPa de pressão de compactação.



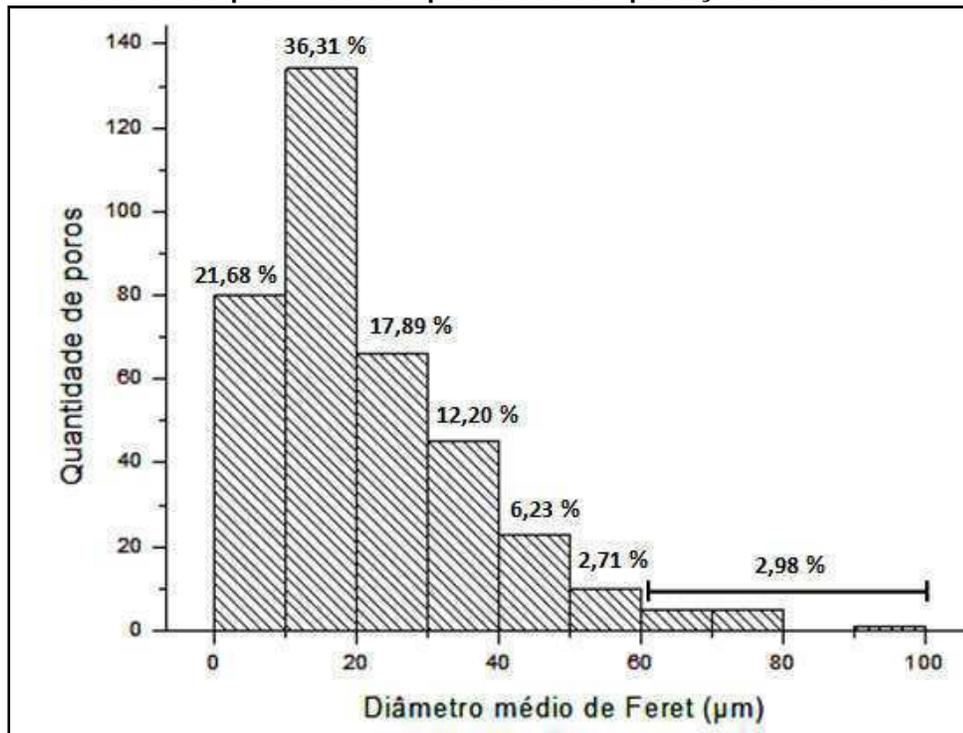
Fonte: Autoria própria

Figura 40 - Histograma referente ao diâmetro médio de Feret obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 123 MPa.



Fonte: Autoria própria

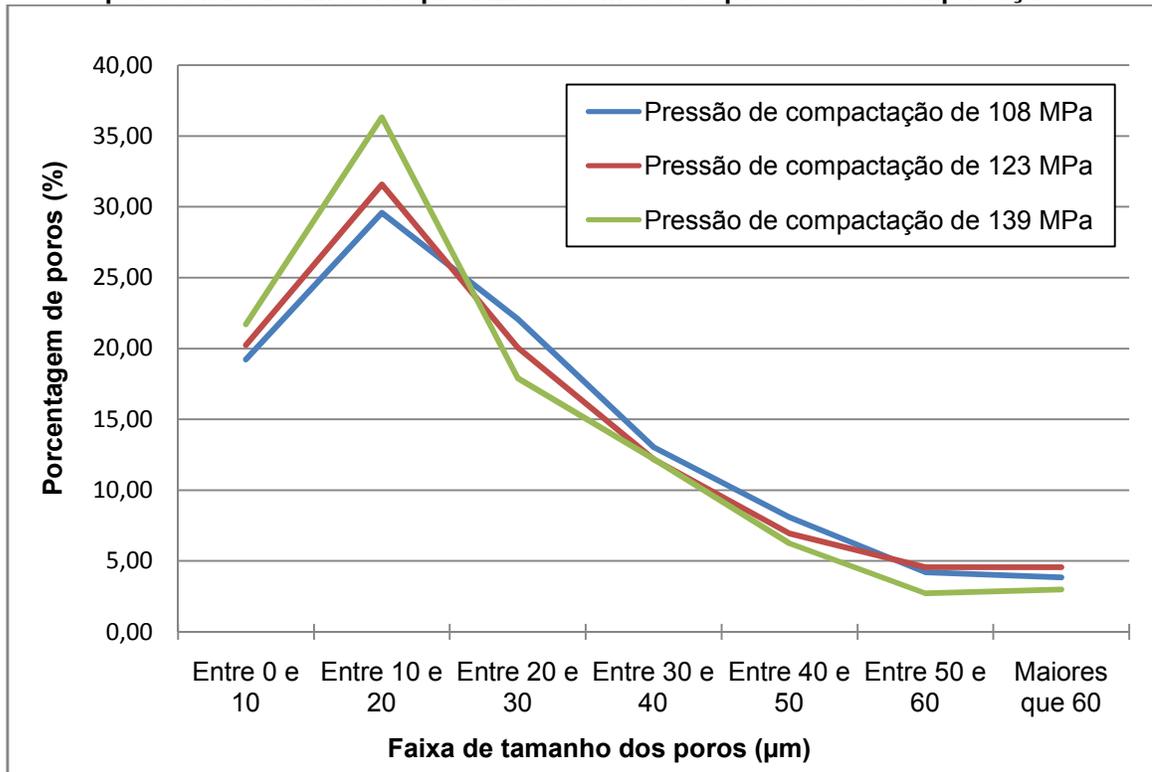
Figura 41 - Histograma referente ao diâmetro médio de Feret obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 139 MPa.



Fonte: Autoria própria

A partir dos histogramas obtidos, nota-se que a quantidade majoritária de poros tem tamanho entre 10 e 20  $\mu\text{m}$  em todas as pressões de compactação. De forma comparativa, as porcentagens para cada faixa de tamanho de poros referidas nos histogramas de todas as três pressões de compactação, foram dispostas em um gráfico, o qual é apresentado abaixo.

**Gráfico 5 – Gráfico comparativo relativo às porcentagens de determinadas faixas de tamanho de poros entre as amostras produzidas com as três pressões de compactação**

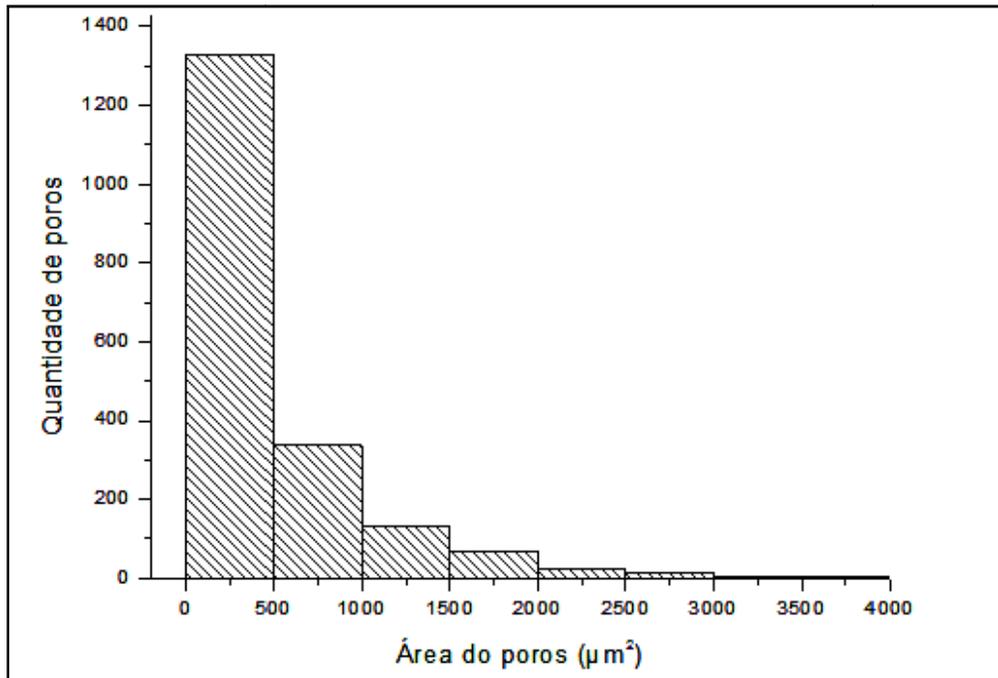


O Gráfico 5 mostra um comportamento similar entre os dados obtidos relativos às amostras produzidas com as três pressões. Isto indica que a pressão de compactação não influenciou na distribuição do tamanho dos poros, visto que as partículas de sal não são comprimidas mantendo o tamanho dos poros iguais em todos os casos.

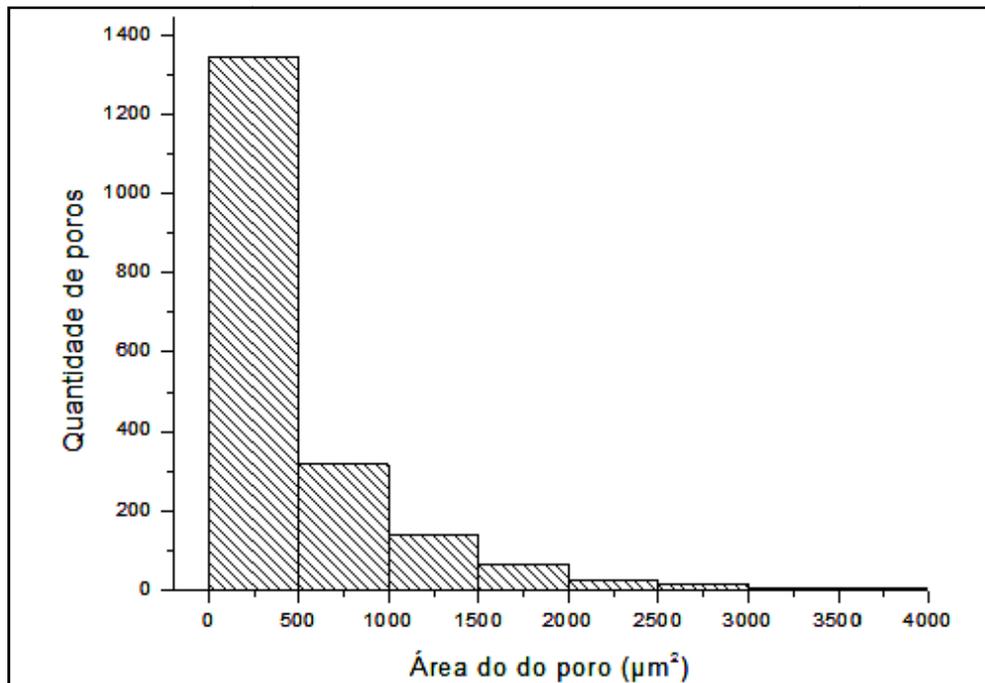
Depois de feito o estudo do tamanho dos poros, também foi feita a análise da área individual dos poros seguindo a mesma linha de raciocínio. Para isto, utilizando as mesmas imagens empregadas no estudo anterior e também com o *software* IMAGE J, foi feita uma varredura de superfície.

A análise de área dos poros também gerou histogramas em que pode-se comparar as distribuições de frequência referente a esta variável.

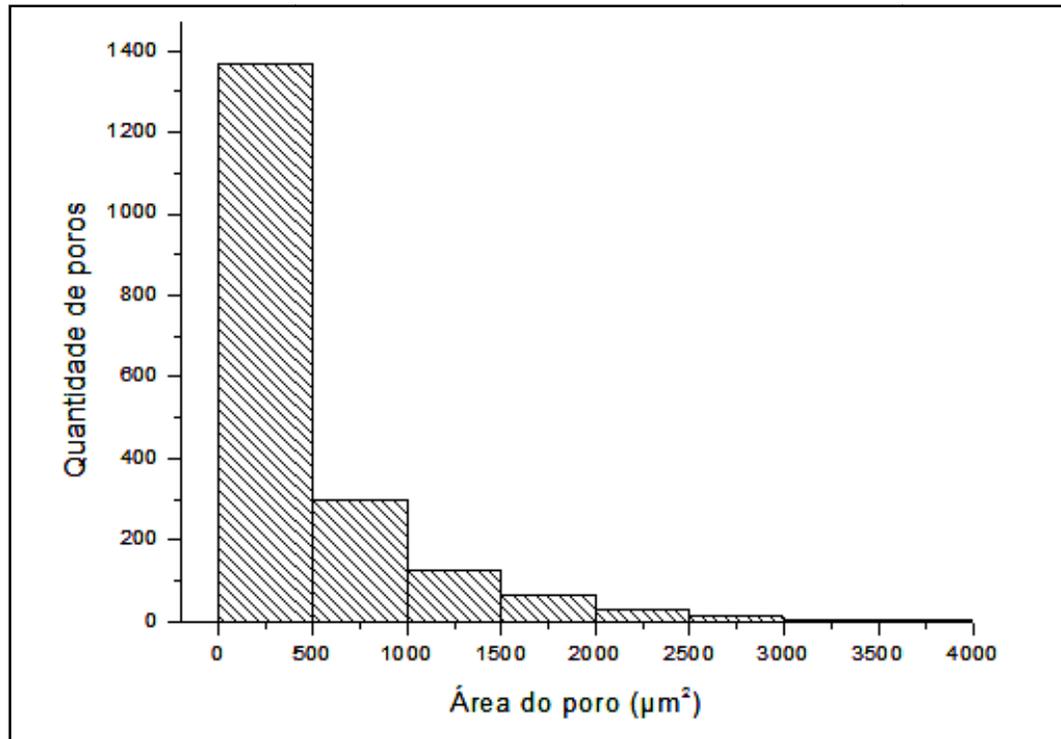
**Figura 42 – Histograma relativo à área dos poros obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 108 MPa.**



**Figura 43 -Histograma relativo à área dos poros obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 123 MPa.**



**Figura 44 – Histograma relativo à área dos poros obtido pela análise da amostra seccionada produzida com pressão de compactação de 139 MPa.**



Observando os histogramas de área, nota-se que a faixa de área com maior quantidade de poros é entre 0 e 500  $\mu\text{m}^2$ . Esta predominância de mesma faixa de área nas amostras de todas as pressões de compactação é explicada da mesma forma que para o diâmetro de Feret, ou seja, a pressão de compactação não influencia no tamanho e área dos poros.

## 5 CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a possibilidade de produção de membranas filtrantes a partir de vidro reciclado moído conformado por compactação e sinterização, sendo adicionada ao vidro uma porcentagem de cloreto de sódio a fim de gerar porosidade controlada e posterior caracterização física e química desta membrana.

Com base nos dados obtidos é possível estabelecer algumas considerações. Primeiramente, as partículas de cloreto de sódio realmente atuam como agentes formadores de poros, verificados nas análises em microscopia eletrônica de varredura. Este fato foi comprovado pela remoção de sal, que mostra claramente a formação dos poros depois deste processo. Além disso, as análises microscópicas também confirmam, juntamente com análises de composição, que o processo de remoção de sal por fervura das membranas se mostra altamente eficaz chegando à eficiência de 92,3, 94,85 e 93,56% para as amostras produzidas com pressão de compactação de 108, 123 e 139 MPa, respectivamente.

As pressões de compactação utilizadas neste processo de produção das membranas de vidro, não influenciaram de forma efetiva em alguns dos procedimentos e características finais das membranas como: remoção do sal, porosidade, absorção de água, tamanho dos poros e área dos poros. Porém a principal influência da pressão é quanto ao efeito da delaminação. As pressões de maior magnitude (123 MPa e 139 MPa) provocam este efeito não ideal para o processamento das membranas. Assim, pressões iguais ou abaixo de 108 Mpa são mais indicadas.

O controle da temperatura de sinterização é um fator muito importante, dado que a taxa de aquecimento muito baixa e excesso de temperatura leva ao processo de fusão do vidro constatado no item 4.4.3, a qual impede a formação de poros naturais e a remoção de sal.

O tamanho e área dos poros observados nas análises de porosimetria de superfície mostram o potencial de retenção de partículas. Como o tamanho do diâmetro médio de Feret que esteve em maior quantidade em todas as amostras estudadas é compreendido entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ , as partículas que podem ser retidas por estas membranas são as maiores que 20  $\mu\text{m}$ . Logo, as membranas produzidas podem ser

utilizadas em processos de filtração convencional. Porém, é possível produzir membranas para processos de filtração de remoção de partículas mais finas como microfiltração, para isto, seria necessário a adição de partículas de sal mais finas no processamento.

Conclui-se então que o processo de produção de membranas sugerido no presente trabalho é praticável, para tanto, é necessário especial atenção quanto algumas variáveis como o controle de temperatura, utilização de pressão de compactação ideal e ainda utilização de partículas de cloreto de sódio de tamanhos diferentes. Isto abre espaço para novas pesquisas relativas às estas variáveis que podem levar a novos resultados e membranas com potencial para diferentes processos de separação. Além disso, é possível serem feitas pesquisas referentes à real aplicação das membranas produzidas pelo processo sugerido ou semelhantes.

## REFERÊNCIAS

ALBARO, J.L Amorós. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial: Descrição da Etapa de Prensagem. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 3, p.26-32, jun. 2001.

ALVES, Oswaldo Luiz; GIMENEZ, Iara de Fátima; MAZALI, Italo Odone. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Campinas, p.1-24, maio 2001.

ASSIS, O.B.G. **O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração**. Embrapa Instrumentação Agrupercuária. Cerâmica 52, p. 105-113. S.Carlos, SP: 2006.

CALLISTER, Jr William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Quinta edição. LTC Editora. Rio de Janeiro: 2000.

CHERYAN, Munyr. **Ultrafiltration and Microfiltration**. 2. ed. Boca Raton - Florida: Crc Press, 2000.

CREMASCO, M.A. Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos. São Paulo. Blucher, 2012.

CUNHA, Lauren da. et al. **Aplicação de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. 2003. 15 f. Curso de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande So Sul, Porto Alegre, 2003.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. Metal Powder Industries Federation Princeton, NY, 1984.

GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. Rensselaer Polytechnic Institute. Troy, NY, 1985.

GERMAN, Rendall M.; MESSING, Gary L.; CORNWALL, Robert G. (Ed.). **Sintering Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1996.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços editoriais, 2006.

KAUSHIK,N. **Membrane separation processes**. Vallabh Vidhyanagar,India: Prentice-Hall of India Private, New Delhi. 2008.

KANG, Suk-joong L.. **Sintering: Densification, Grain Growth & Microstruture**. London: Elsevier, 2005.

MELO Jr, Priamo Albuquerque (Editor). **Fronteiras da Engenharia Química I**. Rio de janeiro: E-papers Serviços editoriais, 2005.

NOBLE, Richard D.; STERN, S. Alexander (Ed.). **Membrane Separation Technology: Principles and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 1995.

OLIVEIRA, Renata de Freitas. **Uma Revisão dos Princípios de Funcionamento e Métodos de Dimensionamento de Moinhos de Bolas**. 2012. 60 f .Monografia - Curso de Engenharia de Recursos Minerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

PAPINI, Claudemir Jose. **Estudo Comparativo de métodos de Determinação do Tamanho de Partícula**. 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área da Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

PORTO, Paulo Alves; QUEIROZ, Salete Linhares. **Química Nova na Escola**. São Paulo: Instituto de Química da Usp, 2016.

REIS, Raphael MideaCuccovia Vasconcelos. **Avaliação de Modelos de Sinterização por Fluxo Viscoso e Determinação da Taxa de Crescimento de Cristais e Fração Cristalizada em Vidros**. 2012. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

RICHERSON, David W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design**. Second Edition . New York: Marcel Dekker Inc, 1992.

SCOTT,K.;HUGHES,R. **Industrial membrane separation technology**. Tullamore,Irlanda: Springer-Science+Business Media,B.V., 1996.

SIEBERS, F. B., GREIULICH, N., KIEFER, W. Manufacture, properties and application of open-pore sintered glasses and open-pore sintered glass-ceramics. *Glastech. Ber.* V. 62, n.2, p.63-73, Dezembro, 1988.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência do materiais**. Porto Alegre: Amgh, 2010.

VIEIRA, Délia do Carmo. **Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas.** 2002. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

ZEMAN, Leos J.; ZYDNEY, Andrew L.. **Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications.** New York: Marcel Dekker, Inc, 1996.