

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

LARISSA APARECIDA DE CASTRO

**COMPARAÇÃO DOS PRODUTOS DE MOAGEM PARA PRODUÇÃO DE
MEMBRANA POROSA COMPOSTO DE VIDRO TEMPERADO REUTILIZADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

PONTA GROSSA

2018

LARISSA APARECIDA DE CASTRO

**COMPARAÇÃO DOS PRODUTOS DE MOAGEM PARA PRODUÇÃO DE
MEMBRANA POROSA COMPOSTO DE VIDRO TEMPERADO REUTILIZADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Me. Heliety Rodrigues Borges Barreto

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

COMPARAÇÃO DOS PRODUTOS DE MOAGEM PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA POROSA COMPOSTO DE VIDRO TEMPERADO REUTILIZADO

por

LARISSA APARECIDA DE CASTRO

Monografia apresentada no dia 22 de novembro de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz
(UTFPR)

Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai.
(UTFPR)

Profa. Me. Heliety Rodrigues Borges Barreto
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O termo de aprovação encontra-se assinado na coordenação do curso de Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que guiou cada passo durante esses todos esses anos, em agradecimento a todas as coisas boas que aconteceram, e por sempre me dar força em todos os momentos ruins, não somente nestes anos como universitária, mas em todos os momentos da vida.

Agradeço em especial aos meus pais Ilze e Amarildo, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Não existem palavras para agradecer vocês na minha vida e devo tudo a vocês. Obrigada por terem estado do meu lado nas muitas vezes que chorei e por terem me segurado quando pensei desistir. Amo vocês!

Ao meu irmão Mauricio, pelo carinho, apoio e ajuda no aprendizado de irmão mais velho, durante todos esses anos, mesmo que fosse na base de algumas brigas por eu não entender ou discordar, e por diversas vezes, acabar percebendo que você realmente tinha razão no que dizia (mesmo eu demorando um pouco para admitir isso).

Aos meus amigos que nunca estiveram ausentes, agradeço a amizade e o carinho que sempre me disponibilizaram, principalmente aos que em meio a tantos desafios, sempre me faziam rir.

Agradeço a minha orientadora de trabalho de conclusão de curso, professora Heliety, ela orientação durante o trabalho, pela confiança e incentivo sempre, além da paciência como minha orientadora. Obrigada pelas críticas construtivas, as discussões fundamentais ao longo de todo o percurso, e também pela força durante todo esse tempo que trabalhamos juntas. Obrigada!

Agradeço também ao professor Osvaldo Mitsuyuki Cintho pela grande contribuição para o meu crescimento profissional na área da pesquisa, disponibilizando um pouco da estrutura da UEPG para o desenvolvimento do presente trabalho, além do voto de confiança e incentivo durante o desenvolvimento do mesmo, bem como, o professor César Arthur Chornobai pelo incentivo e apoio durante todos os anos de graduação, me proporcionando um crescimento, não apenas racional, mas a manifestação de caráter no processo de formação profissional.

A todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica, pessoal ou durante a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

“De tudo ficaram três coisas.
A certeza de que estamos começando.
A certeza de que é preciso continuar.
A certeza que podemos ser interrompidos antes de terminar.
Façamos da interrupção um caminho novo.”

Fernando Sabino

RESUMO

CASTRO, Larissa Aparecida de. **COMPARAÇÃO DOS PRODUTOS DE MOAGEM PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA POROSA COMPOSTO DE VIDRO TEMPERADO REUTILIZADO**. 2018. 84p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

RESUMO: O presente trabalho busca comparar a influência de diferentes tipos de moagem para fragmentação dos frascos e recipientes de vidro temperado borossilicato, que sofreram descarte em laboratórios, e seu emprego na produção de membranas porosas para microfiltração, produzidas pela sinterização por preenchimento. São comparados dois tipos de moagem: o moinho de bolas convencional e o moinho de alta energia do tipo SPEX. A principal diferença do convencional para o moinho de alta energia é que o moinho vibratório trabalha em movimentos circulares e tridimensionais simultaneamente, além de agir em alta frequência e velocidade de impacto, fornecendo um tamanho de partícula menor que o moinho convencional. Os fragmentos de vidros foram obtidos das vidrarias destinadas ao descarte, armazenadas na UTFPR, sendo processados nos moinhos com um poder de moagem de 2:1, durante 14 horas. Em uma proporção de 20% em massa do vidro, foram adicionados o agente responsável pela fase não sinterizável, o cloreto de sódio (NaCl), sendo compactados em três pressões 108 MPa, 123 MPa e 139 MPa. Os resultados se baseiam na caracterização da membrana por microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG), absorção de água, porosidade e densidade. As membranas produzidas pelo material fragmentado pelo moinho de alta energia apresentaram esse baixo índice de absorção, apresentaram um espelhamento em suas superfícies aparentando vitrificação em suas estruturas. Como a granulometria da partícula utilizada nessa membrana foi menor, a redução do tamanho de partículas, maior é a área superficial da mesma. Consequentemente o estudo mostra que ocorreu uma redução na temperatura de sinterização das membranas produzidas pelos pós processados no moinho de alta energia. Entre as pressões utilizadas, a pressão de 123 MPa apresentou os maiores valores de densidade, tanto para o material fragmentado pelo moinho SPEX, quanto pelo moinho convencional. Entretanto, com o aumento da densificação, os parâmetros de porosidade e absorção são inversamente proporcionais, devido a densificação no fechamento dos poros da amostra. Conclui-se que o processo de produção de membranas utilizando vidro temperado oriundo de descarte de laboratórios, utilizando o moinho de alta energia SPEX é uma alternativa rentável para produção de um material com inúmeras aplicações.

Palavras-chave: vidro temperado, borossilicato, moagem, moagem alta energia.

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 Variação estrutural em função do volume e temperatura	22
GRÁFICO 2 Gráfico do logaritmo da viscosidade em função da temperatura.....	22
GRÁFICO 3 (a) Curva de distribuição granulométricas da Moagem e Pré-Moagem – com 14 horas de moagem Moinho de bolas	59
GRÁFICO 3 (b) Curva de distribuição granulométricas da Moagem e Pré-Moagem – com 14 horas de moagem Moinho de alta energia	59
GRÁFICO 4 (a) Caracterização das membranas produzidas pelos fragmentos do moinho SPEX, à 750°C	78
GRÁFICO 4 (b) Caracterização das membranas produzidas pelos fragmentos do moinho de bolas, à 750°C	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Comparativo de composições entre vidros borossilicato	20
TABELA 2 Relação entre os tipos de filtração e tamanho partícula retida	33
TABELA 3 Ensaio granulométrico pré-moagem – 4 horas em moinho de bolas, com poder de moagem 2:1.....	56
TABELA 4 Ensaio granulométrico pré-moagem – 10 horas em moinho de bolas, com poder de moagem 2:1.....	56
TABELA 5 Distribuição do tamanho de partículas – 14 horas em moinho de bolas, com poder de moagem 2:1	57
TABELA 6 Distribuição do tamanho de partículas – 14 horas em moinho de alta energia, com poder de moagem 2:1	58
TABELA 7 Eficiência na remoção da fase não sinterizável das membranas produzidas pelo moinho de bolas convencional.....	61
TABELA 8 Eficiência na remoção da fase não sinterizável das membranas produzidas pelo moinho de alta energia	63
TABELA 9 Comparativo da eficiência média na remoção de sal.....	63
TABELA 10 Eficiência na remoção da fase não sinterizável das membranas produzidas pelo moinho de alta energia a 650°C	65
TABELA 11 Composição Centesimal, análise de EDS das membranas	73
TABELA 12 Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moinho de bolas	74
TABELA 13 Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moinho de SPEX, a 750°C.....	75
TABELA 14 Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moinho de SPEX, a 650°C.....	76
TABELA 15 Comparativo da porosidade das amostras sinterizadas a 750°C.....	76
TABELA 16 Comparativo da porosidade das amostras produzidas com o material fragmentado pelo moinho SPEX.....	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Unidade estrutural básica da rede de sílica no vidro, tetraedro silício-oxigênio.....	16
FIGURA 2 Rede vítrea do óxido de boro.....	19
FIGURA 3 Moinho de bolas	27
FIGURA 4 Desenho esquemático da movimentação do jarro do moinho tipo SPEX	29
FIGURA 5 Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	31
FIGURA 6 Classificação das membranas quanto a morfologia.....	31
FIGURA 7 Prensagem por ação simples.....	35
FIGURA 8 Esquema Prensagem isostática.....	35
FIGURA 9 Representação Esquemática da formação de pescoço no processo de sinterização	37
FIGURA 10 Estágios da sinterização.....	37
FIGURA 11 Representação esquemática da microestrutura no empacotamento.....	41
FIGURA 12 Moinho de bolas convencional utilizado.....	46
FIGURA 13 Moinho SPEX CertPrep 8000 utilizado em pesquisas acadêmicas.....	47
FIGURA 14 Jarro do moinho SPEX com as esferas de moagem	47
FIGURA 15 Procedimento Experimental - Primeira Etapa	48
FIGURA 16 Procedimento Experimental - Segunda Etapa	49
FIGURA 17 Fragmentos obtidos pela moagem de 10 horas, retidos na peneira MESH 80	55
FIGURA 18 (a). Tijolo refratário com as membranas produzidas com o material fragmentado pelo moinho SPEX.....	60
FIGURA 19 Membrana branco - Moinho de bolas convencional, sinterizadas a 750°C.....	62
FIGURA 20 Membrana branco - Moinho alta energia, sinterizadas a 750°C.....	62
FIGURA 21 Membranas esfareladas produzidas com o material fragmentado moinho de bolas, na temperatura de 650 ° C.....	65
FIGURA 22 Membrana branco - Moinho alta energia, sinterizadas a 650°C.....	66
FIGURA 23 Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 100 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de bolas.....	67
FIGURA 24 (a) Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 1000 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de SPEX.....	68
Figura 25 (a) Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 10000 vezes, da membrana produzida a 650° C, com material do moinho de alta energia.....	69
Figura 26 Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 20000 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de bolas.....	69
Figura 27 Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 10000 vezes, da membrana produzida a 650° C, com material do moinho de alta energia.....	70

FIGURA 28 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho SPEX a 750°C.....	71
FIGURA 29 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho de bolas a 750°C	71
FIGURA 30 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho de alta energia a 650°C	72
FIGURA 31 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho de alta energia a 650°C, da amostra branco	72

SUMÁRIO

Resumo.....	6
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REFERÊNCIAL TEÓRICO	16
3.1 VIDRO	16
3.1.1 Composição dos vidros	17
3.1.2 Processamento.....	20
3.1.3 Tratamento térmicos.....	23
3.2 RECICLAGEM DO VIDRO	24
3.3 MOAGEM DE VIDRO.....	26
3.3.1 Moinhos de bolas Convencional	26
3.3.2 Moinhos de alta Energia.....	27
3.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	30
3.5 MEMBRANAS FITLRANTES	30
3.6 PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POR TÉCNICA DO PREENCHIMENTO	33
3.6.1 Compactação	34
3.6.2 Sinterização	36
3.6.3 Remoção do Sal.....	41
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSAS.....	41
3.7.1 Análise da Microestrutura	42
3.7.2 Análise de EDS	43
3.7.3 Porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água	44
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	45
4.2 MOAGEM.....	45
4.3 ANALISE GRANULOMETRICA TAMANHO DE PARTICULA	47

4.4	PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS	48
4.4.1	Compactação	50
4.4.2	Sinterização	50
4.4.3	Remoção do Sal.....	51
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	51
4.5.1	Análise de Microscopia.....	52
4.5.2	Análise da composição.....	52
4.5.3	Análise da porosidade aparente.....	53
4.5.4	Análise de densidade aparente	53
4.5.5	Análise de absorção de água	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	PROCESSAMENTO DO PÓ DE VIDRO.....	55
5.1.1	Pré-moagem	55
5.1.2	Moagem com Moinho de bolas	57
5.1.3	Moagem com moinho vibratório de alta energia.....	57
5.2	PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS	59
5.2.1	Compactação e Eficiência da remoção do Sal.....	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	66
5.3.1	Análise de Microscopia.....	66
5.3.2	Análise da composição.....	70
5.3.3	Análise da porosidade, densidade aparente e absorção de água.....	74
6.	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos apresentam-se como um dos principais problemas nas áreas urbanas, pois sua geração, descarte e disposição inadequados provocam impactos socioeconômicos, ambiental e de saúde pública. Na gestão dos resíduos, a sustentabilidade se constrói a partir da redução do lixo gerado, da reutilização de resíduos e da reciclagem dos materiais que possam servir como matéria-prima para a indústria. Essas ações diminuem o desperdício e geram renda, além de uma redução de custos para essa nova aplicação.

Um dos principais empregos dos materiais vítreos é seu uso em recipientes e utensílios de uso comum em laboratórios químicos. Entretanto, quando esse material é utilizado em vidrarias de laboratório, e torna-se um resíduo, sendo descartado, devido a quebras ou trincas, é proibido a mistura desse material com outros recicláveis do mesmo gênero, devido a possibilidade de conter resíduos químicos ou biológicos, além de que, pode-se tratar de materiais com potencial perfuro-cortantes, o que dificulta ainda mais o gerenciamento do destino final desses materiais.

Além desse material não estar autorizado para a reciclagem convencional, os materiais destinados ao uso em laboratórios são confeccionados em de vidro de alta qualidade, como uma composição de borossilicato e tratados pelo processo de têmpera, por exemplo, que garantem mais resistência ao material para suportar as condições adversas que tais vidrarias são submetidas.

O vidro borossilicato possui um coeficiente de dilatação menor que o do vidro comum, e, por isso, é menos maleável às variações de temperatura. Conseqüentemente, sua temperatura de fusão também é mais alta, fazendo dele menos vulnerável ao aquecimento e dificultando ainda mais o processamento mais comum de reciclagem do vidro. No tratamento da têmpera, o vidro é aquecido entre as temperaturas de recozimento e de amolecimento e, posteriormente, resfriado rapidamente, o que causa a formação de um gradiente de retração devido à propriedade de expansão térmica do vidro, aumentando a resistência mecânica, resistência ao impacto e ao choque térmico.

O vidro é um material geralmente considerado altamente reciclável e de fácil transformação em produtos para diversos usos. Entretanto, a vantagem que o vidro temperado apresenta durante o seu uso, acaba dificultando o processo de sua reciclagem. O vidro que passa pelo processo de têmpera apresenta uma dificuldade no processo de moagem, gerando um

produto final de baixa qualidade, o que acaba tornando os processos de reciclagem do vidro mais penoso e menos rentável.

Na busca de algum tipo de destino final para as vidrarias quebradas, que são geradas pelos laboratórios da UTFPR, a presente busca comparar a influência de diferentes tipos de moagem nos pós oriundos da fragmentação dos frascos e recipientes que sofreram descarte e estão sendo armazenados sem destino pela instituição, empregando os produtos de moagem na produção de membranas porosas para microfiltração.

Membranas de filtração apresentam uma enorme área de aplicação, devido a apresentarem uma estrutura capaz de realizar um transporte seletivo em sua estrutura. Membranas porosas podem ser classificadas de acordo com o tamanho das partículas que ficam retidas no transporte do filtrado. Quanto menor o tamanho dos poros, menor serão as partículas que ficarão retidas na membrana; característica essa buscada na sua produção, determinando o tipo de membrana gerada.

A moagem no processo de reciclagem do vidro é considerada umas das mais importantes, pois é a etapa que determina o tamanho da partícula do material. Em nosso trabalho, serão comparados dois tipos de moagem: a moagem por moinho de bolas convencional e a moagem pelo moinho de alta energia do tipo SPEX.

O moinho de bolas tradicional consiste em um cilindro que gira em torno do seu eixo, onde as partículas se movem entre as paredes e as bolas, causando fragmentação do material. A principal diferença do moinho de bolas tradicional para o moinho de alta energia tipo SPEX é que o moinho vibratório trabalha em movimentos circulares e tridimensionais simultaneamente, além de operar em alta frequência e velocidade de impacto, fornecendo um tamanho de partícula menor que o moinho de bolas convencional.

Ao material obtido pela fragmentação, serão destinados a produção de peças porosas sinterizadas destinadas ao uso como membranas filtrantes, processadas por meio do princípio de preenchimento, que consiste na adição de uma fase não sinterizável, que são os responsáveis pelo controle dos tamanhos de poros e da porosidade. Aos formadores de poros, serão utilizados como adição não sinterizável o cloreto de sódio. As membranas produzidas serão caracterizadas e comparadas após a sua produção, por meio da análise da porosidade, absorção de água, densidade aparente e também caracterização por imagem por MEV-FEG.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir, comparar e caracterizar as membranas filtrantes sinterizadas, produzidas a partir do vidro temperado reutilizado, fragmentados por: moagem em moinho de bolas convencional e moagem de alta energia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o tamanho de partícula obtido como produto de cada um dos tipos de moinhos utilizados;
- Correlacionar para cada moinho a influência do tamanho dos pós de vidros na formação das membranas filtrantes sinterizadas em cada amostra, por meio da análise dos gráficos de distribuição de tamanho de partículas das moagens e das análises de porosidades e microestrutura;
- Caracterização e comparação das membranas produzidas, para verificar a influência do processo de moagem no material;
- Verificar a possibilidade da reutilização do vidro temperado originado das vidrarias descartadas dos laboratórios da UTFPR nos processos de produção de membrana porosa.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1 VIDRO

Materiais cerâmicos são empregados em muitos campos de produção e projetos, onde dentre os mais comuns, podemos incluir os cimentos, refratários, produtos argilosos pesados, esmaltes, cerâmica branca e os vidros (VAN VLACK, 1973).

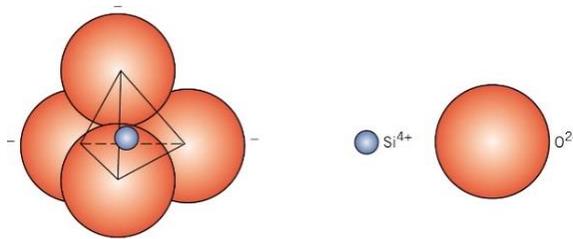
De acordo com Callister (2016), os vidros são materiais frágeis, sendo definido como um termo geral para sólidos não cristalinos. Esses tipos de materiais são compostos geralmente por pelo menos dois elementos, onde as ligações atômicas variam desde serem puramente iônicas, até uma constituição de ligações totalmente covalentes.

Alves (et al, 2001) definem o vidro como sendo um sólido não cristalino, com ausência de simetria, que exhibe o fenômeno de transição vítrea, que podem ser obtidos de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico.

Os vidros mais comuns são os que consistem em silicatos não-cristalinos que contêm outros óxidos, fundidos e resfriados de maneira a não apresentar ordenamento e periodicidade no empacotamento da estrutura (SHACKELFORD, 2008). Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre.

A unidade estrutural básica da rede da sílica, apresentada pela Figura 1 é caracterizada por um o tetraedro silício-oxigênio SiO_4^{4-} , cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, localizados nos vértices do tetraedro (CALLISTER, 2016).

FIGURA 1 Unidade estrutural básica da rede de sílica no vidro, tetraedro silício-oxigênio



Fonte: Callister, 2016

Se esses tetraedros forem arranjados de maneira regular e ordenada será formada uma estrutura cristalina, em uma estrutura complexa, como é o caso do quartzo, cristobalita e tridimita. No caso do vidro, essa estrutura é desordenada e não repetitiva, e varia de acordo com

a história térmica do vidro, ou seja, depende da taxa de resfriamento do vidro quando passou de líquido para sólido. Assim, a formação do vidro por fundição depende diretamente do tempo de resfriamento de fundição, influenciando o volume do produto final. Como eles não apresentam átomos bem compactados uns aos outros, apresentam massa específicas relativamente baixas (CALLISTER, 2016; ALVES, etal 2001).

Os vidros após resfriados tornam-se um material duro homogêneo, estável, inerte, amorfo e isotrópico, sendo considerado materiais frágeis, embora, de acordo com sua composição ou tratamento a que são submetidos, eles podem desenvolver características variáveis quanto a resistência, possibilitando seu emprego em outras aplicações.

3.1.1 Composição dos vidros

Existem diversas formulações dos vidros, de acordo com as matérias-primas existentes. Os principais constituintes do vidro, são os óxidos, divididos em três grupos funcionais que determinam o tipo de atuação na estrutura: óxidos formadores de rede; óxidos modificadores de rede; óxidos intermediários.

Óxidos formadores de rede são os responsáveis por formar a rede amorfa vítrea, onde os cátions e os íons oxigênio encontram-se ligados entre si. Os óxidos têm pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam fortes, como é o caso do Dióxido de Silício (SiO_2), Trióxido de boro (B_2O_3), Pentóxido de fósforo (P_2O_5), ditos formadores de rede (NAVARRO, 2003; SHACKELFORD, 2008).

Alguns óxidos não formam redes poliédricas, sendo apenas incorporados no interior da rede de silicatos SiO_4^{4-} e modificando essa rede, sendo denominados modificadores de rede. Esses óxidos acabam reduzindo a viscosidade do vidro, resistência química e mecânica. Estes óxidos enfraquecem as ligações do reticulado uma vez que a razão oxigênio/silício aumenta muito com sua adição. Dentre estes, o Óxido de Sódio (Na_2O) e o Óxido de Potássio (K_2O), por seus menores raios atômicos, são os principais fundentes (ASKELAND, 2008; CALLISTER, 2016).

Os óxidos intermediários que não são formadores, mas podem substituir o silício e tornam-se parte da rede, estabilizando-os são ditos intermediários. Esses intermediários alteram o ponto de fusão e a viscosidade de um vidro, modificando também a conformação de acordo com a temperatura (CALLISTER, 2016).

Considerando a natureza da composição dos principais vidros silicatos comerciais, podemos diferencia-los em:

3.1.1.1 Sílica vítrea

É dito SiO_2 de alta pureza. Possui uma temperatura de fusão de 1710°C ; o seu processo de fusão é muito lento e o líquido obtido é muito viscoso. Caso ocorram bolhas durante a fusão, essas não conseguirão se libertar sozinhas. A sílica vítrea possui um coeficiente de expansão térmico muito baixo, sendo ideal para aplicações onde é necessário suportar altas temperaturas e manter as dimensões (AKERMAN, 2000).

3.1.1.2 Vidros sodo-cálcicos

Compreendem a formação mais antiga e mais largamente utilizada; constituem a maior parte das garrafas, frascos, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas. Possui em sua composição óxidos modificadores de rede como por exemplo, o óxido de cálcio e o óxido de sódio principalmente, fazendo com que a temperatura de fusão diminua drasticamente facilitando assim seu processo produtivo. Os vidros mais comuns são produzidos com essa composição, sendo composto geralmente por 71 a 73% de SiO_2 , 12 a 14% de Na_2O e 10 a 12% de CaO (AKERMAN, 2000; SMITH et al, 2010).

3.1.1.3 Vidros ao chumbo

O óxido de chumbo é considerado um óxido intermediário, às vezes atuando como modificador e em algumas composições atuando como formador de rede. O vidro contendo óxido de chumbo é utilizado em artigos finos de mesa e em peças de arte, e também na indústria devido a sua propriedade de absorção de raios X. Devido seu alto índice de refração, possui um brilho incomum em relação aos demais (AKERMAN, 2000).

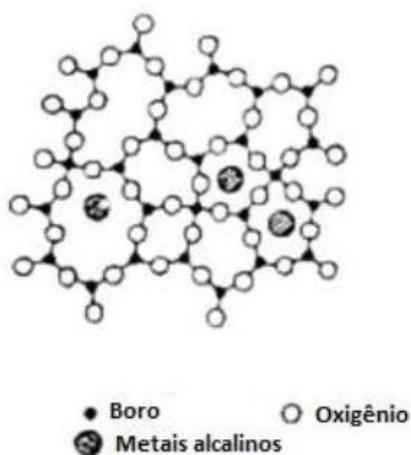
3.1.1.4 Vidros alumino-silicato

Com a adição de alumina a uma composição de vidro silicático, o óxido de alumínio atua como formador de rede mesmo sendo incapaz de formar rede vítrea sozinho. A alumina exerce seu papel de óxido intermediário. Como o alumínio é trivalente e o silício é tetra-valente, a coordenação tetraédrica da alumina aumenta a coesão da estrutura do vidro (AKERMAN, 2000).

3.1.1.5 Vidros borosilicatos

Envolvem uma combinação de poliedros triangulares BO_3^{-3} e os tetraedros de sílica na rede formadora de vidro. Porém, ao invés de uma rede tridimensional como a sílica vítrea, o óxido de boro é composto por uma rede de triângulos boro-oxigênio conforme a Figura 2 (SHACKELFORD, 2008).

FIGURA 2 Rede vítrea do óxido de boro



Fonte: Akerman, 2000.

A utilização de óxidos intermediários em vez de óxidos modificadores de rede confere ao vidro borosilicato um coeficiente de expansão térmica (coeficiente de dilatação) mais baixo do que vidros comuns. Por isso, são muito utilizados em utensílios domésticos que suportam variações térmicas. Outra utilização comum de vidros borosilicatos é em vidraria de laboratório também devido à menor presença de óxidos modificadores de rede fazendo com que o vidro seja mais resistente ao ataque químico, quando comparado com vidros comuns (AKERMAN, 2000).

Os vidros compostos de borosilicato, são padronizados por meio da certificação da norma específica da DIN ISO 3585. Esta Norma especifica as características do "vidro de borosilicato 3.3" usados para a construção de vidros de laboratório, plantas de vidro, tubulações e conexões. Essa especificação é utilizada quando, além de uma resistência química muito boa, se necessita de alta resistência ao calor e às mudanças de temperatura, assim como uma alta resistência mecânica

Os vidros do tipo borosilicato podem apresentar uma faixa estreita de composição de óxidos. Marçal (2011) reuniu em uma tabela comparativa, a composição teórica apresentada

pelos principais autores, caracterizando sua composição. A Tabela 1 apresenta uma adaptação da tabela comparativa apresentada pelo autor.

TABELA 1 Comparativo de composições entre vidros borosilicato

Componentes	Akerman (2000)	Callister (2007)	Askeland (2000)
SiO₂	80,6	81,0	81,0
AlO₃	2,0	2,5	2,0
B₂O₃	13,0	13,0	12,0
Na₂O	5,5	3,5	4,0

Fonte: Adaptado de Marçal, 2011.

A partir dessa comparação, podemos definir como que a composição média do vidro borosilicato concentração percentual em relação ao peso de 81% de Dióxido de Silício (SiO₂), por volta de 13 % de Trióxido de Boro (B₂O₃), e 4% de Óxido de Sódio (Na₂O).

3.1.2 Processamento

Uma das principais preocupações quando são utilizados materiais cerâmicos é o método de fabricação. Os vidros podem ser formados por um grande número de processos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros (SHACKELFORD, 2008). Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento. Esse processo de produção do vidro primário é relativamente simples, porque envolve, basicamente, quatro etapas: a mistura do material, fusão, modelagem (conformação) e resfriamento.

Quando as matérias-primas de um vidro se encontram fundidas, suas estruturas apresentam grandes semelhanças com aquelas de um líquido. Contudo, à medida em que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada (ALVES, etal 2001).

Os materiais vítreos, ou não-cristalinos, não se solidificam da mesma forma que os cristalinos. No resfriamento, à medida que ocorre a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais viscoso.

Na obtenção ou caracterização de vidros, a temperatura de transição vítrea é um dos principais parâmetros que devem ser considerados. Nesse ponto, é definido qual o estado do

material: abaixo dessa temperatura o material é considerado vidro, acima ele é considerado um líquido super-resfriado (CALLISTER, 2016).

Nesse ponto, a viscosidade deste líquido aumenta muito com o abaixamento de temperatura, chegando a um ponto, a partir do qual a viscosidade é tão alta que impossibilita qualquer movimentação de moléculas, umas em relação às outras. A partir deste ponto o material embora continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas amontoadas ao acaso sem um arranjo definido, ele passa a apresentar um comportamento semelhantemente ao sólido cristalino.

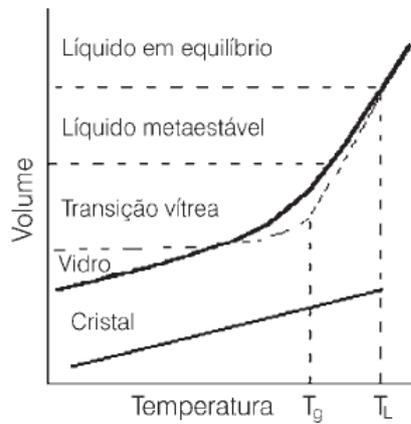
A temperatura em que ocorre cada um dos pontos depende da composição do vidro, ou seja, a capacidade de conformação desse vidro é especificada pela sua composição, além de variar de acordo com a taxa de resfriamento que o material foi submetido. Dessa forma, em diversos casos é preferível substituir uma temperatura de transição vítrea (T_g), pelo intervalo de transição vítrea, limitada para valores de T_g a altas e baixas taxas de resfriamento (ÁCACIO, 2006).

Para materiais cristalinos, existe uma redução descontínua de volume na temperatura de fusão. Entretanto para materiais vítreos, o volume diminui continuamente com a diminuição da temperatura, com uma inclinação na curva onde ocorre no ponto chamado temperatura de transição vítrea (T_g), até que ela atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir ao mesmo tempo. Essa temperatura, conhecida como temperatura de fusão, ocorre uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto a transformação líquido-sólido ocorre. Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico conforme é apresentado no Gráfico 1, que apresenta o gráfico da variação estrutural em função do volume e temperatura (ÁCACIO, 2006; CALLISTER, 2016).

Caso a taxa de resfriamento seja suficientemente rápido, e não tenha tempo suficiente para ocorrer à cristalização, um material não ordenado será obtido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (ÁCACIO, 2006).

A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva volume específico versus temperatura, culminando com o valor da viscosidade comentado anteriormente, é dita Temperatura de transição vítrea (T_g). A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino (ÁCACIO, 2006).

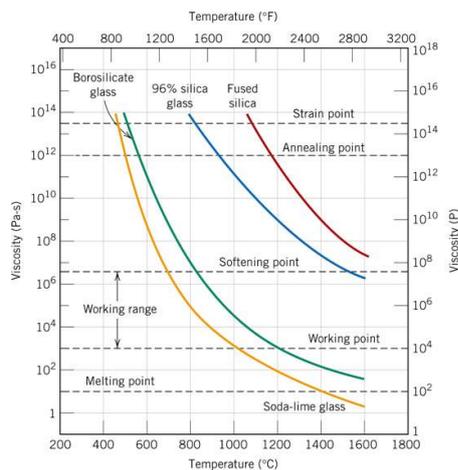
GRÁFICO 1 Variação estrutural em função do volume e temperatura



Fonte: ALVES, et al, 2001.

A viscosidade de um material vítreo é uma das mais importantes propriedades tecnológicas usadas na caracterização de amostras de vidro. A viscosidade de um vidro depende da sua composição e da temperatura. O gráfico de viscosidade, Gráfico 2, apresenta características que determinam as condições da temperatura de fusão, temperatura de trabalho, tratamento térmico, temperatura de refino, temperatura de trabalho, entre outras. (CALLISTER, 2016; MARÇAL, 2011).

GRÁFICO 2 Gráfico do logaritmo da viscosidade em função da temperatura



Melting point: ponto de fusão; Fused sílica: sílica fundida; Working Range: ponto de operação; Working Point: Ponto amolecimento; Annealing point: Ponto de recozimento; Strain point: ponto de deformação.

Fonte: CALLISTER, 2016.

3.1.3 Tratamento térmicos

De modo geral, o tratamento térmico consiste em aquecer e resfriar um material para que ela atinja as propriedades mecânicas desejadas. No caso dos materiais vítreos, podemos citar como as duas principais formas de tratamento térmico o recozimento e a têmpera.

3.1.3.1 *Recozimento*

As tensões internas, chamadas de tensões térmicas, são importantes nas cerâmicas frágeis, já que as mesmas podem levar a fratura do material por choque térmico. Uma vez que essas tensões estejam presentes, sua redução ocorre por meio do tratamento térmico de recozimento (CALLISTER, 2016). O alívio de tensões realizado através do recozimento da peça, e consiste em aquecê-la até a temperatura T_g da porção mais tensionada, deixar que todo o vidro da garrafa atinja o equilíbrio nesta temperatura, e em seguida esfriar lentamente para que toda a massa chegue a temperatura ambiente e não existam tensões residuais (AKERMAN, 2000).

3.1.3.2 *Têmpera*

Por meio da indução intencional de tensões residuais compressivas na superfície da peça, ela aumenta a resistência do material. O material é aquecido a uma temperatura acima da região de transição vítrea, porém abaixo do ponto de amolecimento, sendo então resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. As tensões residuais surgem das diferentes taxas de resfriamento entre as regiões da superfície e o interior. Inicialmente, a superfície se resfria mais rapidamente e, uma vez que se tenha resfriado até a temperatura abaixo do ponto de deformação, ela se torna rígida. Com a continuação do resfriamento, o interior tenta se contrair em maior grau que o agora rígido exterior permite. Desta forma, o interior tende a puxar o exterior para dentro, ou a impor as tensões radiais voltadas para dentro. Como consequência, após o resfriamento, ela contém tensões de compressão em sua superfície, com tensões de tração nas regiões interiores (CALLISTER, 2016).

Assim, para que o material temperado sofra uma fratura, a magnitude de uma tensão de tração aplicada externamente deve ser alta o suficiente para, superar a tensão residual de compressão na superfície e para tensionar a superfície em tração o suficiente para formar uma trinca, a qual poderá então se propagar.

3.2 RECICLAGEM DO VIDRO

Os materiais ditos reciclados são definidos como aqueles que podem voltar ao seu estado original, ou seja, aqueles que após utilizados, podem ser transformados novamente em um produto igual ao de origem (LINO, 2011).

Vale ressaltar que a maioria embalagens de vidro podem ser totalmente reaproveitadas no ciclo produtivo, sem ocorrer nenhuma perda de material. A utilização do próprio vidro, como matéria prima, proporciona economia de energia e provoca menos emissões de gás carbônico (CO₂). O uso da reciclagem possibilita uma menor ocupação dos aterros sanitários, ampliando sua vida útil e impedindo o aumento da impermeabilização do solo, além de diminuir o consumo de recursos naturais (LINO, 2011).

Como qualquer atividade humana, a reciclagem traz ganhos ambientais; entretanto, essa mesma atividade pode causar impactos para o meio ambiente. De acordo com o tipo de resíduo, a tecnologia empregada e a utilização proposta para o material reciclado, o processo de reciclagem pode se tornar mais impactante do que o próprio resíduo antes de ser reciclado. Dessa forma, o processo de reciclagem acarreta riscos ambientais que precisam ser adequadamente gerenciados (ÂNGELO et al, 2001).

Segundo dados apresentados pelo CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem- associação sem fins lucrativos, com o objetivo de promoção da reciclagem), em 2013 foram produzidos em média 980 mil ton/ano de embalagens vítreas, mas apenas 45% de matéria-prima dessa produção era de origem reciclada na forma de cacos. Entretanto, uma parcela alta dessa composição reaproveitados como matéria-prima pela indústria, não são transformados no produto inicial, mas em outros completamente diferentes, podendo ser aplicada na composição de asfalto e pavimentação de estradas, produção de espuma e fibra de vidro, bijuterias e tintas reflexivas por exemplo.

Quando encaminhados a reciclagem, o vidro bruto é estocado em tambores, onde passa por um processo de triagem para retirada de corpos estranhos e contaminantes. Após a retirada de impurezas como pedras, plásticos e vidros indesejáveis, são utilizados eletroímãs, que separam os metais que contaminam o material, seguido por um processo de lavagem para a retirada de outros tipos de contaminantes, como terra, restos alimentares, sujidades, entre outros. Finalmente o vidro é quebrado em fragmentos menores para um processo de moagem final. Em seguida ele é armazenado para posteriormente abastecer a indústria vidreira, nas quais

o resíduo de vidro é incorporado ao processo de fabricação das embalagens, para ser fundido juntamente com os outros materiais (LINO, 2011).

O vidro coletado para reciclagem, não pode ter impurezas e nem ser contaminado para garantir a qualidade do material refundido. Ou seja, é importante saber qual tipo de vidro a indústria necessita, posto que as sucatas vítreas devem corresponder a quatro critérios: devem ser separadas por cor; devem estar livres de contaminação; devem atender às especificações de mercado; devem ser vidros de embalagens (RECICLOTECA, 1997).

Reindl (1998) apresenta que as causas de contaminação mais comuns presentes nos materiais sucateados são os materiais cerâmicos, como canecas, pratos e louças; vasos de jardim de argila; vidro de laboratório; copos tipo cristal e opacos; espelhos; pára-brisas e vidros de janelas; cerâmica resistente ao calor, como pyrex ou vision; bulbos de lâmpadas.

Os vidros que passam por diferentes tratamentos, como espelhos, vidros coloridos, blindados, laminados e temperados, recebem uma porcentagem diferente de substâncias químicas ou passam por tratamento térmicos que pode ocasionar um produto reciclado com uma característica diferente do produto idealizado. Sendo assim esses tipos não podem ser reciclados junto com o vidro branco limpo (PINTO, 2014).

Geralmente a destinação do vidro reciclado ocorre da seguinte maneira: o laminado, depois de devidamente tratado, vai para as fábricas de garrafas de cerveja; o temperado, geralmente, vira lâ de vidro; e o vidro plano pode ser agregado como fundente na composição dos esmaltes cerâmicos ou em tinta para sinalização. Também pode ser utilizado no mercado de abrasivos, limpeza de peças e polimentos (LINO, 2011).

Mesmo que correspondente a uma pequena parcela, uma das fontes de resíduos de vidros são gerados em laboratórios de pesquisa, resultantes de experimentos e aulas, como é o caso de universidades e faculdades.

Os resíduos de vidros de laboratório gerados nas instituições de ensino apresentam grande diversidade de composições e tratamentos térmicos utilizados na sua produção, dificultando o estabelecimento de um tratamento e/ou uma disposição final padrão para todos (GERBASE et al, 2005).

Esses tipos de materiais, que são tratados como contaminação no material que pode ser reciclado, têm merecido grande atenção da pesquisa em vários países, em busca de desenvolvimento de processos adequados de reciclagem ou a busca por novas oportunidades de aplicação para o vidro rejeitado da reciclagem (ALVES, et al, 2001).

Embora pesquisas e avanços técnicos sejam constantes na direção de transformar e reciclar vidros usados em produtos, poucas tem sido as variedades encontradas para aplicação dos descartes. Uma das aplicações que vem sendo estudadas é a aplicação uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração.

3.3 MOAGEM DE VIDRO

Na indústria cerâmica, o principal objetivo do processo de moagem é a redução do tamanho das partículas das matérias-primas através da ação dos corpos moedores, que normalmente é realizada em moinhos. O impacto e o atrito provocados entre os corpos moedores e as paredes internas sobre as matérias-primas promovem a diminuição das partículas (NANDI, 2009).

Sabe-se também que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo processo de fabrico, que é relacionado diretamente nas características finais do produto (RIBEIRO, 2001).

Ribeiro (2001) afirma que de um modo geral, o rendimento da moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima, como por exemplo, a dimensão e forma inicial das partículas, a dureza do material (resistência à compressão, ao choque e à abrasão), a sensibilidade à variação da temperatura.

Há diversas variantes, geralmente costuma-se usar a denominação geral moinhos de para englobar todos os modelos. Dentre os tipos mais comuns, podemos citar os de bolas comum, moinho de barras, moinho tubular e o moinho de compartimentos. Além desses, podemos citar a moagem de alta energia como importante ferramenta na obtenção de material nanoparticulado.

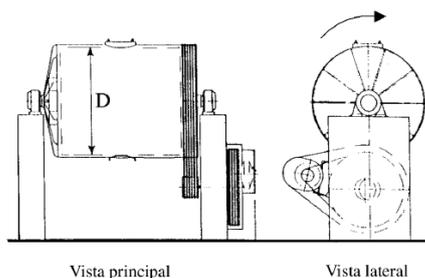
O moinho de baixa energia é mais eficaz para promover a homogeneização da mistura Enquanto que a moagem de alta energia, além de homogeneizar, atua no refinamento das partículas das fases presentes, promovendo até mesmo alterações microestruturais no material (SURYANARAYANA, 2001).

3.3.1 Moinhos de bolas Convencional

O moinho de bola, é um equipamento constituídos por um cilindro oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é imprimido um movimento de rotação. É bastante

utilizado na indústria cerâmica, nomeadamente para a moagem de pastas, ou dos seus componentes duros, podendo ocorrer moagem a seco ou úmido, podendo o processo ser contínuo ou intermitente. No seu interior, forrado com um material duro ou com borracha, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a serem moídos (RIBEIRO, 2001). A Figura 3 apresenta o esquema de funcionamento do moinho de bolas pelas vistas laterais e frontais do moinho.

FIGURA 3 Moinho de bolas



Fonte: RIBEIRO, 2001.

A aplicação do moinho de bolas é uma das técnicas tradicionais no processamento de pós, sendo utilizado além da redução de tamanhos de partículas, aplicado para obtenção de uma eficaz homogeneização de misturas. O uso desse equipamento é amplamente utilizado, desde aplicações nos trabalhos industriais e laboratoriais, durante o processamento de fármacos, minérios, fertilizantes, alimentos, metais, tintas, argamassas, cerâmicas, catalisadores, e diversos outros produtos (PAULA, etal 2014).

3.3.2 Moinhos de alta Energia

A moagem de alta energia (*mechanical alloying*) é um processo onde as partículas são continuamente fraturadas e soldadas a frio pela ação contínua de forças de impacto. Ela permite a obtenção de materiais nanoestruturados, além de possibilitar o desenvolvimento de fases amorfas, a síntese de novas fase cristalinas e semicristalinas, a indução de reações químicas a baixas temperaturas, ligas metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas entre outras aplicações (SURYANARAYANA, 2001).

A moagem de alta energia inicia com a adição dos pós de partida no recipiente de moagem, onde são adicionadas as esferas (ou cargas) de moagem, numa correta relação de

proporção em massa de esferas e da amostra (pó). Após os parâmetros como tempo de moagem, velocidade, energia, temperatura, relação em massa de bolas para massa de pó, uso de substâncias como agentes para controle de processo serem definidos, o recipiente é acoplado no moinho para o processo de moagem (PINTO, 2008).

Os processos de soldagem à frio e de fratura das partículas durante o processo tem sua cinética regida por alguns fatores relevantes, como sua morfologia pré-moagem, granulometria dos pós, e principalmente pelas propriedades mecânicas dos corpos sob moagem. A natureza dos impactos tende a diminuir o tamanho das partículas a tamanho nanométrico passado certo tempo. Mas excedendo tal tempo, o tamanho de partícula médio mantém-se constante. Outro fator importante na análise dos processos de moagem de alta energia é a natureza dos corpos submetidos à moagem, sendo obtidas diferentes respostas do material à moagem, para diferentes propriedades mecânicas e morfológicas do próprio material, além de outras variáveis influentes. Como exemplo destas, pode-se citar novamente o tamanho de grão e partícula dos pós reagentes (CINTHO; CAPOCCHI, 2003).

Existem diferentes tipos de moinhos de alta energia onde a diferença básica reside nos diferentes mecanismos que cada moinho é capaz de proporcionar ao material processado. Devido a estes diferentes mecanismos, torna-se evidente a diferença na capacidade no fornecimento de energia ao material moído por cada moinho (CINTHO; CAPOCCHI, 2003). Dentre os principais tipos de moinhos para obtenção de materiais nanométricos, podemos apresentar:

3.3.2.1 Moinho planetário

Este moinho promove a moagem semelhante ao moinho de bolas convencional, onde o frasco de moagem apresenta movimentos de rotação e translação simultaneamente. (CINTHO; CAPOCCHI, 2003). Levando os frascos e corpos moedores a sofrer a ação de uma força centrífuga, que junto à rotação promove a moagem do material. Sendo então um processo semelhante ao um moinho de bolas convencional, porém com a aceleração equivalente à gravitacional aplicada ao plano horizontal e com muito maior intensidade. Este tipo de moinho possibilita o processamento de pequenos e médios volumes, permitindo a realização de moagens com atmosfera controlada, moinho produzido comercialmente.

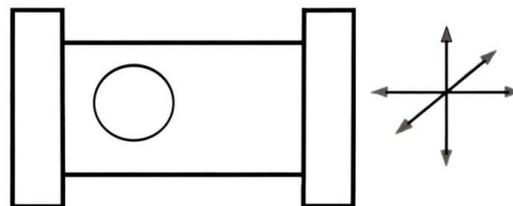
3.3.2.2 Moinho por atrito

Baseado na movimentação das esferas em um frasco por meio de uma haste giratória com braços transversais. Conhecido como Atritor, ele conta com a possibilidade de variação de energia da moagem por meio do controle de rotação (CINTHO; CAPOCCHI, 2003). A alta rotação proporciona a alta energia de moagem ao sistema. Neste equipamento há também a possibilidade de processamento sob atmosfera controlada e variação de energia de moagem por meio do controle de rotação.

3.3.2.3 Moinho vibratório tipo SPEX

As moagens com a utilização de moinho vibratório “SPEX” têm como seu principal diferencial o alto fornecimento de energia ao sistema em relação aos moinhos convencionais, sendo o moinho “SPEX” considerado o tipo de moinho com maior capacidade de fornecimento de energia ao sistema (SURYANARAYANA, 2001). A alta eficácia deste processo se deve aos sequenciais choques de alta energia entre as partículas submetidas à moagem, e entre as partículas e os corpos moedores, o que promove suscetíveis soldagens e fratura de partículas de reagentes. O jarro de moagem padrão e exemplos de corpos moedores utilizados são apresentados na Figura 4.

FIGURA 4 Desenho esquemático da movimentação do jarro do moinho tipo SPEX



Fonte: Gaffet, E.; et al, 1999

Consiste num sistema mecânico em movimentos circulares e tridimensionais no frasco de moagem, onde ocorre acontece a colisão entre os corpos moedores e a parede do jarro fazendo com que aconteça a moagem e mistura da amostra (SURYANARAYANA, 2001). Sua capacidade de processamento é pequena, porém a energia aplicada é alta devido a frequência e velocidade de impacto. O moinho SPEX tem sua capacidade de processamento restringida a pequenas quantidades de pó se comparado aos outros tipos de moinhos.

A moagem de bolas convencional ocorre com as partículas sendo mecanicamente misturadas, com alteração do tamanho e forma dos cristalitos, porém, com composição química constante. Na moagem de alta energia, além das fraturas, podem ocorrer alterações estruturais (mudanças de fase, amorfização) e ocorrência de reações como redução de óxidos, síntese de compostos, elaboração de ligas metálicas, etc. Isso é o que distingue a moagem de alta energia dos processos de cominuição convencionais, a capacidade de gerar transformações microestruturais no material processado (CASTRO, 2015).

3.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O peneiramento é um dos métodos mais antigos na área de processamento de pós e, até hoje, é usado com aplicação comprovada numa variedade de indústrias e nas mais diferentes áreas.

Em termos técnicos, o peneiramento é compreendido como um processo de classificação de partículas por tamanho. Embora fatores como forma e densidade das partículas sejam significativos nesse processo, o tamanho da partícula ainda é o fator predominante na classificação por tamanho (VALIRE; WENNEN, 1980).

Essa técnica consiste em peneirar uma quantidade de material através de uma série de peneiras, e em seguida, o material presente em cada peneira é quantificado pela massa. As dimensões das aberturas de cada peneira, são definidas por milímetros ou em abertura por polegadas linear (definido como MESH) A distribuição do tamanho de partículas é associada a fração mássica retida (CREMASCO, 2012).

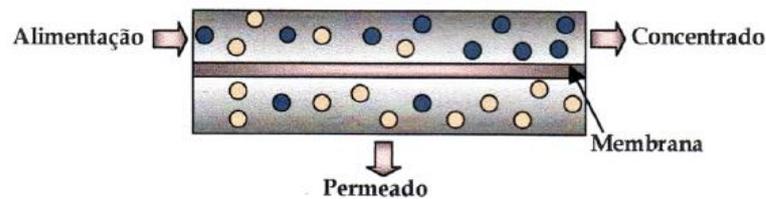
A partir dos dados de abertura, peso e porcentagem retida, é possível a construção dos gráficos que servem de base para o cálculo da distribuição granulométrica do material que foi peneirado.

3.5 MEMBRANAS FILTRANTES

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas soluções e atua como uma barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções. (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). Nesse processo, ocorre a separação da solução de alimentação em duas fases, uma denominada “concentrado”, mais rica na espécie menos permeável, e outra, chamada “permeado”, mais diluída em relação a esta mesma espécie. Essa

membrana restringe a passagem das espécies presentes na alimentação, conforme é apresentado na Figura 5 (NOBREGA, 2016).

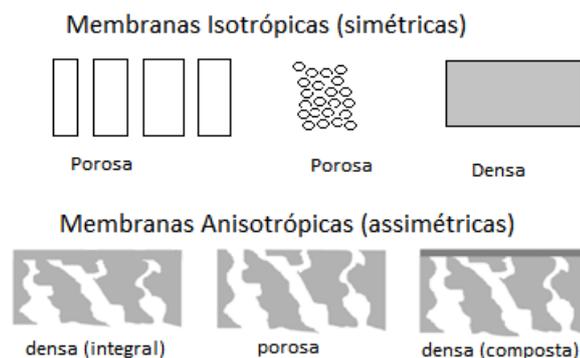
FIGURA 5 Representação esquemática do processo de separação por membranas



Fonte: Duarte, 2003.

De acordo com a superfície da membrana que fica em contato com a mistura de alimentação, podemos classifica-las como membranas densas ou membranas porosas, representadas pela Figura 6. Tanto as membranas densas, quanto às porosas, podem ou não apresentar variações na morfologia ao longo da espessura, ou seja, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas isotrópicas apresentam a mesma estrutura ao longo de sua extensão transversal, já as membranas anisotrópicas apresentam variações estruturais ao longo de sua espessura (VENTURA, 2008).

FIGURA 6 Classificação das membranas quanto a morfologia



Fonte: Habert et al,2006.

No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o material utilizado e as

substâncias a serem separadas, bem como a espessura, são parâmetros importantes (HABERT, et al, 2006).

A escolha da membrana a ser utilizada em determinada aplicação, está vinculada principalmente as suas características intrínsecas, como permeabilidade e seletividade. Estas características podem ser avaliadas em testes de laboratórios (Habert et al, 2006). Sendo a permeabilidade a capacidade do permeado atravessar a membrana em um determinado intervalo de tempo para uma determinada diferença de pressão. E a seletividade a capacidade da membrana excluir um determinado soluto em relação aos outros presentes na mesma solução de alimentação.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. A força motriz que promove o escoamento do sistema de permeamento na membrana, pode ter diferentes naturezas, e devem ser analisadas para a maximizar o rendimento do sistema e melhorar o processo. Na maioria dos casos são utilizados gradiente de pressão, mas existem outras naturezas da força, como campos elétricos e até potenciais químicos, que promovem a difusão de partículas (SANTOS,1999).

As membranas com a presença de poros realizam a separação pela diferença do tamanho de poros com relação ao tamanho das partículas presentes na solução. Dessa forma, as partículas maiores que os poros ficam retidas na parte superior da membrana, enquanto as menores a permeiam até o outro lado.

As membranas densas têm outro mecanismo de separação. Baseiam-se na velocidade difusiva da partícula pela membrana. Enquanto algumas partículas tem uma grande afinidade com a membrana, outras tem pouca ou não a tem e dessa forma a partícula que tem maior afinidade se move com maior velocidade e o demais pouco permeiam ou não permeiam a membrana (muitas vezes sendo necessário que as espécies do sistema sejam antagônicas, ou seja, uma tenha afinidade pela membrana e a outra não (HABERT et al, 2006).

Em geral, os processos de separação por membranas porosas são classificados em termos do tamanho dos poros ou do peso molecular de corte e da pressão aplicada. Com base no tamanho dos poros, as membranas são classificadas em quatro grupos principais, a saber, Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) (PUCCA, 2010).

A Tabela 2 mostra os diferentes tamanhos de partículas que cada processo de separação por membrana é capaz de reter (KAUSHIK, 2008).

TABELA 2 Relação entre os tipos de filtração e tamanho partícula retida

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

Fonte: KAUSHIK, 2008.

O tamanho dos poros nas membranas influencia na classificação, do tipo de filtração e consequentemente que tamanho de partículas a membrana será capaz de reter na sua superfície. Por outro lado, as condições de preparo determinam a morfologia de membranas anisotrópicas ou isotrópicas e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte (HABERT et al, 2006).

Filtros de materiais vítreos são indicados para emprego em meios ou condições quimicamente agressivas, como em algumas áreas de biotecnologia e de medicina. Membranas confeccionadas de vidros, em diversas porosidades, apresentam considerável eficiência quando empregadas em processos de dessalinização de águas em sistemas de osmose sobre pressão. Inúmeras outras aplicações podem ser citadas, mas a finalidade será comprovar que as membranas têm uma grande utilização em produtos consumidos atualmente (NOBLE; STERN, 1995; Elmer, 1978 *apud* ASSIS, 1998).

3.6 PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POR TÉCNICA DO PREENCHIMENTO

As membranas podem ser preparadas em configurações diversas, como tubular, planas e fibras ocas, e com variações na sua estrutura, dependendo do processo de fabricação utilizado. A porosidade final da membrana e o tamanho médio de poros dependem, entre outros fatores, do material, da granulometria do particulado, da temperatura e tempo de residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde.

O processamento das membranas pela técnica do preenchimento (*filler principle*), é apresentado por Siebers (1989), no qual uma fase solúvel em água, não-sinterizável, é adicionada ao pó de vidro. Em seguida, a mistura passa por uma etapa de sinterização, sendo a fase não-sinterizável removida por meio de uma lavagem que contribui para o controle da estrutura porosa.

A técnica de preenchimento é dita como uma técnica simples e envolve baixa complexidade instrumental sendo uma técnica apropriada ao processamento e confecção de membranas de vidros, sendo fortemente baseado em processos cerâmicos em especial nos conceitos de sinterização por fluxo viscoso (VIEIRA, 1999).

A distribuição e a conectividade entre os poros são fatores determinantes em processos de filtração. A estrutura final da membrana conta com uma combinação de poros formados por mecanismos diversos, ou seja, poros resultantes da interrupção térmica, sem influência do sal; poros formados pela retenção de gases ou por estágio final de sinterização, que geralmente são isolados e de formato esféricos e os poros decorrentes do envolvimento e solubilização dos grãos do sal (ASSIS, 2006).

Em princípio, a técnica do preenchimento estabelece uma relação entre a quantidade de sal adicionada e a porosidade gerada. Há evidentemente um limite máximo de adição a partir do qual é sensivelmente reduzido o grau de sinterabilidade com ocorrência de perda da resistência mecânica (PUCCA, 2010).

Por outro lado, a morfologia resultante é predominantemente isotrópica porosa. Em geral, o tamanho médio de poro pode ser ajustado pela manipulação das condições de preparo. Entretanto, o controle da distribuição de tamanhos é difícil e, normalmente, uma dispersão elevada é obtida (HABERT et al, 2006).

A produção de membranas por *filler principie* envolve algumas etapas de construção. Após a seleção dos pós de acordo com o a faixa de retenção, o processamento das amostras passará por três etapas para a produção das membranas filtrantes: a compactação do material, a sinterização e a remoção do agente formador de poros.

3.6.1 Compactação

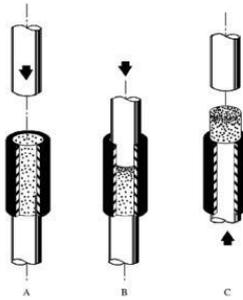
Utilizando a faixa de operação do tamanho das partículas selecionadas, a mistura da fase sinterizável e da não sinterizável são compactados em uma prensa hidráulica, sendo essa uma etapa determinante para a espessura da membrana.

A prensagem de pós, consiste em uma massa pulverizada que é compactada no formato desejada, pela aplicação de pressão. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaços vazios é minimizados com o emprego de partículas maiores misturadas com partículas finas em proporções apropriadas (CALLISTER, 2016).

Existem três procedimentos básicos para a prensagem de pós: a prensagem uniaxial, prensagem isostática e a prensagem a quente. Em uma prensagem uniaxial, ilustrada pela Figura

7, o pó é compactado em uma matriz metálica mediante pressão aplicada em uma única direção. A peça conformada assume configuração da matriz e da punção pelo qual pressão é aplicada. Esse método é restrito a formas relativamente simples, entretanto as taxas de produção são altas e o processo é barato. (CALLISTER, 2016).

FIGURA 7 Prensagem por ação simples

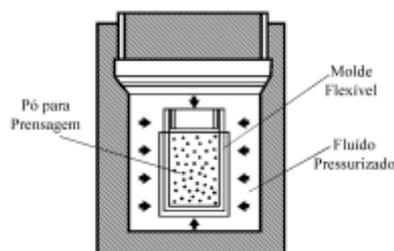


Fonte: Albaro, 2001.

Na prensagem isoestática, o material está contido em um involucro de borracha, e a pressão é aplicada por um fluido, apresentando a mesma magnitude em todas as direções). É possível obter formas mais complexas que aquelas obtidas na prensagem uniaxial, porém demanda mais tempo e é mais cara (CALLISTER, 2016).

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado, como o esquema na Figura 8. Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregado na fabricação de peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras (ALBARO, 2001).

FIGURA 8 Esquema Prensagem isostática



Fonte: Albaro, 2001.

3.6.2 Sinterização

Nessa etapa, com a aplicação de calor após a compactação, as partículas serão unidas, a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, adquirindo a formação da membrana pela presença da fase não-sinterizável. Este processo de aquecimento abaixo do ponto de fusão é conhecido como sinterização (GOMES, et al 2007).

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica.

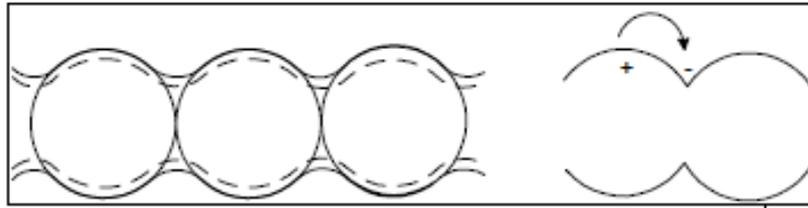
Durante o estágio inicial da sinterização, ocorre a formação de a formação de pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes, além disso, um contorno de grão se forma em cada pescoço, e cada interstício da partícula torna-se um poro. A medida que a sinterização avança, os poros vão diminuindo e de forma mais esférica, como é representado pela Figura 9 (CALLISTER, 2016).

O crescimento do pescoço introduz mudanças importante nas propriedades durante o processo de sinterização, sendo que os mecanismos que envolvem o crescimento é um processo complexo e diretamente relacionado com a energia superficial. Pós apresentam uma alta área superficial e contém um excesso de energia que associado à uma temperatura suficientemente alta, favorece o transporte de massa por processos difusivos como a difusão pela matriz, difusão por contorno do grão e fluxo viscoso. O movimento de um átomo para a região do pescoço é favorecido no aquecimento, pois há uma redução na energia superficial, devido ao decréscimo da área superficial total, caracterizando assim o início do processo de sinterização. (VIEIRA, 2012).

Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas.

Sob o aspecto do processamento de materiais cerâmicos, nos quais o vidro se encaixa, a definição é colocada em função da remoção de poros entre as partículas, a partir da compactação inicial, acompanhada por uma retração dimensional. Assim, a microestrutura resultante durante o processo de sinterização se faz pela união entre as partículas com o desenvolvimento inicial de um “pescoço”. A Figura 9 mostra o modelo hipotético da formação deste pescoço.

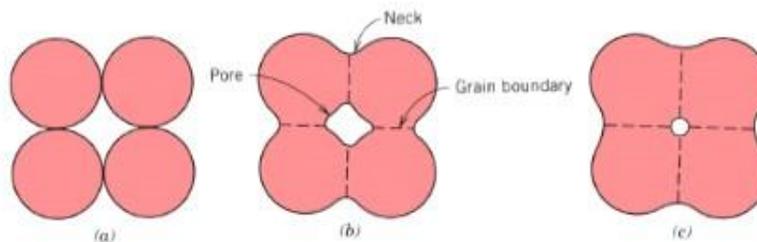
FIGURA 9 Representação Esquemática da formação de pescoço no processo de sinterização



Fonte: Vieira, 2012.

A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. A formação dos contornos de grão e crescimento dos pescoços interpartículas ocorre por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo, como podemos verificar na Figura 10 (GOMES, 1995).

FIGURA 10 Estágios da sinterização
a) Partículas de pó após prensagem
b) Coalescência das partículas e formação de poros
c) Mudança na forma e tamanho de poros com o avanço da sinterização



Fonte: Callister, 2016

Para que haja esse deslocamento inicial, na difusão por ativação térmica há a necessidade de vencer um potencial de energia de ativação, necessária ao início do deslocamento atômico. No processo cerâmico, tanto a formação de vacâncias quanto o movimento de átomos dependem sobre o número de átomos com energia igual ou acima da energia de ativação. O número de átomos com energia superior à energia de ativação segue a lei de Arrhenius, de acordo equação 1.

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Equação 1

Sendo:

Ea = energia de ativação (KJ/mol);

k= constante de velocidade;

A=fator de frequência

R = Constante dos gases ideais (8,314 J/K.mol)

T = temperatura absoluta (K);

Como a energia de ativação para a difusão de um átomo através de uma estrutura cristalina é caracterizada pelo pulo por uma barreira de energia. Conforme a sinterização vai evoluindo, a porosidade da estrutura vai sendo fechada, à medida que o material vai sendo deslocado para preencher os espaços vazios. De acordo com a maneira que ocorre esse deslocamento, acaba indicando o tipo de sinterização que ocorre (VIEIRA, 2012).

Em respeito a densificação, em geral, a sinterização de pós é fortemente afetada pela aglomeração de partículas, poros e variáveis de processamento. O comportamento de densificação da sinterização de pós pode ser analisado a partir das perspectivas de ambos, o da termodinâmica e da cinética do processo (PALMEIRA, 2012)

Silva (1998) afirma que para que o processo de densificação (eliminação da porosidade) de uma massa de partículas em contato físico, é necessário que a energia livre total do sistema seja diminuída. O decréscimo da energia é considerado como a força motriz do processo. Se o sistema caminha para o estado de mínima energia, a determinadas condições, então é válido a igualdade da equação 2.

$$\Delta G = \Delta G_s + \sum \Delta G_i < 0 \text{ (A)}$$

Equação 2

Onde:

ΔG = variação de energia livre total pelo sistema (KJ);

ΔG_s = variação de energia interfacial (KJ);

ΔG_i = variação de energia devido a algum outro processo (KJ);

A busca pela diminuição da sua energia total que leva o sistema a sinterizar. Como a superfície total de um sistema de partículas é a soma da superfície de cada partícula, é possível diminuir a energia do sistema, diminuindo sua área superficial.

Durante a sinterização, as partículas se unem mais intimamente, reduzindo a porosidade. A força motriz desse processo é fornecida pela diminuição da energia superficial, devido ao contato e crescimento entre grãos, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade.

Grosseiramente, a sinterização pode ser classificada em dois tipos básicos: sinterização em fase sólida e sinterização por fase líquida. A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos (GOMES, et al 2007; VIEIRA, 2012).

Dentre esses dois tipos de sinterização, na sinterização em fase sólida é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida. Obviamente existem muitas variações de cinética de sinterização, devido a enorme variedade de materiais sinterizáveis, suas relações e as relações entre estas e os fatores geométricos significantes (tamanho e forma de partículas) (SILVA, 1998).

A Sinterização via fase sólida sólido pode ocorrer por dois mecanismos de transporte predominantes:

3.6.2.1 Sinterização pelo transporte pela superfície

Este mecanismo envolve o movimento atômico por deslocamento superficial, não ocasionando uma variação no espaçamento entre as massas envolvidas (sem densificação), pois o fluxo de massa se origina e termina sobre a superfície da partícula. O movimento atômico pode ocorrer por evaporação-condensação; difusão superficial ou difusão por volume. A difusão de superfície e evaporação-condensação são os dois principais mecanismos de transporte de superfície que controlam a sinterização da maioria dos materiais cerâmicos. O

mecanismo de evaporação-condensação envolve a evaporação de átomos da parte convexa (energeticamente instável) do sistema para posterior condensação sobre as áreas côncavas, ou seja, na região do pescoço (energeticamente estável), não sendo este um processo determinante em sinterização em fase sólida

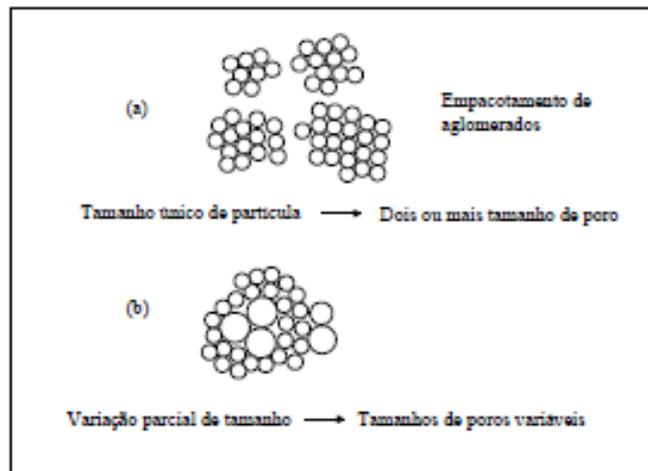
3.6.2.2 Sinterização pelo transporte pela matriz ou volume

Neste mecanismo, o crescimento do pescoço se faz por intermédio do movimento atômico pelo interior da partícula, depositando-se na região do pescoço. Dentro desta classe, os principais mecanismos de transporte pela matriz, são: fluxo plástico; difusão por contorno de grão; difusão por volume e fluxo viscoso, sendo este último determinante na sinterização de vidros (VIEIRA, 2012).

As difusões por contorno de grão ou por volume são os principais mecanismos em escala atômica que levam a densificação e promovem o fluxo viscoso, se uma fase vítrea está presente. Nesse tipo de difusão, existe uma grande influência da dimensão dos pós. Na Figura 10 temos duas configurações diferentes, em 12 (a), temos agregados de partículas monodispersos, sendo que no final da sinterização teremos formado uma hierarquia de tamanhos de poros, ou seja, poros pequenos entre as partículas primárias e poros grandes entre os aglomerados. Esta condição é geral e independente do movimento viscoso. Vemos que se o compacto inicial possuir partículas de um mesmo tamanho, a sinterização, independente do mecanismo dominante, causa uma retração homogênea nos diversos grupos de poros.

Então, a retração é assim inicialmente determinada pela taxa de coalescência entre partículas primárias e no estágio final pela coalescência dos aglomerados densificado. Na Figura 11 (b), tem-se uma distribuição que é denominada de anárquica ou bimodal, pois apresenta um arranjo caótico de pequenas e grandes partículas. As partículas pequenas tendem, evidentemente, a coalescer mais rapidamente e são impedidas pela coalescência mais lenta das maiores. As partículas menores, dessa forma impõem uma força compressiva sobre as partículas maiores acelerando a coalescência destas partículas por movimento viscoso. Já, as partículas maiores impõem uma força contrária à imposta pelas partículas menores. Ou seja, as diferenças nas dimensões dos pós geram tensões que, de certa forma, estabelecem o início do fluxo viscoso no sistema (VIEIRA, 2012).

FIGURA 11 Representação esquemática da microestrutura no empacotamento



Fonte: Vieira, 2012.

3.6.3 Remoção do Sal

A introdução de uma fase não sinterizável a ser posteriormente removida, na Técnica do Preenchimento, de certa forma tira proveito das características do movimento viscoso, possibilitando o envolvimento da fase viscosa moldando os poros na peça o que permite a produção de elementos com certo controle de porosidade.

Com a membrana sinterizada e resfriada, a remoção da fase não sinterizável é realizada por meio da fervura das membranas em banho maria, durante algumas horas. A eficiência dessa remoção pode ser quantificada, por meio da razão entre o valor da massa que foi removido após a fervura do material e da quantidade que foi adicionada de sal na produção da membrana.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSAS

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação as membranas podem apresentar diferenças representativas em termos funcionais e morfológicos. O conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte é importante para uma melhor compreensão dos fenômenos

envolvidos nos problemas de separação, assim como fornece informações que permitem selecionar a melhor morfologia para uma dada separação (HABERT et al, 2006).

Uma membrana porosa está caracterizada se forem conhecidos os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros. Qualquer que seja a técnica de caracterização empregada um dos problemas a ser enfrentado é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. Os poros, via de regra, são irregulares. No entanto, algumas hipóteses são efetuadas de maneira a que se possa utilizar modelos conhecidos.

Determina-se a morfologia de uma membrana por métodos tanto diretos quanto indiretos. Os métodos diretos mais utilizados são os de observação ótica, sendo uma delas e a mais utilizada, a microscopia eletrônica de varredura, que infelizmente só observa uma pequena faixa de tamanho de poros, pois existem poros muito pequenos que não podem ser identificados, sendo considerado uma análise qualitativa. Os métodos indiretos determinam principalmente o tamanho e densidade de poros, sendo assim considerados uma análise quantitativa (HABERT; et al,2006).

Os métodos escolhidos variam para os diferentes tipos de membranas a serem estudados. Dentre os aplicados no presente trabalho, podemos apresentar:

3.7.1 Análise da Microestrutura

Basicamente são utilizadas duas técnicas para caracterização de membranas: a microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) que permitem uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa de membranas de microfiltração. Além disso, a microscopia eletrônica tem sido muito utilizada na análise das subestruturas porosas das membranas anisotrópicas. O limite de resolução dos microscópios eletrônicos de varredura está por volta de 0,01 μm (10 nm) e, por este motivo, é possível uma boa caracterização de membranas de microfiltração que apresentam poros na faixa de 0,1 a 10 μm (HABERT; et al,2006).

O MEV-FEG é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG) permite obtenção de imagens detalhadas da morfologia dos materiais com resolução de até 1 nm e determinação do tamanho de partículas de dimensão mínima de 10 nm. Com a técnica de MEV-FEG é possível obter imagens de topografia utilizando elétrons secundários, estudar a porosidade, defeitos, contaminações, granulometria e morfologia dos materiais.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Outra característica importante do MEV-FEG é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura (MALISKA).

No caso de materiais que não apresentam uma boa condutividade, a microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo exige a realização de uma metalização da superfície da amostra por meio de uma liga de Au/Pd.

3.7.2 Análise de EDS

No equipamento MEV-FEG 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). A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia como do seu comprimento de onda. Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos (CUNHA, et al, 2003).

Por meio de uma varredura dos componentes, a análise de EDS, além de permitir a análise da composição do tipo de vidro utilizado, permitirá analisar a presença do sal utilizado como agente não-sinterizável, de acordo com os resultados das proporções da análise dos componentes químicos da superfície. Pode-se ainda, verificar a possibilidade da contaminação da amostra, devido as paredes do jarro ou das esferas utilizadas nas moagens.

3.7.3 Porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água

Os poros devem ser analisados com a finalidade de observar e tentar entender com a membrana irá se comportar no processo em relação ao tamanho das partículas que irá reter no sistema. A análise de densidade aparente é uma das mais simples e eficazes para determinação da presença de poros no sistema. Nos processos de microfiltração, a porosidade da membrana associada a uma boa permeabilidade e resistência mecânica são propriedades importantes para condução de processos com altos fluxos de permeados, que resulta num aumento da separação.

A densidade, propriedade física da matéria que reflete o estado de agregação desta. Em materiais porosos, a região ocupada por poros é preenchida com ar, que possui um estado de agregação muito diferente do estado de agregação do sólido não poroso e, por isso, o volume de poros em um material tem grande influência sobre a densidade deste (GREGG; SING, 1997)

Com estes dados de massa obtidos utilizando o princípio de Arquimedes (massas úmidas, imersas e secas) é possível analisar quantitativamente esses três parâmetros de caracterização das membranas: a porosidade aparente e a absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente das membranas.

A Porosidade aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra, pode ser calculada por meio do método gravimétrico, segundo os cálculos que relacionam o peso da amostra úmida, peso da amostra seca e peso da amostra imersa em água (SANTOS, 2014).

A absorção de água pode ser definida como o ganho percentual de massa adquirido pela amostra quando absorve o máximo de água, sendo calculada a partir dos dados de massa úmida e massa seca das membranas.

Para determinação da densidade aparente, por sua vez, a técnica de Archimedes define a aferição das massas imersa e a massa úmida. Com a densidade do líquido utilizado conhecida, esses valores são aplicados nas equações específicas para o cálculo da densidade aparente de sólidos irregulares.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Para a execução do projeto de pesquisa, os pós de vidros foram obtidos das vidrarias do Campus Ponta Grossa da UTFPR, destinadas ao descarte, devido à quebra, ou trincas, e que são impedidas de continuar sua utilização durante as aulas ministradas ou nos ensaios realizados. Esse material é acondicionado num ambiente de depósito da instituição, localizado junto à sede da mesma, mas não apresentam uma destinação final.

Foram selecionadas as vidrarias identificadas com a especificação de vidro borosilicato 3.3 a fim de padronizar que todos os fragmentos utilizados se tratam de vidrarias que passaram pelo processo de têmpera, e tem composição de vidro boro silicato próximas.

Como esses materiais podem ter sido descartados durante a utilização dos mesmos, podendo apresentar características perfurocortantes que impedem a sua limpeza e lavagem convencional, esses materiais exigiram um tratamento antes da moagem, para retirada de possíveis agentes químicos que possam estar presentes nos fragmentos.

Para limpeza dos fragmentos, após uma fragmentação grosseira do vidro, o material ficou imerso por um período de 24 horas, em uma composição de “água-régia”, para remoção de quaisquer contaminantes que possam estar presentes nas vidrarias. A solução é composta de uma mistura de ácido nítrico (HNO_3), de ácido clorídrico (HCl) e água desmineralizada na proporção de 1:1:1.; em seguida, o material foi enxaguado com água destilada.

4.2 MOAGEM

Os equipamentos para redução do tamanho de partículas utilizados para a análise da influência dos produtos obtidos nas moagens para a produção de membranas filtrantes foram o moinho de bolas convencional e o moinho de alta energia do tipo vibratório.

Como o moinho de bolas convencional apresenta uma maior capacidade de carga em comparação ao Moinho Vibratório, os materiais fragmentos foram previamente processados no

jarro de bolas, utilizando um poder de moagem (corresponde a razão entre as massas das bolas e da mistura de pós de vidro) de 2:1, durante um tempo de moagem de 10 horas.

Na Figura 12 é apresentado o modelo do moinho de bolas Servitech modelo CT 240/A, sendo esse o modelo utilizado no presente trabalho, localizado no Laboratório De Ensaio Mecânicos do Campus Ponta Grossa da UTFPR.

FIGURA 12 Moinho de bolas convencional utilizado



Fonte: Autoria própria, 2018.

Após essa etapa, foi realizado uma análise granulométrica para caracterização dos tamanhos de partículas em uma mesa vibratória Servitech modelo Vibrotech CT-025, instalado no Laboratório de Ensaio Mecânicos, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa. A sequência do tamanho de aberturas utilizadas foram de 80, 100, 120, 140, 170 e 325 MESH. Após a realização do peneiramento, as massas de cada peneira foram aferidas em balança analítica.

Em seguida, esses materiais foram pesados em valores proporcionais as massas obtidas nas faixas de MESH da primeira moagem, e foram processados nos dois tipos de moinho.

Ao jarro do moinho vibratório, e ao jarro do moinho de bolas convencional, foram utilizados corpos moedores, com poder de moagem 2:1. Para uma padronização no processamento do material, o tempo de moagem empregado foi fixado em 4 horas em cada uma das amostras empregados nos moinhos utilizados.

Para a moagem no moinho de alta energia, o modelo do moinho vibratório do tipo SPEX da marca CertPrep 8000, instalado no laboratório de Metais da Universidade Estadual de Ponta Grossa foi utilizado com o empregado de esferas $\frac{1}{4}$ de polegada aço endurecido, correspondente ao dobro da massa de material destinado a moagem. A Figura 13 apresenta o moinho SPEX utilizado.

FIGURA 13 Moinho SPEX CertPrep 8000 utilizado em pesquisas acadêmicas.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Os jarros utilizados na moagem são confeccionados em aço temperado e possuem um sistema de tampa com anel de vedação que permitem a realização de moagens a seco em atmosfera controlada e também moagem a úmido; a Figura 14 mostra uma fotografia do jarro, esferas moedoras e sua tampa.

FIGURA 14 Jarro do moinho SPEX com as esferas de moagem



Fonte: Autoria própria, 2018.

4.3 ANALISE GRANULOMETRICA TAMANHO DE PARTICULA

Para realizar uma caracterização do material obtido pelas moagens, os pós de vidro foram classificados de acordo com o tamanho das partículas por meio da mesa vibratória Servitech modelo Vibrotech CT-025, utilizando a mesma sequência de peneira empregada anteriormente (80, 100, 120, 140, 170 e 325 MESH).

Após a realização do peneiramento, as massas de cada peneira foram aferidas em balança analítica e a melhor faixa de operação foram destinadas a produção das membranas

para observar a influência no seu processamento. A melhor faixa de operação foi definida como a faixa com o menor tamanho de partícula de cada moinho, e que tivesse material suficiente para a produção das membranas amostrais.

4.4 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS

Para a adição da fase não sinterizável, o presente trabalho foi dividido em dois procedimentos distintos.

Nas duas etapas, em uma proporção de 20% em massa do vidro, foram adicionados no material em pó, o Cloreto de Sódio (NaCl), que corresponde ao agente responsável pela fase não sinterizável.

Em cada etapa, e de acordo com as variações das pressões, foram produzidas membranas denominadas como “membranas branco”, que se referem as membranas produzidas apenas com os fragmentos de vidros, sem a adição da fase não sinterizável, para que possamos comparar com as amostras sinterizadas com a fase não-sinterizável, a fim de obter uma amostra de referência em todos os testes.

Primeira etapa: Moagem dos fragmentos juntamente com a fase sinterizável.

No intuito de realizar uma redução no tamanho dos poros que serão formados pela fase não sinterizável, o agente formador do poro foi adicionado antes do processamento da moagem. Conseqüentemente, com essa adição ocorre uma redução no tamanho das partículas do agente, juntamente com a redução do tamanho de partícula do pó de vidro.

FIGURA 15 Procedimento Experimental - Primeira Etapa



Fonte: Autoria própria, 2018.

Na primeira etapa, a adição da fase não sinterizável, responsável pela formação dos poros ocorreu antes do processo de moagem, a fim de tentar reduzir os aglomerados de partículas, e reduzir o tamanho dos poros formados pelo agente. Feita a adição de 20% em massa do sal ao material particulado, o mesmo foi homogeneizado manualmente e realizada a moagem, tanto no moinho de bolas convencional, quanto no moinho de alta energia.

Compactaram-se um total de 4 amostras da mistura sólida por pressão de compactação, e uma amostra branco para cada caso. Foram utilizadas três pressões de compactação: 108 MPa, 123 MPa e 139 MPa, sendo pesados aproximadamente 1,5 gramas da mistura de pó de vidro e e sal em cada amostra.

Após a compactação, as amostras foram alocadas em um tijolo refratário, para serem encaminhados ao forno, onde as mesmas foram sinterizadas, em uma temperatura de 750°C, durante um período de 1 hora. Após esse período, o forno foi desligado, até que pudesse ser resfriado a temperatura ambiente.

Segunda-etapa: Moagem dos fragmentos separadamente da fase sinterizável.

Na busca de uma padronização no tamanho dos poros gerados na membrana e comparação com a primeira etapa, o agente formador de poro passou pelo processo de moagem separadamente dos fragmentos de vidro de borossilicato temperado, conforme a Figura 16.

FIGURA 16 Procedimento Experimental - Segunda Etapa



Fonte: Autoria própria, 2018.

Compactaram-se um total de 3 amostras da mistura sólida por pressão de compactação, sendo uma delas a amostra branco para cada caso. Foram utilizadas três pressões de compactação: 108 MPa, 123 MPa e 139 MPa, sendo pesados aproximadamente 1,5 gramas da mistura de pó de vidro e sal em cada amostra.

Após a compactação e alocação no tijolo refratário, as amostras encaminhadas ao forno, onde as mesmas foram sinterizadas, em uma temperatura de 650°C, durante um período de 1 hora.

Nas duas etapas, após a seleção dos pós de acordo com a faixa de retenção, o processamento das amostras é baseado em três etapas para a produção das membranas filtrantes: a compactação do material, a sinterização e a remoção do agente formador de poros.

4.4.1 Compactação

As misturas de pós de vidro e cloreto de sódio foram compactadas em prensa hidráulica, Servitech modelo CT320, também localizada no laboratório de Ensaio Mecânicos do campus Ponta Grossa da UTFPR. Para a compactação na matriz que apresentava uma área de 314 mm², uma massa de 1,5g de mistura do pó de vidro e cloreto de sódio, com 20% de cloreto de sódio foram prensadas.

As amostras foram testadas em três variações de pressões: pressão em uma direção uniaxial de 108MPa, 123 Mpa e 139 MPa para a comparação dos produtos de moagem.

4.4.2 Sinterização

As amostras prensadas, foram encaminhadas ao forno tipo Mufla Jung, modelo 0612, ajustado em duas temperaturas distintas:

Primeira etapa: Moagem dos fragmentos juntamente com a fase sinterizável.

Temperatura de 750°C, regulado por meio de uma rampa de aquecimento, a uma taxa de 10°C/min.

Segunda-etapa: Moagem dos fragmentos separadamente da fase sinterizável.

Temperatura de 650°C, regulado por meio de uma rampa de aquecimento, a uma taxa de 10°C/min.

Após sinterizadas, as membranas foram resfriadas no próprio forno, até que alcançassem temperatura ambiente e pudessem ser retiradas do forno

4.4.3 Remoção do Sal

Com a membrana obtida de sinterização em forno, a fase não sinterizável de cada membrana foram removidas por meio da fervura das membranas em um volume de água, durante um período de 4 horas. Essa remoção é quantificada para o cálculo da sua remoção, Equação 3, por meio da relação que considera a relação entre a massa removida após fervura e a taxa de sal adicionada ao pó de vidro, gerando um indicador de eficiência de remoção da fase não sinterizável.

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

Equação 3

Onde:

ε = Eficiência da remoção (em %);

tr = % média de massa removida depois da fervura (em % em relação a massa);

t = % massa de sal adicionada, em relação a massa de pó de vidro (em % em relação a massa);

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Serão analisados a porosidade superficial, absorção de água e densidade aparente, além da caracterização por imagem da superfície das amostras. As amostras, são analisadas pelo método de imersão (Arquimedes) para determinação da densidade e porosidade aparentes, usando fluido de densidade conhecida. O princípio de Arquimedes afirma que a força de empuxo sobre um objeto submerso é igual ao peso do líquido que é deslocado pelo objeto.

Após a aferição da massa das membranas pós-forno, as membranas ficam imersas por um período de tempo, para que a água penetre por toda porosidade das amostras. Em seguida,

são realizadas novas medidas as massas úmidas, imersas e secas, e, através da aplicação das equações específicas.

Além dessas, foram realizadas as análises da composição presente na superfície da amostra, por meio de análise da microestrutura do material pelo MEV-FEG e de sua composição pela análise de EDS.

4.5.1 Análise de Microscopia

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de alta resolução com emissão de elétrons por um canhão de aplicação de um campo elétrico (MEV-FEG) foi realizada em microscópio eletrônico TESCAN, modelo Mira 3, Brno, República Tcheca) para análise da superfície das membranas. O equipamento utilizado é localizado no C-LABMU – Complexo de Laboratórios Multiusuários instalado no campus da UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa, cedido a utilização para realização do presente estudo.

As membranas montadas de modo adequado no suporte porta-amostras do MEV-FEG foram submetidas ao processo de metalização utilizando o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au) na superfície para que a amostra apresente características condutoras.

Após a metalização, a amostra foi encaminhada a análise de MEV-FEG, e foram ajustadas no software do equipamento para obtenção das melhores orientações em relação ao feixe de elétrons e das membranas, para a obtenção das melhores imagens da superfície das membranas.

4.5.2 Análise da composição

Por meio de uma varredura dos componentes, a análise de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) do C-LABMU – Complexo de Laboratórios Multiusuários instalado no campus da UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa, sendo esse um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, foram analisados a composição da superfície das amostras.

As membranas metalizadas, montadas no suporte porta-amostras foram analisadas individualmente pelo EDS, onde o equipamento capta os sinais da interação de um feixe de

elétrons de alta energia e analisa o comprimento característico para cada elemento com o qual houve a interação emitindo um Spectro da análise da superfície com a quantificação do material

4.5.3 Análise da porosidade aparente

A análise da porosidade é cálculo pelo percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. Essa análise consiste em aferir o peso das membranas secas, o peso dessas membranas imersas em água e em seguida, medir o peso das mesmas amostras, após elas terem ficado imersas durante 24 hras em água. Por meio das medidas dos métodos gravimétricos, aplicando a expressão apresentada na equação 4, temos o percentual de porosidade aparente da membrana.

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

Equação 4

Onde:

Pa = Porosidade Aparente (%)

Pu = Peso da amostra úmida medido depois que a amostra ficou em água (g.m/s²)

Ps = peso da amostra seca (g.m/s²)

Pi = Peso da amostra imersa em água. (g.m/s²)

A determinação da massa úmida é realizada após a amostra ficar em imersão na água durante 24 horas; tempo esse necessário para que ocorra a inundação dos poros.

4.5.4 Análise de densidade aparente

Para a análise de densidade aparente, utilizando o mesmo princípio de Archimedes aplicado na análise de porosidade, as massas das membranas secas, imersas e úmidas serão aferidas em balança analítica, e sua densidade aparente será calculada pela equação 5.

$$DA = \frac{ms}{mu - mi} * dl$$

Equação 5

Onde:

DA = Densidade Aparente da membrana (g/cm³)

ms = massa seca da membrana (g)

mu = massa úmida da membrana (g)

mi = massa imersa em água da membrana (g)

dl = densidade do líquido, considerada 1g/cm³ (densidade da água a 25°C)

4.5.5 Análise de absorção de água

Nesta análise, os dados de massa da membrana úmida, massa da membrana seca e massa da membrana imersa medidos anteriormente são aplicados na Equação 6 para obtenção da absorção de água.

$$AA = \frac{mu - mi}{ms} * 100$$

Equação 6

Onde:

AA = Absorção de água (g/cm³)

mu = massa úmida da membrana (g)

mi = massa imersa em água da membrana (g)

ms = massa seca da membrana (g)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

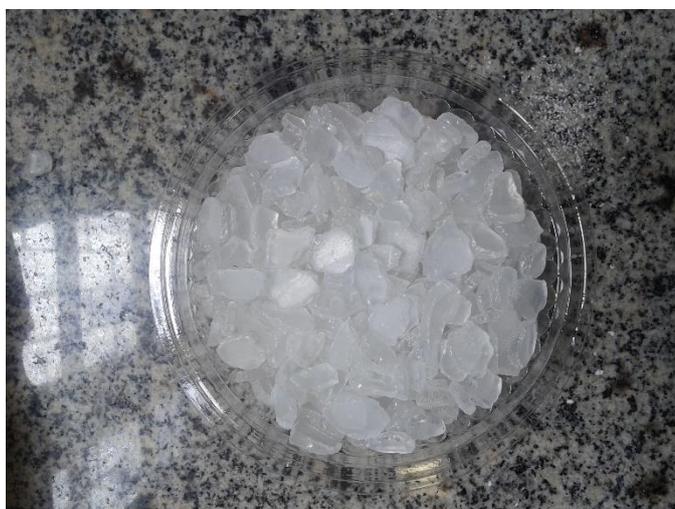
5.1 PROCESSAMENTO DO PÓ DE VIDRO

5.1.1 Pré-moagem

Após a fragmentação e limpeza do material vítreo, conforme a descrito na metodologia do trabalho. Após a moagem de 10 horas, o vidro temperado apresentou-se como um material particulado misturado entre fragmentos finos e grosseiros, com a presença de alguns fragmentos mais graúdos, visto pela Figura 17.

O ensaio de granulometria para a determinação da porcentagem em massa total de cada faixa de tamanho de partículas, foram realizados em peneira vibratória, com separação em MESH 80, 100, 120, 140, 170, 325.

FIGURA 17 Fragmentos obtidos pela moagem de 10 horas, retidos na peneira MESH 80



Fonte: Aatoria própria, 2018.

Os tamanhos característicos das partículas determinadas pelo ensaio granulométrico são representados na Tabela 3.

TABELA 3 Ensaio granulométrico pré-moagem – 4 horas em moinho de bolas, com poder de moagem 2:1

Malha	MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio partícula (μm)	Frequência (% em massa)
80	80	0,175	175	43,05%
100	-80+100	0,149	162	40,69%
120	-100+120	0,125	137	10,36%
140	-120+140	0,105	115	1,18%
170	-140+170	0,088	96,5	0,22%
325	-170+325	0,044	66	0,44%
Final	325	-	Menor 66	4,06%

Fonte: Autoria própria, 2018.

Observa-se que para as primeiras 4 horas de moagem, pouco mais da metade do material particulado foi reduzido no diâmetro de partícula médio de até 162 μm . Para produção das membranas, o material precisa estar na menor granulometria possível, a fim de obter um melhor empacotamento entre as partículas durante a sua compactação.

Para tanto, o material foi submetido a nova trituração no moinho de bolas, completando o tempo de 10 horas de moagem. A nova distribuição de tamanhos das partículas de vidro peneiradas encontra-se na Tabela 4.

TABELA 4 Ensaio granulométrico pré-moagem – 10 horas em moinho de bolas, com poder de moagem 2:1

Malha	MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (μm)	Frequência (% em massa)
80	80	0,175	175	33,32%
100	-80+100	0,149	162	44,41%
120	-100+120	0,125	137	13,90%
140	-120+140	0,105	115	1,70%
170	-140+170	0,088	96,5	0,96%
325	-170+325	0,044	66	0,64%
Final	325	-	Menor 66	5,07%

Fonte: Autoria própria, 2018.

Soltovski e Mamoru (2016), realizaram a produção de membranas porosas com vidros transparentes do tipo sodo-cálcico, obtiveram um tamanho de partícula suficiente para trabalho com malhas entre 170 e 200 MESH. Entretanto, o fato do material da presente pesquisa se tratar de vidro temperado, suas propriedades mecânicas são superiores às do vidro comum, o que dificulta a fragmentação, gerando um material particulado com maior diâmetro.

5.1.2 Moagem com Moinho de bolas

A distribuição de tamanhos das partículas de vidro peneiradas após o processo de moagem em moinho de bolas, após 14 horas de moagem, é mostrada na Tabela 5.

TABELA 5 Distribuição do tamanho de partículas – 14 horas em moinho de bolas, com poder de moagem 2:1

Malha	MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (μm)	Frequência (% em massa)
80	80	0,175	175	9,63%
100	-80+100	0,149	162	73,12%
120	-100+120	0,125	137	12,52%
140	-120+140	0,105	115	4,32%
170	-140+170	0,088	96,5	Menor 0,2%
325	-170+325	0,044	66	Menor 0,2%
Final	325	-	Menor 66	Menor 0,2%

Fonte: Aatoria própria, 2018.

As partículas menores que 96,5 μm de diâmetro médio apresentaram valores abaixo de 0,2%, sendo esses valores praticamente insignificantes na porcentagem em massa dos pós de vidro.

É observado uma certa estabilidade no tamanho de partícula, comparando os resultados obtidos na moagem com 14 horas e a pré-moagem com 10 horas, conforme Tabela 4 e 5 apresentados acima. Como podemos observar nos dados, a maior parte redução ocorreu nos fragmentos da malha de MESH 80 para o MESH 100, não ocorrendo uma redução representativa nas outras faixas de operação do tamanho de partícula.

Para o moinho de bolas, após a moagem, determinamos que as partículas utilizadas foram as retidas na peneira com de malha MESH 120, proporcionando partículas com diâmetro entre 162 e 175 μm .

5.1.3 Moagem com moinho vibratório de alta energia

Para o pó de vidro produzido pela moagem pelo moinho vibratório de alta energia, a distribuição do tamanho de partículas de vidro, peneiradas após o processo de moagem, é mostrada na Tabela 6.

TABELA 6 Distribuição do tamanho de partículas – 14 horas em moinho de alta energia, com poder de moagem 2:1

Malha	MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (μm)	Frequência (% em massa)
80	80	0,175	175	0,00%
100	-80+100	0,149	162	8,29%
120	-100+120	0,125	137	2,32%
140	-120+140	0,105	115	12,39%
170	-140+170	0,088	96,5	7,55%
325	-170+325	0,044	66	69,45%
Final	325			Menor 0,2%

Fonte: Autoria própria, 2018.

A escolha das peneiras foi fundamental para padronizar o tamanho das partículas a serem utilizadas na confecção da membrana de vidro. De acordo com a maior quantidade de pó de vidro obtida no menor diâmetro trabalhado, foi selecionada a faixa de operação para produção das membranas, sendo no caso do Moinho SPEX, os pós de vidro retidos na peneira de MESH 325.

Nesse estudo, buscamos comparar o poder de moagem na manufatura das membranas porosas. Ou seja, as partículas utilizadas para produção das membranas serão as retidas na peneira que contenham material suficiente para produção das membranas.

Rearranjando os dados na forma gráfica Gráfico, podemos comparar as faixas de tamanhos de partículas em relação a frequência de ocorrência desse diâmetro nas moagens. No moinho de bolas, o traçado das curvas da moagem do moinho de bolas com 14 horas, e os dados de pré-moagem com 4 horas e 10 horas, apresentam um comportamento semelhante, onde ocorre um aumento na quantidade de material com diâmetro médio de 162 mm, e uma mudança pouco representativa no tamanho de partícula menores que essa faixa.

O Gráfico 3 a seguir apresenta a relação entre o tamanho de partícula, e a frequência obtidos pela moagem do moinho SPEX, em comparativo com os valores da análise granulométrica da pré-moagem obtido pelo moinho de bolas.

É notável o deslocamento da curva da redução do tamanho de partícula do material, entre a pré-moagem com 10 horas e a moagem no moinho vibratório de alta energia, com 14 horas de moagem. Em comparação com o Gráfico 3 b, o pico do gráfico é deslocado no sentido da redução do tamanho de partícula, que apresenta uma eficiência do moinho de alta energia na obtenção de materiais com diâmetro reduzido, pois o tempo e o poder de moagem nos dois casos foram equivalentes.

GRÁFICO 3 (a) Curva de distribuição granulométricas da Moagem e Pré-Moagem – com 14 horas de moagem Moinho de bolas

(b) Curva de distribuição granulométricas da Moagem e Pré-Moagem – com 14 horas de moagem Moinho de alta energia tipo SPEX



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria, 2018.

Percebe-se uma diferença de comportamento nas curvas, quando se compara os perfis obtidos entre as curvas de primeira e segunda moagem. As segundas moagens apresentam, em geral, picos de tamanho de partículas mais elevados (comportamento comum a todas as segundas moagens realizadas) do que os picos percebidos nas primeiras moagens.

5.2 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS

5.2.1 Compactação e Eficiência da remoção do Sal

5.2.1.1 Primeira etapa: Moagem dos fragmentos juntamente com a fase sinterizável.

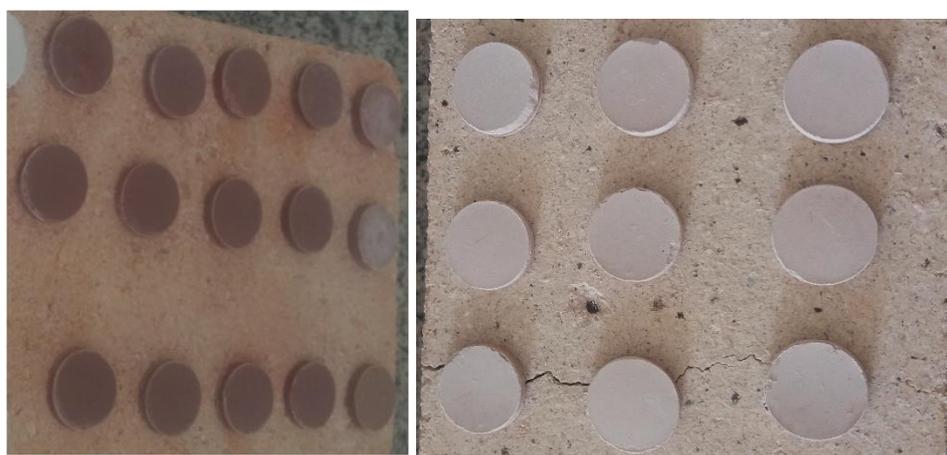
Vieira, (VIEIRA, 2002) afirma que na moagem de alta energia a interação entre o material em moagem, os elementos moedores e o moinho (frasco) podem levar à contaminação indesejável do produto final. O grau de contaminação dos produtos está fortemente relacionado

o tempo de moagem e tipo do material que compõem os meios de moagem (bolas e frasco de moagem). A energia das colisões dos elementos de moagem sobre o material a ser moído, proporciona altas pressões pontuais que chegam a ser da ordem de 1 GPa.

As amostras produzidas pela moagem pelo moinho de alta energia apresentaram uma coloração mais escura que as membranas produzidas a partir do material fragmentado pelo moinho de bolas convencional, figura 18 (a) e (b). Esse fato é ligado a provável contaminação gerada durante a moagem, devido aos impactos na superfície do jarro e das esferas de aço.

FIGURA 18 (a). Tijolo refratário com as membranas produzidas com o material fragmentado pelo moinho SPEX

(b). Tijolo refratário com as membranas produzidas com o material fragmentado pelo moinho de bolas



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria, 2018.

Em seguida, foram medidas as massas pós forno de cada uma das amostras, como pode-se observar os resultados na Tabela 7. Como o agente formador de poro precisa ser removido, a técnica utilizada foi o emprego da técnica de fervura do material, durante 4 horas, com troca de água do mesmo na metade do tempo.

A análise de massa foi realizada novamente nas amostras, a fim de obtermos o resultado da massa de sal removida na fervura, e realizar o cálculo da eficiência de remoção de sal nas amostras.

Para a codificação das amostras, foram utilizados 3 caracteres, uma letra e dois algarismos. A letra refere-se como B para moinho de bolas e S para moinho SPEX, enquanto que o primeiro algarismo se refere a codificação da pressão utilizada (1=108 MPa, 2= 123 MPa,

3=139 MPa). O segundo algarismo refere-se ao número da amostra produzida na mesma pressão. Para nomenclatura das amostras, foram empregadas como B11, B21 e B31 representam as amostras branco empregadas em cada pressão.

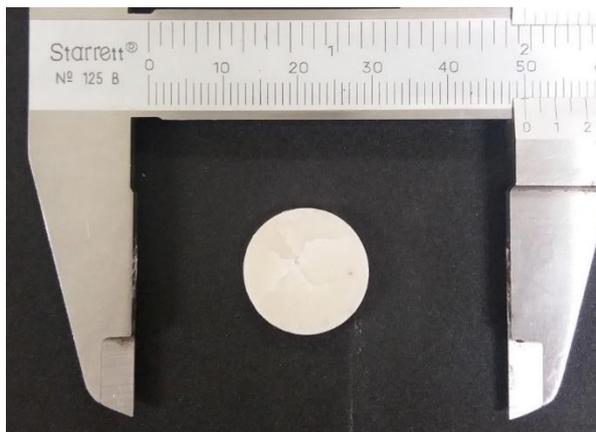
TABELA 7 Eficiência na remoção da fase não sinterizável das membranas produzidas pelo moinho de bolas convencional

Pressão (MPa)		Massa pós forno (g)	Espessura (mm)	Massa Seca (g)	Massa removida (g)	% massa removida (%)	Eficiência na Remoção (%)
108	B11	1,4651	0,34	1,4608	0,0043	0,29%	1,47
	B12	1,46908	0,35	1,2198	0,24928	16,97%	84,84
	B13	1,4441	0,33	1,2027	0,2414	16,72%	83,58
	B14	1,4907	0,32	1,2715	0,2192	14,70%	73,52
	B15	1,44188	0,31	1,2525	0,18938	13,13%	65,67
123	B21	1,4655	0,33	1,4604	0,0051	0,35%	1,74
	B22	1,4584	0,31	1,2694	0,189	12,96%	64,80
	B23	1,4528	0,3	1,2659	0,1869	12,86%	64,32
	B24	1,4776	0,325	1,2106	0,267	18,07%	90,35
	B25	1,3614	0,295	1,0957	0,2657	19,51%	97,58
139	B31	1,463	0,325	1,4608	0,0022	0,15%	0,75
	B32	1,4961	0,31	1,2391	0,257	17,18%	85,89
	B33	1,368	0,305	1,1531	0,2149	15,71%	78,54
	B34	1,4822	0,32	1,1992	0,283	19,09%	95,47
	B35	1,4312	0,32	1,2083	0,2229	15,57%	77,87

A média das eficiências de remoção do sal calculadas foram de 78,55%, 77,57% e 82,21% 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 diretamente na remoção do cloreto de sódio.

A moagem sempre produz uma redução do tamanho de partículas, mostrando ainda que o controle da redução do tamanho de partícula através do tipo de moinho utilizado influencia diretamente na produção da membrana. Algumas das amostras branco do material fragmentado pelo moinho de bolas convencional apresentaram trincas em sua superfície, como podemos verificar na Figura 19, evidenciando falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões das membranas.

FIGURA 19 Membrana branco - Moinho de bolas convencional, sinterizadas a 750°C

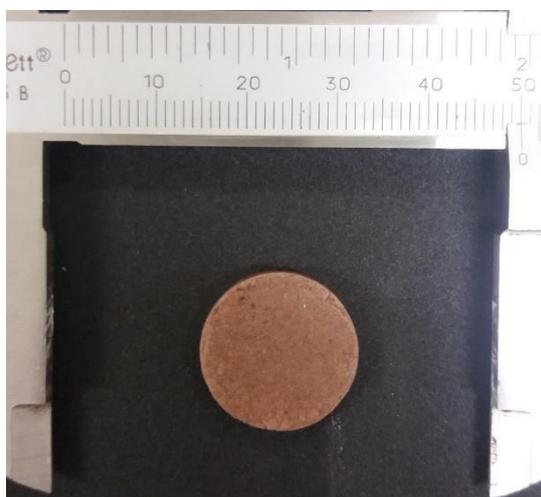


Fonte: Autoria própria, 2018.

Como as membranas produzidas pela moagem do moinho de bolas convencional foram de partículas retidas na peneira com MESH 120, com um diâmetro entre 162 e 175 μm , a trinca pode ser resultado do empacotamento das partículas. Como apresentado pela Figura 11 (pág.41), o empacotamento das partículas durante a compactação é influenciado pelas diferenças nas dimensões dos pós, que podem gerar tensões que podem ter sido responsáveis pela trinca dessas membranas.

Após serem sinterizadas a uma temperatura de 750 °C, as membranas produzidas pelo material reduzido no moinho SPEX apresentaram um espelhamento em suas superfícies, aparentando uma possível vitrificação em suas estruturas que pode ser observada na Figura 20.

FIGURA 20 Membrana branco - Moinho alta energia, sinterizadas a 750°C



Fonte: Autoria própria, 2018.

Para as membranas produzidas pelo moinho SPEX, os dados obtidos das análises após a fervura estão dispostos na Tabela 8, disposta abaixo.

TABELA 8 Eficiência na remoção da fase no sinterizável das membranas produzidas pelo moinho de alta energia

Pressão (MPa)		Massa pós forno (g)	Espessura (mm)	Massa Seca (g)	Massa removida (g)	% massa removida (%)	Eficiência na Remoção (%)
108	S11	1,456	0,325	1,455	0,001	0,076	0,38
	S12	1,472	0,300	1,470	0,002	0,116	0,58
	S13	1,514	0,325	1,511	0,003	0,205	1,03
	S14	1,460	0,295	1,458	0,002	0,110	0,55
	S15	1,439	0,305	1,438	0,002	0,104	0,52
123	S21	1,427	0,325	1,427	0,001	0,049	0,25
	S22	1,464	0,290	1,463	0,001	0,075	0,38
	S23	1,472	0,290	1,470	0,002	0,136	0,68
	S24	1,405	0,290	1,404	0,002	0,107	0,53
	S25	1,436	0,275	1,435	0,001	0,091	0,45
139	S31	1,444	0,310	1,443	0,001	0,055	0,28
	S32	1,425	0,285	1,422	0,003	0,211	1,05
	S33	1,455	0,295	1,453	0,002	0,158	0,79
	S34	1,421	0,280	1,420	0,001	0,077	0,39
	S35	1,395	0,280	1,393	0,002	0,115	0,57

Fonte: Autoria própria, 2018.

Pode-se confirmar a possibilidade da vitrificação de uma parte da superfície das amostras, devido à baixa eficiência na remoção de sal, evidenciado na superfície da amostra. Assim, as eficiências média de remoção do sal calculadas para as membranas produzidas pelo moinho SPEX foram de 0,669%, 0,511% e 0,702% para as pressões de compactação de 108 MPa, 123 MPa e 139 MPa, respectivamente.

A Tabela 9 apresenta um comparativo da eficiência média na remoção de sal nas membranas produzidas pelo moinho de bolas e pelo moinho SPEX.

TABELA 9 Comparativo da eficiência média na remoção de sal

Moinho	Eficiência de remoção de acordo com a Pressão de Compactação		
	108 MPa	123 MPa	139 MPa
Bolas – Branco	1,47%	1,74%	0,75%
Bolas	78,55%	77,57%	82,21%
SPEX – Branco	0,378%	0,245%	0,277%
SPEX	0,669 %	0,511%	0,702%

Fonte: Autoria própria, 2018.

Palmeira, (Palmeira, 2012) afirma em sua publicação sobre o estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados, que a força motriz para a sinterização das estruturas reduzidas é, portanto, inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Assim, por exemplo, a força motriz para uma partícula 10 nm é de magnitude duas vezes mais elevada do que para uma partícula de 1 μm .

Como a amostra produzida pelo material moído no moinho de bolas apresentou uma boa eficiência na remoção de sal, e o SPEX não, para que fosse verificado a possibilidade da redução da temperatura de sinterização, foram produzidas as amostras numa segunda etapa do trabalho, onde a moagem dos fragmentos de vidro foram moídos separadamente da fase não-sinterizável, aplicando-se uma temperatura de 650°C, regulado por meio de uma rampa de aquecimento, a uma taxa de 10°C/min., seguindo mesmo procedimento de produção.

5.2.1.2 Segunda etapa: Moagem dos fragmentos separadamente da fase sinterizável

Nessa etapa, a efeito de estudo comparativo, a adição da fase não sinterizável, responsável pela formação dos poros ocorreu separadamente do processo de moagem. O agente formado de poro, cloreto de sódio foi moído no Moinho SPEX para que fosse reduzido o tamanho do agente formador de poro. Após a moagem, o material foi peneirado, e a faixa de operação dos pós retidos na peneira de MESH 325, correspondente a um tamanho de partícula de 66 μm .

A fase não sinterizável com esse diâmetro de partícula, foi adicionado nas membranas produzidas pelo material do moinho de bolas e pelo material do moinho SPEX. A adição ao material moído, numa a adição de 20% em massa do sal ao material particulado, o mesmo foi homogeneizado manualmente e encaminhado à compactação.

Nesta etapa as membranas produzidas pelo material fragmentado pelo moinho de bolas acabaram sofrendo quebras e esfarelamento, portanto não foram sinterizadas nessa temperatura. Portanto, as análises de massa seca, úmida e imersa foram impossibilitadas, bem como as análises de superfície das membranas, como é verificado na Figura 21.

FIGURA 21 Membranas esfareladas produzidas com o material fragmentado moinho de bolas, na temperatura de 650 ° C



Fonte: Autorial própria, 2018.

Essa mesma tendência foi verificada por Rodrigo e João Vitor em seu trabalho (CORREA; OLIVEIRA, 2017), onde algumas das membranas produzidas não foram sinterizadas na temperatura de 650 °C, onde as mesmas tornam-se muito frágeis e suscetíveis à quebra e esfarelamento no manuseio e na fase de lavagem para a remoção do sal,

Para as membranas produzidas pelo material do moinho de alta energia, os dados obtidos das análises após a fervura estão dispostos na Tabela 10. Da mesma maneira, o agente formador de poro foi removido, com o emprego da técnica de fervura do material.

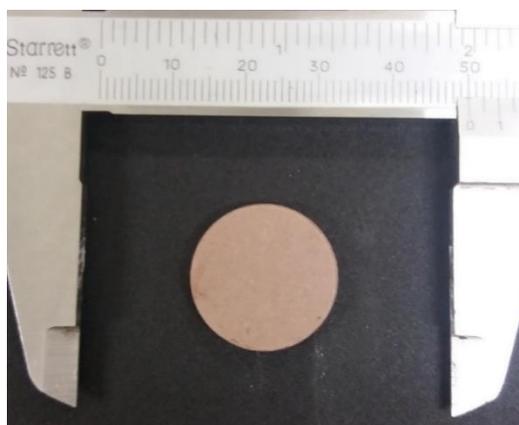
TABELA 10 Eficiência na remoção da fase não sinterizável das membranas produzidas pelo moinho de alta energia a 650°C

Pressão (MPa)		Massa pós forno (g)	Espessura (mm)	Massa Seca (g)	Massa removida (g)	% massa removida (%)	Eficiência na Remoção (%)
108	SS11	1,5883	0,35	1,5658	0,0225	1,41	7,08
	SS12	1,659	0,370	1,385	0,274	19,746	98,729
	SS13	1,392	0,310	1,292	0,100	7,742	38,712
	SS14	1,593	0,360	1,420	0,173	12,189	60,946
123	SS21	1,600	0,320	1,573	0,027	1,685	8,423
	SS22	1,587	0,330	1,497	0,090	6,014	30,070
	SS23	1,513	0,340	1,433	0,079	5,540	27,702
	SS24	1,476	0,345	1,352	0,124	9,155	45,777
139	SS31	1,405	0,355	1,377	0,028	1,99	9,96
	SS32	1,453	0,320	1,367	0,086	6,284	31,419
	SS33	1,473	0,330	1,376	0,098	7,102	35,509
	SS34	1,433	0,330	1,330	0,103	7,15	35,576

Fonte: Autorial própria, 2018.

Para o moinho SPEX, as membranas produzidas na temperatura a 650° apresentaram um diâmetro maior que as membranas produzidas as 750°C, como podemos verificar na Figura 22. Nas amostras sinterizadas a 750°C, houve um ligeiro aumento da retração, pois, em média as membranas porosas apresentaram um raio de aproximadamente 0,81 cm, enquanto que as membranas sinterizadas a 650°C resultaram em um raio de 0,95 cm. Essa mudança nas dimensões das membranas é em decorrência diminuição da área superficial no processo de sinterização das mesmas. Ou seja, de maneira geral, quanto mais alta esta temperatura, em geral, mais sinterizada está a estrutura, e mais densificado estará essa membrana.

FIGURA 22 Membrana branco - Moinho alta energia, sinterizadas a 650°C



Fonte: Aatoria própria, 2018.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

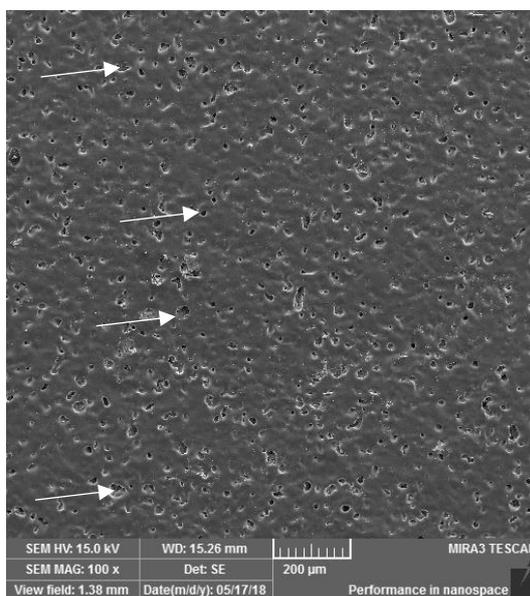
5.3.1 Análise de Microscopia

A caracterização de superfícies pelo permite observar a morfologia das membranas, além de analisar a distribuição das porosidades nas membranas. Após a remoção do sal, as membranas foram analisadas em microscópio óptico, para seleção das membranas que seriam analisadas pela microscopia de varredura pelo MEV-FEG.

Com a análise de FEG é possível realizar uma boa caracterização de membranas para microfiltração. Isso porque os poros desse tipo de membrana são de tamanho observáveis por este tipo de microscópio.

Nas amostras produzidas pela primeira etapa, onde o material foi fragmentado no moinho de bolas, juntamente com a fase sinterizável, numa temperatura de 750°C, a Figura 23 apresenta a microscopia com um aumento de 100 vezes, onde é possível observar a distribuição da porosidade na superfície da amostra. As setas indicam os poros formados na superfície da amostra, com tamanho variável na extensão da superfície.

FIGURA 23 Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 100 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de bolas



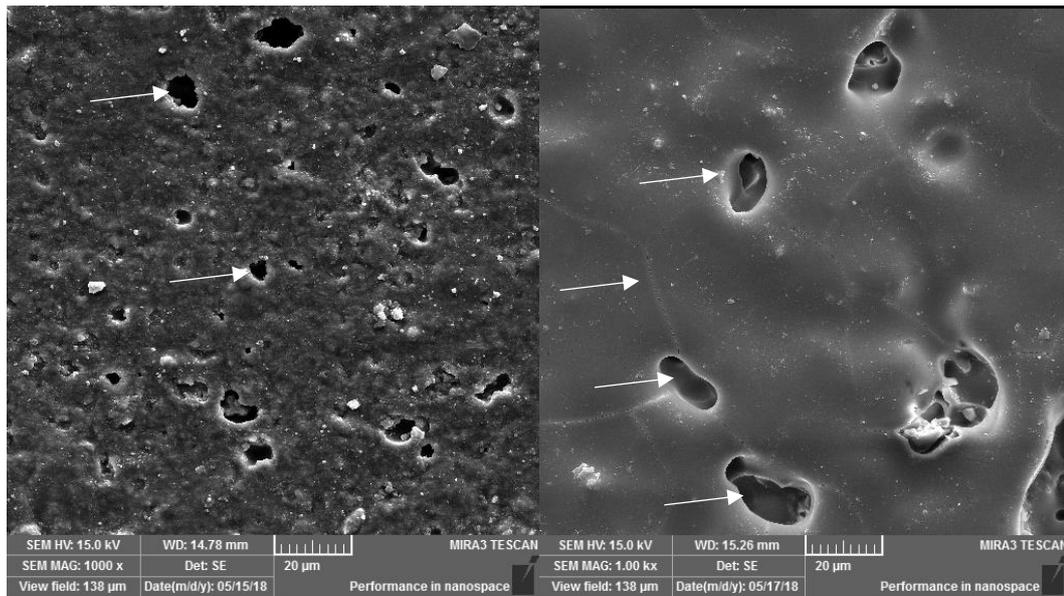
Fonte: Autoria própria, 2018.

Comparativamente, a Figura 24 (a) apresenta a membrana produzida a 750°C, com o material obtido pela moagem com o moinho SPEX, com o aumento da imagem é de 10000 vezes. Na mesma, é possível observar alguns poros muito reduzidos, comparado com a Figura 24 (b).

A Figura 24 (b) apresenta a membrana produzida a 750° C, pelo material fragmentado pelo moinho de bolas, caracterizado pelo FEG com aumento de 1000 vezes. É possível analisar a presença dos poros formados pela fase não sinterizável, bem como os poros formados pelos contornos de grão e crescimento dos pescoços interpartículas durante a sinterização, indicando que ocorreu a formação de poro pela fase não sinterizável removida, e pelos contornos de grãos das partículas.

FIGURA 24 (a) Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 1000 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de SPEX

(b) Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 1000 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de bolas



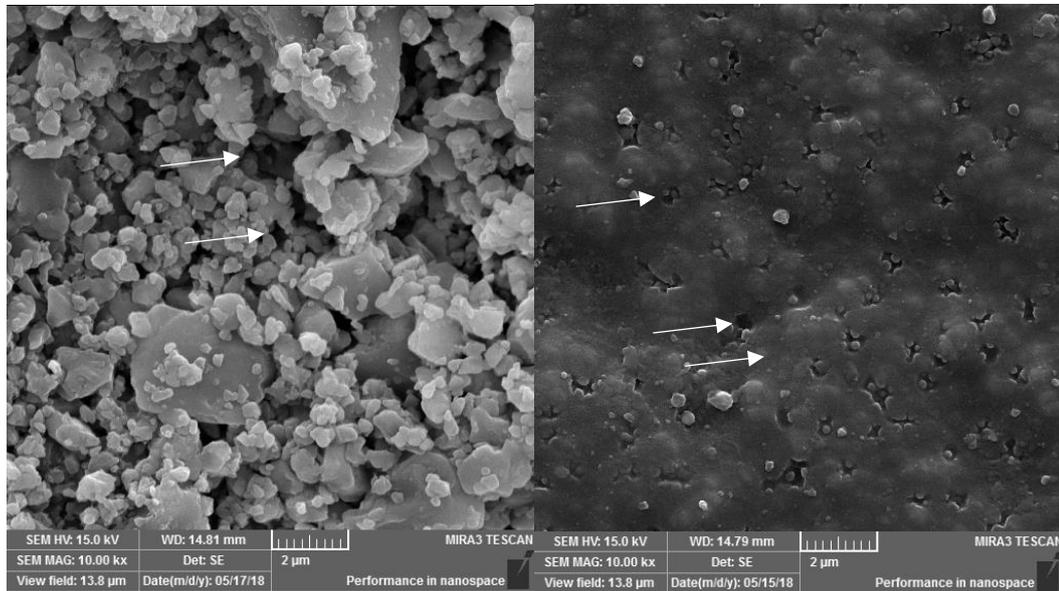
(a)

(b)

Comparativamente, a Figura 25 (a) apresenta a membrana produzida a 650°C, com o material obtido pela segunda etapa do trabalho, pela moagem com o moinho SPEX, entretanto, o aumento da imagem é de 10000 vezes. Na mesma, é possível observar alguns contornos de grãos. Com o aumento da temperatura, a superfície se torna mais uniforme, como observamos na Figura 25 (b), onde a rugosidade da superfície das amostras evidencia que a temperatura de sinterização foi alta o suficiente para que os poros formados pela sinterização na superfície das partículas fossem extintos. As setas indicam os poros na superfície da amostra.

Figura 25 (a) Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 10000 vezes, da membrana produzida a 650° C, com material do moinho de alta energia

(b) Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 10000 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de alta energia



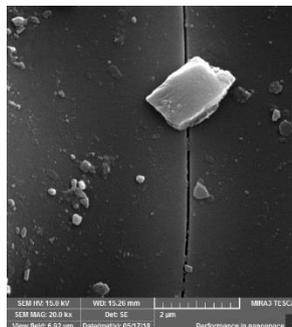
(a)

(b)

Fonte: Autoria própria, 2018.

Como foi apresentado na Figura 19 (pág. 64), a amostra branca produzida pela etapa 1, acabou apresentando algumas trincas. As mesmas foram analisadas pelo MEV-FEG, gerando a análise de superfície da Figura 26. Nessa figura, é possível observar a trinca gerada, com um aumento de 20000 vezes. É notável também alguns defeitos da superfície, provavelmente devido a sujidades na superfície da amostra. As setas indicam a trinca na superfície da amostra.

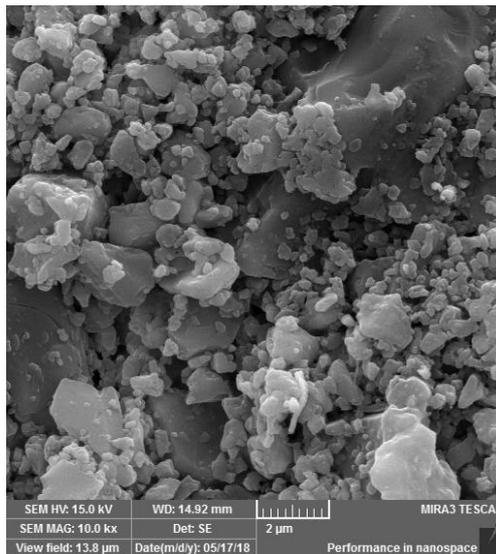
Figura 26 Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 20000 vezes, da membrana produzida a 750° C, com material do moinho de bolas



Fonte: Autoria própria, 2018.

A imagem apresentada pela Figura 27 evidencia a superfície da membrana produzida com os pós moídos pelo moinho de alta energia sinterizadas em 650°C. Nessa FIGURA, é possível evidenciar a formação dos poros nos contornos de grãos, e ainda a superfície que começa a formar alguns dos contornos de grãos.

Figura 27 Microscopia por MEV-FEG, com aumento de 10000 vezes, da membrana produzida a 650° C, com material do moinho de alta energia



Fonte: Autoria própria, 2018.

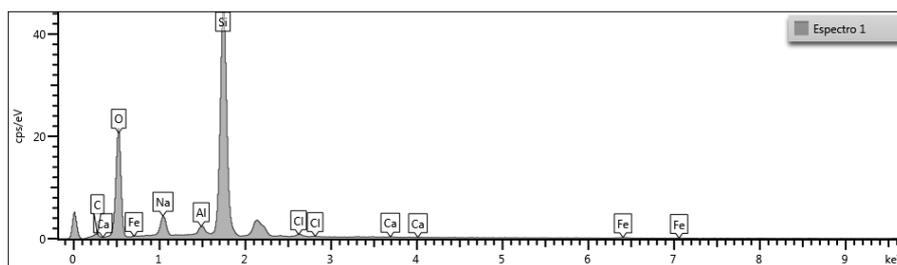
5.3.2 Análise da composição

Por meio de uma varredura dos componentes no equipamento MEV-FEG, a análise de a análise da composição química da superfície de materiais, o EDS consegue verificar a presença de contaminação por outros compostos nas membranas. Essa análise verifica que a limpeza dos materiais foi efetiva, e que durante o processamento dos pós de vidro, não ocorreram contaminação da matriz, dos moinhos ou até mesmo do forno, durante a produção das membranas.

De acordo com o número atômico do elemento químico, a análise EDS tem dificuldades de representar valores reais de determinados elementos. Geralmente os elementos com número atômico (Z) entre 5 e 10, apresentam essa limitação. Como o Boro apresenta $Z=5$, os valores dessa medida foram desconsiderados pois não apresentavam valores reais da composição da superfície da membrana.

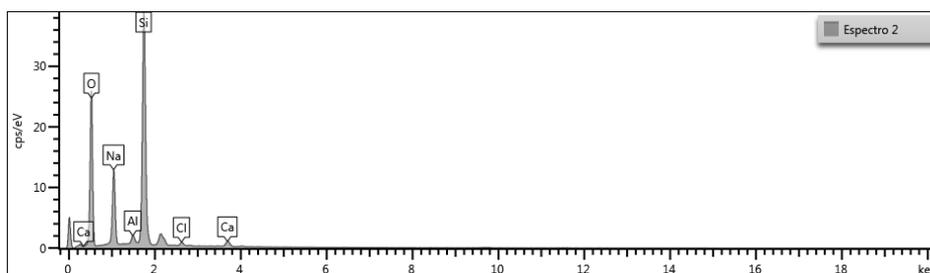
A membrana produzida pelo material do moinho SPEX a 750°C, tem sua análise de EDS representada pelo espectro da Figura 28, enquanto que a membrana produzida pelo material moído no moinho de bolas, sinterizado a mesma temperatura é representada pelo espectro 2, na Figura 29.

FIGURA 28 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho SPEX a 750°C



Fonte: o Autoria própria (2018).

FIGURA 29 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho de bolas a 750°C



Fonte: o Autoria própria (2018).

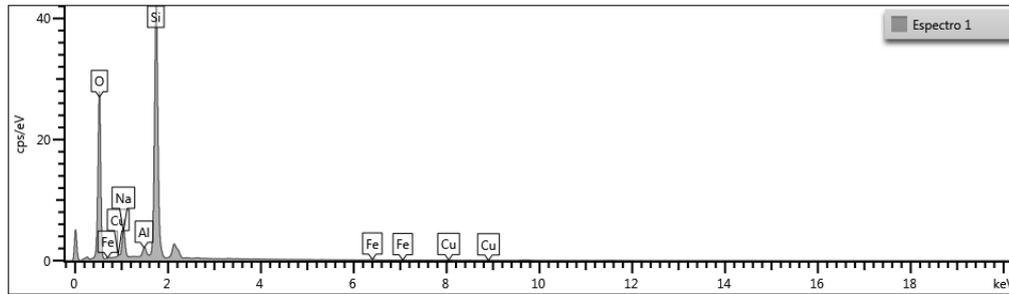
Pela análise do espectro do material moído pelo moinho de alta energia SPEX, é notável a contaminação do material por ferro e alumínio, provavelmente geradas pelo jarro do moinho utilizado. Apesar do mesmo ter passado por uma moagem de limpeza, com ácido esteárico antes da moagem do material, o impacto das esferas moedoras com as paredes do jarro são responsáveis por essa contaminação. a mesma contaminação não é evidenciada no espectro da Figura 30, onde é representada a análise da membrana fragmentada no moinho de bolas.

As duas membranas foram analisadas após a remoção do sal, e nos dois casos, um pequeno espectro de cloro e sódio foram evidenciados. A presença de sódio é notada também devido a ser um dos componentes da composição do vidro, o óxido de sódio.

Para o material fragmentado pelo moinho SPEX, sinterizado a 650°C, referente a amostra branco, apresentado na Figura 30, em comparativo com o espectro gerado pela Figura

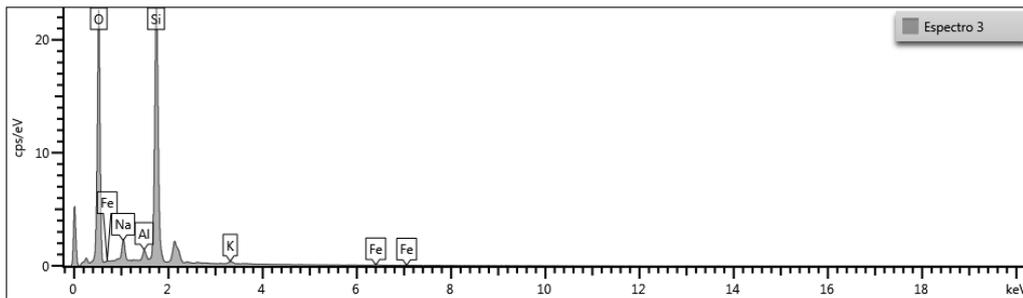
31, podemos perceber que a contaminação por ferro e alumínio está presente nas duas amostras, evidenciando a contaminação pelo jarro e pelas esferas do moinho de alta energia.

FIGURA 30 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho de alta energia a 650°C



Fonte: o Autoria própria (2018).

FIGURA 31 Espectro gerado pela análise de EDS para composição da membrana produzida pelo material do moinho de alta energia a 650°C, da amostra branco



Fonte: o Autoria própria (2018).

Entre os valores de composição apresentados pelos espectros, o equipamento EDS apresenta a composição centesimal de cada elemento químico. Esses dados gerados pelo equipamento foram arranjados pela Tabela 11, para uma melhor visualização dos dados.

A composição de carbono, apresentada no espectro das membranas produzidas pelo Moinho SPEX, 750°C foram dissolvidas na porcentagem dos outros elementos, pelo mesmo motivo que o boro não apresenta resultados confiáveis de composição.

TABELA 11 Composição Centesimal, análise de EDS das membranas

Elemento	Moagem no Moinho SPEX, 750°C	Moagem no Moinho de bolas, 750°C	Moagem no Moinho SPEX, 650°C, BRANCO	Moagem no Moinho SPEX, 650°C,
Oxigênio (O)	38,64%	40,83%	53,89%	44,97%
Sódio (Na)	4,22%	12,24%	3,04%	4,66%
Alumínio (Al)	1,68%	1,28%	1,4%	1,49%
Silício (Si)	52,97%	42,09%	40,23%	47,19%
Cloro (Cl)	1,01%	1,11%	-	-
Cálcio (Ca)	0,26%	2,45%	-	-
Ferro (Fe)	1,16%	-	0,59%	0,88%
Potássio (K)	-	-	0,85%	-
Cobre (Cu)	-	-	-	0,81%

Fonte: Autoria própria, 2018.

Na última membrana analisada, correspondente a amostra de Moagem no Moinho SPEX, 650°C, em pequena quantidade, foi detectada uma pequena porcentagem de Cobre, onde provavelmente a contaminação ocorreu na utilização da matriz de compactação, visto que o material é de uso comum. Mesmo após a limpeza da matriz, o material teve uma contaminação residual. O Alumínio teve uma pequena porcentagem em todas as amostras, provavelmente pelo mesmo motivo.

No caso do ferro, as três análises apresentaram contaminação por ferro, devido ao jarro utilizado na moagem. A amostra analisada, produzida pelo moinho de bolas apresentou ausência dessa contaminação.

A membrana produzida pelo moinho de bolas, apresentou uma composição de sódio, comparativamente maior que as demais. Apesar de ter sido realizada uma moagem de limpeza no jarro, anteriormente o mesmo equipamento foi utilizado em outros experimentos, que tinham composição de vidro sódio-cálcio, que indica uma possível contaminação por esse elemento (além da presença do mesmo na composição média do vidro borossilicato).

É notável que a amostra branca, apresenta uma maior porcentagem de oxigênio em sua composição, comparada aos demais, devido a maior composição dos óxidos presentes na composição do vidro borossilicato utilizado. Como a composição média do vidro borossilicato, em concentração percentual apresenta, 81% de Dióxido de Silício (SiO₂), é verificado o alto valor de oxigênio e de silício, devido a sua composição.

5.3.3 Análise da porosidade, densidade aparente e absorção de água

A análise da porosidade, densidade aparente e absorção de água se dará por meio dos cálculos dos valores de massa úmida, massa imersa e massa seca das amostras, onde são aplicadas as equações 4, 5 e 6 respectivamente. Os dados gerados estão dispostos nas Tabelas 12, 13 e 14.

As membranas produzidas pelo material fragmentado pelo moinho de bolas, sinterizadas na temperatura de 750° C, apresentaram para a pressão de 109MPa, a porosidade média foi de 15,85%, enquanto que para a pressão de 123 Mpa apresentou valor próximo de 15,79%. A maior pressão utilizada, 138Mpa, teve um resultado médio maior de 18,18% de porosidade.

TABELA 12 Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moinho de bolas

	MASSA SECO (g)	MASSA ÚMIDO (g)	MASSA IMERSO (g)	ESPESSURA (cm)	VOLUME (cm ³)	DENSIDADE (g/cm ³)	ABSORÇÃO (%)	POROSIDADE (%)
B11	1,461	1,478	0,812	0,340	0,865	1,688	1,171	2,570
B12	1,220	1,355	0,605	0,350	0,891	1,370	11,059	17,990
B13	1,203	1,326	0,591	0,330	0,840	1,432	10,269	16,800
B14	1,272	1,387	0,622	0,320	0,814	1,562	9,115	15,150
B15	1,253	1,352	0,616	0,310	0,789	1,588	7,904	13,470
B21	1,460	1,472	0,862	0,330	0,840	1,739	0,815	1,950
B22	1,269	1,377	0,616	0,310	0,789	1,609	8,461	14,110
B23	1,266	1,362	0,630	0,300	0,763	1,658	7,560	13,080
B24	1,211	1,324	0,604	0,325	0,827	1,464	9,384	15,780
B25	1,096	1,232	0,557	0,295	0,751	1,460	12,440	20,200
B31	1,461	1,469	0,940	0,325	0,827	1,766	0,582	1,600
B32	1,239	1,397	0,627	0,310	0,789	1,571	12,775	20,540
B33	1,153	1,236	0,605	0,305	0,776	1,486	7,224	13,200
B34	1,199	1,348	0,586	0,320	0,814	1,473	12,433	19,550
B35	1,208	1,353	0,609	0,320	0,814	1,484	11,959	19,420

Fonte: Autoria própria, 2018.

A densidade aparente das amostras branco apresentaram um leve aumento, se comparadas com as amostras construídas na mesma pressão.

A Tabela 13 apresenta os Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moinho de SPEX, a 750°C. Nesse caso, como ocorreu a vitrificação do material, os valores de porosidade da amostra branco foram próximas das amostras com formador de poro. Entretanto, as densidades das amostras brancas apresentaram valores reduzidos, comparativamente com as amostras de cada pressão.

TABELA 13 Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moído de SPEX, a 750°C

	MASSA SECO (g)	MASSA ÚMIDO (g)	MASSA IMERSO (g)	ESPESSURA (cm)	VOLUME (cm ³)	DENSIDADE (g/cm ³)	ABSORÇÃO (%)	POROSIDADE (%)
S11	1,444	1,447	0,531	0,325	0,827	1,745	0,222	0,003
S12	1,470	1,474	0,816	0,300	0,763	1,926	0,218	0,005
S13	1,511	1,514	0,832	0,325	0,827	1,827	0,205	0,005
S14	1,458	1,462	0,812	0,295	0,751	1,942	0,240	0,005
S15	1,438	1,441	0,773	0,305	0,776	1,852	0,209	0,004
S21	1,402	1,405	0,719	0,325	0,827	1,695	0,214	0,004
S22	1,463	1,465	0,812	0,290	0,738	1,982	0,150	0,003
S23	1,470	1,472	0,809	0,290	0,738	1,992	0,109	0,002
S24	1,404	1,407	0,782	0,290	0,738	1,902	0,242	0,005
S25	1,435	1,437	0,798	0,275	0,700	2,050	0,125	0,003
S31	1,434	1,446	0,735	0,310	0,789	1,818	0,816	0,016
S32	1,422	1,432	0,791	0,285	0,725	1,961	0,696	0,015
S33	1,453	1,456	0,810	0,295	0,751	1,935	0,248	0,006
S34	1,420	1,424	0,788	0,280	0,712	1,993	0,303	0,007
S35	1,393	1,400	0,774	0,280	0,712	1,955	0,531	0,012

Fonte: Autoria própria, 2018.

A porosidade das amostras compactadas a pressão de 139Mpa (referente as amostras SS31, SS32, SS33 e SS34) obtiveram os menores valores de absorção de água e de porosidade. Entretanto, os valores de absorção de água também foram reduzidos. Esse fato se dá devido a melhor compactação do material na matriz, visto que a mesma massa de material foi aplicada a todas as amostras.

A densidade aparente das amostras, obtiveram menores resultados nas amostras compactadas a pressão de 139Mpa, mas não apresentando um comportamento linear das pressões aplicadas. Entretanto, quando comparado as membranas sinterizadas a 750°C e a 650°C, é notável a relação em que a densidade de um sólido é em função da temperatura que a mesma foi sinterizada.

As membranas produzidas pelo material fragmentado pelo SPEX, e sinterizadas a uma temperatura de 650° C, tiveram em média um tamanho de raio de 0,95 mm. As amostras brancas de cada pressão, tiveram uma porosidade reduzida, comparativamente aos dados das membranas com agente formador de poro, como podemos verificar na Tabela 14. O mesmo, pode-se verificar nos dados de absorção de água, onde a absorção de água foi reduzida, mas

não nula nas amostras branco. O aumento dessa absorção é evidente quando utilizado o agente formador de poro, pois nas amostras em que o mesmo foi utilizado, a absorção teve um aumento significativo, bem como sua densidade aparente reduzida.

TABELA 14 Resultados de densidade, absorção de água e porosidade nas membranas produzidas pelo material fragmentado moinho de SPEX, a 650°C

	MASSA SECO (g)	MASSA ÚMIDO (g)	MASSA IMERSO (g)	ESPESSURA (cm)	VOLUME (cm ³)	DENSIDADE (g/cm ³)	ABSORÇÃO (%)	POROSIDADE (%)
SS11	1,57	1,66	0,71	0,35	1,05	1,50	6,07	0,10
SS12	1,42	1,64	0,64	0,33	0,99	1,44	15,63	0,22
SS13	1,29	1,45	0,52	0,31	0,93	1,40	12,50	0,17
SS14	1,39	1,58	0,64	0,37	1,10	1,25	13,91	0,20
SS21	1,55	1,64	0,72	0,32	0,96	1,63	5,72	0,10
SS22	1,43	1,57	0,57	0,34	1,02	1,41	9,66	0,14
SS23	1,35	1,52	0,55	0,35	1,03	1,31	12,21	0,17
SS24	1,35	1,50	0,53	0,35	1,03	1,31	10,96	0,15
SS31	1,37	1,44	0,76	0,36	1,06	1,29	5,51	0,11
SS32	1,38	1,53	0,55	0,33	0,99	1,40	11,14	0,16
SS33	1,39	1,52	0,55	0,33	0,99	1,41	9,49	0,14
SS34	1,33	1,46	0,48	0,33	0,99	1,35	9,77	0,13

Fonte: Autoria própria, 2018.

Para melhor visualização dos dados, a Tabela 15 apresenta em resumo, os dados obtidos pelas amostras produzidas pelo material fragmentado nos dois moinhos, e seus dados de porosidade das amostras sinterizadas a 750°C. Os dados de porosidade das amostras produzidas pelo material fragmentado pelo moinho de bolas apresentou os melhores dados; entretanto, o fato da vitrificação das amostras produzidas pelo pós moídos no moinho SPEX influenciaram diretamente os dados da porosidade da mesma, evidenciando a redução da temperatura de sinterização das amostras com o menor tamanho de partículas.

TABELA 15 Comparativo da porosidade das amostras sinterizadas a 750°C.

Moinho	Porosidade Média em relação a Pressão de Compactação		
	108 MPa	123 MPa	139 MPa
Bolas – Branco	2,57%	1,95%	1,60%
Bolas	15,85%	15,79%	18,18%
SPEX – Branco	0,0035%	0,0044%	0,016%
SPEX	0,0048%	0,0035%	0,0099%

Fonte: Autoria própria, 2018.

A Tabela 16 apresenta os dados obtido, relacionando as porosidades médias das membranas produzidas pelo material fragmentado pelo moinho SPEX. Os dados utilizados para estes cálculos foram realizados com as médias aritméticas dos valores obtidos para as massas de cada membrana. As pressões de compactação utilizadas na produção das membranas de vidro, apresentaram variações nos valores de porosidade, mas não influenciaram de forma efetiva, nem apresentaram um comportamento linear de aumento da porosidade. A pressão de 123 Mpa apresentou os melhores valores de porosidade, tanto para as amostras branco, quanto para as amostras com adição do agente formador de poro.

TABELA 16 Comparativo da porosidade das amostras produzidas com o material fragmentado pelo moinho SPEX

Moinho	Porosidade Média em relação a Pressão de Compactação		
	108 MPa	123 MPa	139 MPa
SPEX – Branco – 750°C	0,0035%	0,0044%	0,017%
SPEX – 750°C	0,0048%	0,0035%	0,0099%
SPEX – Branco – 650°C	0,1%	0,1%	0,11%
SPEX – 650°C	0,20%	0,15%	0,14%

Fonte: Autoria própria, 2018.

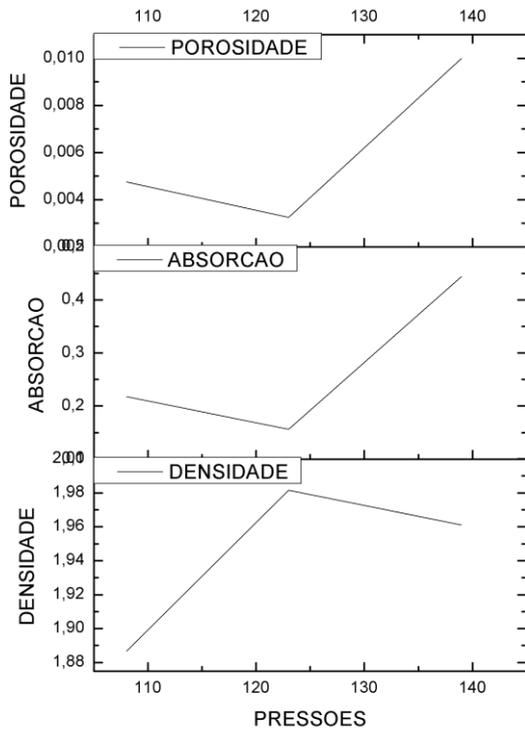
Realocando os dados gerados de absorção de água, porosidade e densidade, para que o comportamento seja ilustrado, temos os Gráficos 4 (a) e (b).

Pelo comportamento da curva do material fragmentado pelo moinho SPEX e sinterizado a 750°C, Gráfico 4 (a), a porosidade e a absorção de água apresentam valores decrescentes na pressão aplicada de 123MPa, enquanto que esse valor apresenta um comportamento crescente acima desse valor, e decrescente abaixo. O comportamento inverso é verificado no gráfico da densidade das membranas, onde a pressão de 123 Mpa apresentou o pico dos resultados. Assim, quanto mais densa a amostra, o tamanho e quantidade dos poros serão menores, devido ao processo de densificação da amostra na sinterização. A medida que avança o processo de sinterização, vai ocorrendo um preenchimento da região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo com o fechamento do poro, aumentando a sua densidade e reduzindo a porosidade e absorção.

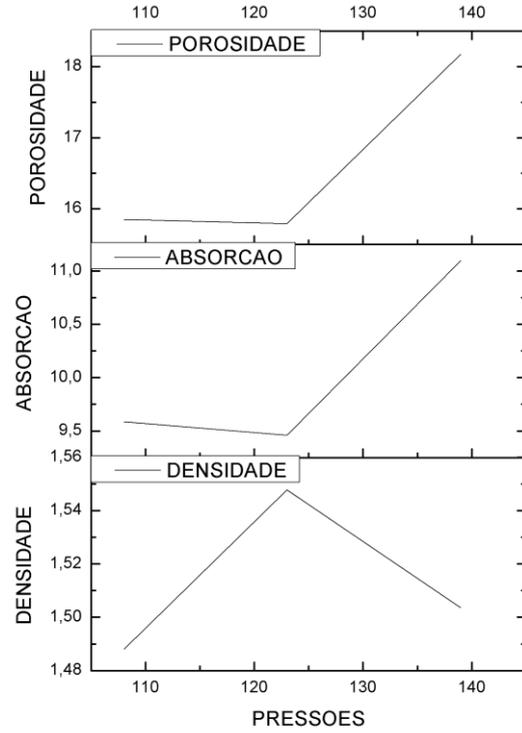
O mesmo comportamento pode ser verificado no Gráfico 4 (b), onde os dados de caracterização são das membras produzidas com o material fragmentadas pelo moinho de bolas, a 750°C.

GRÁFICO 4 (a) Caracterização das membranas produzidas pelos fragmentos do moinho SPEX, à 750°C

(b) Caracterização das membranas produzidas pelos fragmentos do moinho de bolas, à 750°C



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria, 2018.

6. CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da redução do tamanho de partículas para a produção de membranas filtrantes, utilizando de vidro temperado conformado por compactação e sinterização, sendo adicionada ao vidro uma porcentagem de cloreto de sódio como agente formador de poro, por meio da utilização de dois tipos de moinhos: o moinho de bolas convencional e o moinho de alta energia.

Após a moagem, no moinho de bolas convencional foi possível evidenciar uma estabilidade no tamanho de partículas. Comparativamente a potência de redução de partículas no moinho de alta energia fica mais evidente com o mesmo tempo e poder de moagem.

Foi possível verificar a influência direta da moagem na produção das membranas porosas, visto que a redução no tamanho dos fragmentos pelo moinho de alta energia diminuiu a temperatura de sinterização das amostras, utilizando os mesmos padrões de moagem. A moagem sempre produz uma redução do tamanho de partículas influencia diretamente na produção da membrana.

Além disso, as análises microscópicas também possibilitam a evidencia e análise da presença dos poros formados na superfície das membranas, formados pela fase não sinterizável, bem como os poros formados pelos contornos de grão e crescimento dos pescoços interpartículas durante a sinterização.

As pressões de compactação utilizadas neste processo de produção das membranas de vidro, não apresentaram nenhum comportamento linear de influência direta nas características finais das membranas como: remoção do sal, porosidade, absorção de água e densidade aparente. Entretanto, especificamente na pressão de 123 MPa, a densidade da membrana teve os maiores resultados, e sendo esse, ligado diretamente ao desenvolvimento ao decorrer do tempo do processo de sinterização

Conclui-se então que o processo de produção de membranas utilizando o moinho de alta energia favorece a redução da temperatura utilizada na sinterização, devido a redução do tamanho de partículas. Vale salientar que, o material utilizado é o vidro temperado, material esse que apresenta uma dificuldade no seu processo de reutilização e reciclagem, sendo altamente praticável a aplicação desse material em desuso pela universidade, para sua aplicação em membranas porosas por moagem em moinho de alta energia.

Dessa forma, espera-se que o presente possa contribuir para uma nova vertente na reutilização de resíduos e a reciclagem dos materiais que possam servir de matéria-prima para a indústria, como é o caso da produção das membranas filtrantes porosas de material reciclado.

Com relação à sua eficiência, seria interessante o desenvolvimento de um trabalho quanto a aplicabilidade dessa membrana no processo de filtração, para garantir a morfologia da membrana na sua extensão. Além desses testes de produção utilizando um jarro de nylon na moagem de alta energia, ou utilização de outros métodos de formação da parte porosa da membrana, como por exemplo uso de matérias orgânicas, como CMC (carboximetilcelulose) acabam sendo algumas das recomendações para a continuidade dos trabalhos nesta área de estudo.

REFERÊNCIAS

ABIVIDROS – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro.

Disponível em <<http://www.abividro.org.br>>. Acesso em: 11 de novembro de 2017.

ALBARO, J.L.A. 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, O.L.; GIMENEZ, I.F; MAZALI, I.O. Vidros. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Campinas, p.1-24, maio 2001.

AKERMAN, M.. Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

ANGULO, S.C.; ZORDAN, S.E.; JOHN, V. M. Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. IV Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na construção civil - materiais reciclados e suas aplicações. CT206 - IBRACON. São Paulo – SP, 2001.

ASKELAND, Donald R., PHULÉ, Pradeep P. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

ASSIS, O.B.G. Processamento de Filtros de Vidros Pela Técnica de Preenchimento para Aplicações em Microfiltração. COMUNICADO TÉCNICO N°.25, Publicação interna Embrapa CT25, 1998, 5p.

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

CEMPRE. Vidros – O mercado para reciclagem. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em <http://www.cempre.org.br/ft_vidros.php>. Acesso em: janeiro de 2013.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução . 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2016.

CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Utilização da Moagem de Alta Energia no Processamento de Materiais, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP – BT/PMT/0305-SP-2003.

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-FEG) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. 2003. 15 f. Curso de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

GAFFET, E.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C.; CHARLOT, F.; GRAS, C.; LE CAËR, G.; GUICHARD, J.L.; DELCROIX, P.; MOCELLIN, A.; TILLEMENT, O. Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, v.9, p. 305-314, 1999.

GALVÃO, Á. C. P., FARIAS, A. C. M., SOUZA, L. G. M., Viabilização de rejeitos de vidro para produção de tijolos cerâmicos. *HOLOS* [en linea] 2013.

GERBASE, Annelise E. et al Gerenciamentos de resíduos químicos em instituições de ensino e pesquisa. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 28, n. 1, Feb. 2005.

GODINHO, K.O., RABELO, T.R., HOLANDA, J.N.F., SILVA, A.G.P. Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha. In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR., Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p. 1-10, 2004.

GOMES, U. U., Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações. Natal. UFRN Editora Universitária. 1995.

GOMES DE BRITO, F. IRAN; MEDEIROS, KATARINE F.; MAGNER LOURENÇO, JORGE Um Estudo Teórico Sobre A Sinterização Na Metalurgia Do Pó. *HOLOS*, vol. 3, 2007, pp. 204-211 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte Natal, Brasil

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 4. ed. Londres: Academic Press, 1997.

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.

LINO, H. F. C. A indústria de reciclagem e a questão ambiental. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011

MALISKA A.M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálises. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Eng. Mecânica.

Marçal, R.L.S.B.Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010.

NAVARRO, J. M F. El vidrio. Editorial CSIC-CSIC Press, p 44-81, p 104-126, 2003.

NANDI, V.S; MONTEDO, O.R.K. Otimização do Processo de Moagem de Engobes Cerâmicos para Produção de Revestimento. Cerâmica Industrial (Impresso), v. 14 n. 4, p. 24-28, 2009.

NÓBREGA, R. M. Eficiência de Membranas Filtrantes de Nanofiltração e Osmose Inversa no Pós-Tratamento de Esgoto Doméstico. Tese de Bacharelado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 2007.

PINTO, D. L.S. Reutilização de resíduos de vidro, baseado nas possibilidades de aplicação em produtos de design/ Daizy Laudiana Silva Pinto. – São Luís, 2014.

PINTO, G. B. Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalino e microdeformação da rede cristalina do WC-Co. 2008. 82f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, UFRN, 2008.

REINDL, J. Reuse/recycling of glass cullet from non-container uses. Madison: Dane County Department of Public Works, 1998.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

RECICLOTECA. Conheça sua embalagem: a embalagem de vidro. Informativo Recicloteca, Centro de Informações sobre Reciclagem e Meio Ambiente, n.3, p.6, 1997.

RICHERSON, David W. Modern Ceramic Engeneering: properties, processing and use in desing. SecondEdition. New York: Marcel Dekker Inc, 1992.

SAINT-GOBAIN. Embalagem de vidro. sine loco: Saint-Gobain Embalagens, 2005.

SANTOS, A.V.; VIANA, M.M.; MEDEIROS, F.H.A. ;MOHALLEM, N.D.S. O incrível mundo dos materiais porosos – características, propriedades e aplicações. Química Nova na Escola, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.

SANTOS, L. R. B. dos. Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estranho preparado pelo processo de sol-gel., Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SILVA, A.G.P., ALVES JUNIOR, C.; A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. Cerâmica, v.44. 1998.

SILVA, A.G.P., ALVES JUNIOR, C.; Teoria de sinterização por fase sólida. Uma análise crítica de sua aplicação. Cerâmica, v.44. 1998.

SIEBERS, F. B; GREIULICH, N. ; KIEFER,W. "Manufacture, Properties and Application of open-pore Sintered Glasses and open-pore sintered glass-ceramics". Glastech. Ber. 62, 2, 1989

SHACKELFORD, James F. Ciência dos materiais. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SOLTOVSKI, Ramon; MAMORU, Willian. Produção de membrana filtrante de vidro reciclado pelo processo de sinterização com posterior caracterização. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline Materials. International Materials Reviews, v. 40, n.2, p. 41-64, 1995.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Colorado, USA: Progress in Materials Science, n.46, p.1-184, 2001.

VAN VLACK, L.H. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1973.

VALIRE, S. B. E WENNEN, J. E. Screening in Mineral Processing Operations. In: Mular, A.L., Bhappu, R.B. Mineral Processing Plant Design, 2nd Edition. Littleton, USA: SME, 1980, p.917-928.

VENTURA, Luciana Maria Baptista. Processo de separação por membranas para a remoção de sulfato de níquel e zinco de efluentes sintéticos de indústrias metal-mecânicas/ Luciana Maria Baptista Ventura – 2008.

VIEIRA, D.C; ASSIS, O.B.G. Considerações teóricas sobre a sinterização viscosa e a formação de poros no processamento de filtros de vidro de interesse da agroindústria. COMUNICADO TÉCNICO Nº.33, Publicação interna Embrapa CT25, 1999, 19 p.

VIEIRA, DELIA C. Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas. 2002. 146 páginas. Tese – Universidade de São Paulo - USP. Engenharia e Ciência dos Materiais.

VOGEL, Werner. Chemistry of Glass. Tradução N. Kreidl. Ohio: The American Ceramic Society, 1985.