

ANDRE FABRICIO SAKATA

OBTENÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA SEPARADORA DE ÓLEO E
ÁGUA POR MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

SÃO PAULO

2004

ANDRE FABRICIO SAKATA

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA SEPARADORA DE ÓLEO E
ÁGUA POR MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Área de concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora:
Prof^a Dr^a Nicole Raymonde Demarquette

Co-Orientador:
Prof. Dr. Douglas Gouvea

SÃO PAULO

2004

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Nicole Raymonde Demarquette por ter me dado a oportunidade de participar no trabalho do seu grupo, pela orientação, incentivo e paciência durante o projeto.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa pela orientação, e ajuda nas partes teórica e prática, fundamental para a obtenção da membrana seletiva.

As técnicos do departamento, em especial ao Cláudio pela ajuda na preparação das amostras de alumina, e ao Danilo pelo auxílio nos ensaios de filtração.

Ao pessoal do Laboratório de Processos Cerâmicos pelo auxílio e conselhos no uso dos equipamentos, preparação das dispersões, e das amostras.

Ao pessoal do Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos pela ajuda para execução dos ensaios e amizade, tornando o ambiente agradável.

À FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo: 01/05382-1) e pela bolsa de estudos (Processo: 02/08724-3).

Aos meus familiares e minha namorada pela confiança e incentivo.

Índice

Resumo	1
1. Introdução	
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Organização do Trabalho de Formatura	3
2. Revisão Bibliográfica	
2.1. Organização deste Capítulo	4
2.2. Conformação de materiais cerâmicos	4
2.2.1. Dispersões	7
2.2.1.1. Cargas superficiais e estabilização eletrostática	7
2.2.1.2. Estabilização Estérica	9
2.2.1.3. Estabilização eletroestérico	10
2.2.1.4. Efeito do tamanho das partículas	11
2.2.1.5. Reologia de suspensões	11
2.2.1.5.1. Efeito da concentração volumétrica	12
2.2.1.5.2. Influência da forma das partículas	15
2.2.1.5.3. Fluxo em regime viscoso	15
2.2.1.6. Potencial Zeta	17
2.2.2. Secagem	19
2.2.3. Sinterização de cerâmicas	20
2.3. Membranas	
2.3.1. Generalidades	22
2.3.2. Divisão de membranas por tamanho de poro	
a) Membranas para microfiltração	23
b) Membranas para Ultrafiltração	24
c) Membranas de Nanofiltração	24
d) Membranas de osmose reversa	25
e) Membranas de hiper filtração	25

2.3.3. Fluxo em meios porosos	26
2.3.4. Técnicas para Caracterização	
2.3.4.1. Ângulo de Contato	29
2.3.4.2. Cobb	31
2.3.4.3. Porosimetria ao mercúrio	31
2.4. Plasma	32
2.4.1. Plasma de organo-silanos	33
2.4.2. Caracterização de filme fino	
2.4.2.1. Perfilometria	35
3. Materiais e Métodos	
3.1. Organização deste capítulo	37
3.2. Dispersões e Substratos de Alumina	
3.2.1. Materiais	37
3.2.2. Obtenção das suspensões	
3.2.2.1. Obtenção	38
3.2.2.2. Caracterização reológica das dispersões	40
3.2.2.3. Determinação de pH.	42
3.2.2.4. Potencial ζ	44
3.2.3. Conformação	44
3.2.4. Sinterização	45
3.2.5. Caracterização dos substratos	
3.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.2.5.2. Porosimetria ao mercúrio	46
3.3. Modificação da superfície	
3.3.1. PECVD	47
a) Equipamento	47
b) Método	48
3.4. Caracterização das membranas	
3.4.1. Ângulo de contato	49
3.4.2. Cobb	49
3.4.3. Ensaios de filtração	50
3.4.4. Avaliação da pressão máxima suportada pelo filme	50

4. Resultados

4.1. Obtenção dos substratos	52
4.1.1. Caracterização das dispersões por viscosimetria	52
4.1.2. Determinação do pH das dispersões	61
4.1.3. Caracterização por porosimetria ao mercúrio	64
4.1.4. Caracterização da permeabilidade do substrato	66
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	67
4.2. Modificação superficial dos substratos	
4.2.1. Perfilometria	76
4.3. Caracterização das membranas	
4.3.1. Ângulo de contato	77
4.3.2. Cobb	78
4.3.3. Ensaios de separação	78
4.3.4. Avaliação da pressão máxima suportada pelo filme	81
5. Conclusões	83
6. Sugestão para Trabalhos Futuros	84
Referências Bibliográficas	85

Resumo

A separação de água e hidrocarbonetos ou compostos orgânicos em emulsão consiste em um problema prático. A separação por membranas representa uma solução razoável neste caso. A diferença de polaridade (hidrofílico ou hidrofóbico) dos líquidos possibilita a separação baseada nesta propriedade. O uso de membranas hidrofóbicas obtidas por modificação da superfície por via úmida ou seca representa uma opção viável para a separação. Para o primeiro caso, ter-se-ia grande impacto ambiental pela quantidade de resíduos, assim, com o tratamento de substratos por via seca, como o plasma evitar-se-ia problemas ambientais, pois resultaria em uma membrana hidrofóbica e quase inexistência de resíduos. Em trabalhos anteriores no laboratório de processamento de polímeros do Departamento de Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP [Tan, Silva, Demarquette, 2001 e 2003], obteve-se membranas hidrofóbicas de papel, utilizando PECVD com hexametildissilazano (HMDS) como reagente, e pouco se alterou a porosidade deste substrato, contudo, devido à baixa resistência à tração do papel, foi necessária a procura por outros materiais. Neste trabalho, estudou-se a obtenção de substratos cerâmicos e seu emprego como membranas separadoras. Os substratos foram obtidos por colagem de barbotina utilizando-se cargas orgânicas para gerar os poros (amido, celulose e PMMA), estudaram-se as porosidades e microestruturas dos substratos após a sinterização à 1400°C, 1450°C e 1550°C. Os substratos foram modificados superficialmente utilizando-se PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) com HMDS como reagente. As membranas obtidas foram caracterizadas por porosimetria ao mercúrio (substrato antes e após a deposição), Cobb, ângulo de contato, e ensaios de filtração. As porosidades obtidas com amido (55% em volume de sólidos), para as amostras sinterizadas à 1400°C, 1450°C e 1550°C foram respectivamente de 58%, 64%, 52% e com celulose (10% em volume de sólidos) sinterizada à 1550°C de 23% de poros, todos com faixa de diâmetros de poros estreita e na faixa de 2 à 4 μm , sendo confirmada por MEV (microscopia eletrônica de varredura), bem como a estrutura de poros formada. Através de medidas de Cobb e ângulo de contato foi possível caracterizar a hidrofobicidade da membrana obtida, obtendo-se absorções da ordem de 1 à 5 g de água por m^2 , e ângulos de contato da ordem de 140°. Ensaios de filtração mostraram um fluxo da ordem de 0,25 ml/minuto com baixa variação do hexano para o heptano.

1. Introdução

1.1. Introdução

Na indústria, vários processos envolvem separação de hidrocarbonetos de água, isso aparece nas indústrias de medicamentos separando material orgânico, óleos, nas indústrias de cosméticos, petroquímicas, etc. Além disso, para os casos de vazamento de hidrocarbonetos como petróleo e águas poluídas, seria de vital importância processos rápidos e sem deixar resíduos na água.

Sendo assim, a separação por membranas obtidas através de deposição química por plasma de um filme hidrofóbico na superfície de substratos porosos, apresenta algumas vantagens com relação a outras técnicas de separação. Uma destas vantagens é o pequeno impacto ambiental para sua obtenção, quando comparado com outros métodos químicos, pois a quantidade de resíduos do processo a plasma é pequena dado que não se têm efluentes líquidos e poucos gasosos (excesso de reagentes no reator), sendo o resíduo predominantemente sólido (depositado nas paredes do reator). Outra vantagem é que o processo não altera a porosidade do substrato, podendo ter aproximadamente o mesmo fluxo que o substrato em que foi depositado o filme.

Existem filtros de natureza cerâmica, polimérica e metálica; contudo, como se sabe que é possível depositar filmes hidrofóbicos por plasma utilizando HMDS (hexametildissilazano) como reagente, em cerâmicas, em especial à alumina [Pereira et al., 2000], a pesquisa partiu desse tipo de substratos. O uso de substratos cerâmicos permite uma diferença de pressão elevada, devida sua rigidez e resistência à tração e compressão. Numa primeira etapa do trabalho fez-se necessário a obtenção de membranas cerâmicas de tamanho de poro controlado. Para este controle dos poros, controlou-se a fração de cargas orgânicas, as espécies orgânicas utilizadas para formarem os poros, e as temperaturas de queima da amostra conformada.

O estudo das propriedades reológicas de dispersões são fundamentais para o entendimento dos mecanismos de estabilização, bem como para a otimização dos substratos obtidos e controle sobre a variação de diâmetro de poros e porosidade.

1.2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho resumem-se à:

- Obtenção de membrana cerâmica porosa seletiva com tamanho de poro controlado e tratado por plasma.
- Generalização e previsão das características da barbotina, e substrato final.
- Caracterização destas membranas por ângulo de contato, Cobb, ensaios de filtração utilizando hidrocarbonetos

1.3. Organização do Trabalho de Formatura

A segunda parte deste trabalho de formatura apresenta uma revisão bibliográfica sobre tópicos abordados pelo trabalho, com os conceitos teóricos básicos relacionados e de compreensão necessária para cada operação, na terceira parte são detalhados os métodos e materiais empregados, na quarta parte são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Organização deste Capítulo

Este capítulo apresenta uma revisão sobre os principais métodos para conformação de materiais cerâmicos, e os mecanismos de estabilização e caracterização de suspensões com partículas cerâmicas, fundamentais para o controle das propriedades e a qualidade do produto final utilizando-se métodos como colagem em banda (“tape-casting”), colagem, e extrusão/injeção (propriedades reológicas), bem como uma revisão de conceitos matemáticos envolvidos em fluxos de fluidos que será utilizado neste trabalho. Uma revisão sobre os principais tipos de membranas e suas aplicações, bem como o fluxo nestes meios porosos, e alguns dos principais métodos de caracterização utilizados são também apresentados. A última parte deste capítulo trata de conceitos relacionados a plasma e seu uso como processo de deposição química.

2.2. Conformação de materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos em geral apresentam elevada temperatura de fusão e dureza, o que dificulta a obtenção de peças cerâmicas utilizando-se o fundido, como em metais e polímeros. Deste modo, para a obtenção de peças cerâmicas, é necessário o uso de formas de processamento menos utilizadas para polímeros e metais. O processamento torna-se possível utilizando-se sistemas particulados, baseado na conformação de um volume de partículas semelhantes ao do produto final desejado. A resistência final da peça cerâmica é obtida através de ligações fortes, devido à difusão de partículas em elevadas temperaturas (inferiores à temperatura de fusão) que será discutida posteriormente no tópico sinterização.

Contudo, apesar do uso de partículas possibilitar economicamente a conformação de peças cerâmicas, os sistemas particulados apresentam características específicas, que podem dificultar a etapa de processamento, ou gerar defeitos nas peças. Estes problemas podem ser oriundos do controle da estabilidade das suspensões, do controle da porosidade, das intrusões, e controle dimensional.

Os principais processos de conformação e suas características são dados na tabela 1.

Tabela 1 – Principais métodos de conformação e suas características

Processo	Características
Prensagem	Produção em massa, tecnologia bastante empregada e estudada (“matura”)
Gel	Geometrias complexas, boa estabilidade e uniformidade
Tape-casting	Produção em massa, contínua
Colagem	Grande variedade de formas, fácil instalação, possibilidade de mecanização

Para melhorar as propriedades do produto ou facilitar a sua conformação são utilizados diversos aditivos, como mostrado na tabela 2.

Tabela 2 – Principais aditivos utilizados e suas funções

Aditivo	Função
Defloculante	Gerar cargas superficiais nas partículas, melhorar a estabilidade da suspensão.
Ligante/floculante	Modificar a reologia, reter líquido sobre pressão, aumentar a resistência a verde, adesão.
Plastificante	Alterar as propriedades viscoelástica do ligante à temperatura de conformação (diminuição da T_g do ligante)
Lubrificante	Reducir os coeficientes de atrito com o molde, matriz, e interna.

Na compactação ou prensagem, o pó homogeneizado recebe ligantes e lubrificantes. Os ligantes são utilizados para aumentar a resistência mecânica e facilitar o manuseio, e os lubrificantes para facilitar e otimizar a compactação. A compactação pode ser a úmido e a seco. Quando se diz a seco, o pó ainda contém em torno de 0 a 4% de umidade e pode ser obtido por “spray-drying” após mistura dos componentes em meio líquido. O rearranjo das

partículas se dá por ação de pressão, diminuindo os espaços não ocupados. A compactação a úmido se dá com misturas contendo de 10 a 15% de umidade e é empregada em geral para sistemas contendo argilas para aumentar a plasticidade na compactação. As pressões mais utilizadas são isostáticas ou uniaxiais. Na prática a precisão das dimensões da peça final atinge de 1 a 2% mas pode possuir tensões residuais ou micro-trincas obtidas na prensagem. [Richerson, 1992]

Para peças obtidas a partir de sistemas com as partículas estabilizadas em meio líquido, tem-se as técnicas por vazamento (“casting”), cujos principais processos são: colagem (“slip casting”), colagem em banda (“tape-casting”), e gel casting.

O processo de gel casting envolve a presença de um ligante que polimeriza após a moldagem, gerando resistência mecânica, o que possibilita manusear a peça à verde.

Na colagem, um molde poroso é utilizado para retirar uma fração da água da mistura de pós e líquidos, restando um corpo sólido. São utilizadas dispersões dos pós em um líquido com uso de dispersantes, sendo esta fração de líquidos de 25 a 50% em geral. Um dos principais materiais utilizados para fabricação dos moldes é o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), isto porque possui superfície regular, alta porosidade, poros micrométricos, baixa variação dimensional na conformação e baixo custo. O princípio de extração deste excesso de líquidos é por pressão capilar dos poros do molde que é descrita na equação 1.

$$\Delta P = 2\gamma_{LV} \left(\frac{\cos\theta_1}{R_1} - \frac{\cos\theta_2}{R_2} \right) \quad (1)$$

onde γ_{LV} é a tensão superficial do líquido, θ o ângulo de contato, R o raio, os índices 1 e 2 referem-se ao molde poroso e o material disperso. Assim, o fluxo é inversamente proporcional ao diâmetro dos raios do molde e do material disperso [Reed, 1995].

Grande parte dos processos de conformação das peças cerâmicas passam por um estágio coloidal ou em suspensão, sendo sua qualidade intimamente ligada à este estágio. Deste modo, é interessante o estudo da estabilidade e caracterização destas suspensões. Este tópico será revisto a seguir.

2.2.1. Dispersões

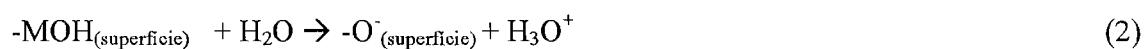
Uma definição para dispersões é a de partículas sólidas, líquidas ou gasosas distribuídas em um meio líquido de forma estável durante o tempo de processamento [Stein,1996]. O termo dispersão no processamento cerâmico está ligado apenas ao sistema constituído por partículas (de uma ou mais fases) estáveis em um meio líquido.

A estabilização dessas partículas pode ser de três modos: i) estabilização eletrostática devido à formação de cargas superficiais nas partículas, ii) estabilização estérica por afastamento mecânico das partículas por moléculas poliméricas, iii) estabilização eletroestérica, na qual há efeitos estéricos e eletrostáticos simultaneamente.

2.2.1.1. Cargas superficiais e estabilização eletrostática

A superfície de materiais sólidos representa um defeito cristalino, apresentando uma energia maior que no interior do sólido. Este excesso de energia está relacionado com a desorganização dos átomos nesta região, bem como uma falta de ligações satisfeitas.[Padilha, 1997] Deste modo, a incorporação de cargas ou moléculas carregadas na superfície é facilitada, podendo haver no caso de óxidos, hidroxilação ou solvatação das partículas [Oliveira et al., 2000].

Óxidos quando em contato com água desenvolvem cargas superficiais devido à interação com grupos (-OH) do sólido com íons em solução. O conceito de ácidos e bases de Lewis pode ser utilizado para descrever os processos de troca de prótons entre as espécies da superfície e da solução, neste caso, por exemplo, quando a densidade de elétron está baixa no oxigênio do grupo (-OH) da superfície, a ligação entre o oxigênio e o hidrogênio é enfraquecida, e deste modo facilita a retirada deste átomo de hidrogênio. Se a densidade de elétrons do oxigênio é alta, devido a polarização, átomos de hidrogênio podem ligar-se a superfície. Os dois casos podem ser representados por [Pugh, Bergström, 1994]:



Sendo M um cátion metálico como Al^{+3} , Ti^{+4} , Zr^{+4}

Pelas equações (2) e (3), nota-se uma relação entre o comportamento da superfície e o pH da solução, neste caso, existe um pH em que a afinidade da superfície por íons positivos (H_3O^+) e negativos (OH^-) são iguais, este ponto recebe o nome de ponto de carga

nula (pcn). Para pH abaixo do pH_{pcn} , os sítios da superfície são predominantemente do tipo $-MOH_2^+$ e deste modo, uma densidade de carga positiva. Para valores de pH acima do pH_{pcn} , os sítios da superfície são predominantemente do tipo $-MOH^-$ e deste modo, uma densidade de carga negativa.[Cesarano III, Aksay, 1988]

Com a superfície das partículas adquirindo carga, forma-se um potencial elétrico de superfície, e este potencial atrai íons de carga contrária a carga de superfície (contra íons), e para adsorção de uma nova camada de íons, existe uma força contrária de repulsão que tende a amenizar este efeito de atração.

Para descrever a distribuição espacial das cargas próximas à superfície, diversos modelos podem ser utilizados. Um destes modelos representa a dupla camada elétrica dividida em duas partes, a região próxima a superfície é chamada de camada de Stern, e engloba uma camada de contra íons adsorvidos na superfície, atraídos pela diferença de carga. Após a camada de Stern, há uma camada difusa de contra íons com aumento da concentração de co-íons [Oliveira et al., 2000]. A dupla camada elétrica é o conjunto formado pelas duas camadas [Pugh, Bergström, 1994]. A figura 1 apresenta esquematicamente o modelo de Stern.

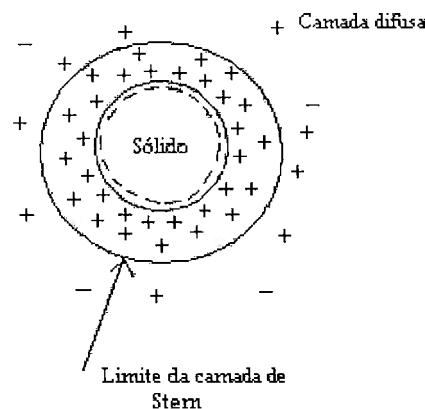


Figura 1 – Regiões da dupla camada elétrica para superfície do sólido carregada negativamente, adaptado de [Pugh, Bergström, 1994].

A região de fronteira entre as duas camadas é denominada plano de Stern, onde forma-se uma concentração de íons que determina a carga superficial das partículas sólidas e como consequência, as forças de repulsão eletrostáticas. Devido às forças eletrostáticas de

repulsão pela formação da dupla camada, há diminuição da cinética para a aglomeração de partículas, com consequente aumento da dificuldade de sedimentação do sistema.

Os íons da camada de Stern e da camada difusa formam uma nuvem iônica em torno da partícula, e uma forma de equacionar estas dimensões é utilizando-se o parâmetro de Debye, dado por:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2 \sum n_{i\infty} z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \quad (4)$$

Sendo κ o parâmetro de Debye, e_0 a carga elétrica elementar, z_i a valência dos íons presentes (ânions e cátions supostos de mesma carga), $n_{i\infty}$ a concentração média de íons, ϵ_0 a permissividade do vácuo ($8,854 \cdot 10^{-2}$ C/V.m), ϵ_r a constante dielétrica relativa do meio líquido (78,54 para a água à 298,15 K), k a constante de Boltzmann, T a temperatura

O inverso do parâmetro de Debye (κ^{-1}) é usualmente chamado de espessura da dupla camada, contudo, rigorosamente, representa a extensão da camada difusa. Nota-se que para um aumento da valência, da concentração de íons, ou a diminuição da temperatura causam uma diminuição da camada difusa, e portanto da nuvem eletrônica ao redor das partículas, o que traz efeitos negativos para a estabilidade do sistema.

A principal teoria neste tipo de estabilização é a teoria DLVO (Derjaguin e Landau, e Verwey e Overbeek), que explica a interação das forças eletrostáticas de repulsão e atração, através de um modelo de dupla camada elétrica chamado de “Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos”, baseado no balanço de energias potenciais de atração e repulsão.

2.2.1.2. Estabilização Estérica

A estabilização por mecanismo estérico ocorre através de moléculas longas adsorvidas na superfície das partículas que dificultam a aproximação das partículas, contrapondo-se a forças de van der Waals.

O efeito estérico com a adição de cadeias longas que apenas dificultam o movimento na solução, diminuindo o número de configurações, essencialmente entrópico. Com a presença de grupos hidrofílicos e oleofílicos nas cadeias, para haver coagulação, é necessário que o grupo oleofílico (apolar) perca contato com as partículas, o que é desfavorável, pois entra em contato com o líquido polar aumentando a energia, este caso a

estabilização é de caráter entálpica [Stein, 1996], a representação deste processo é mostrada na figura 2.

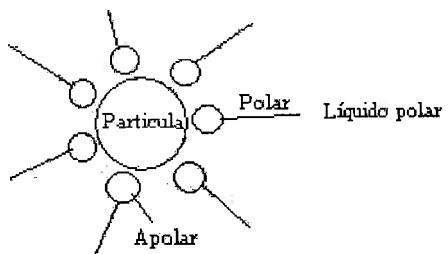


Figura 2 – Representação esquemática da estabilização entálpica.

Na estabilização entálpica, é fundamental a interação da cadeia polimérica com o líquido e as partículas, sendo baseadas na afinidade (grupos funcionais e cadeia) e/ou conformação das cadeias [Tjipangandjara, 1991]. Desta forma, é conveniente o uso de copolímeros, sendo este composto por uma parte com forte afinidade pela partícula e outra parte pelo meio líquido, desta forma, as partículas estarão separadas ao menos por uma camada de moléculas poliméricas (camada estérica mínima) que impede a aglomeração [].

2.2.1.3. Estabilização eletroestérico

No mecanismo eletroestérico ocorre a adsorção de moléculas com grupos ionizáveis como citratos, fosfatos, sulfatos, ou moléculas poliméricas, chamadas polieletrólitos, como poliacrilatos e polimetacrilatos.

A estabilização se dá por efeitos eletrostáticos pelo desenvolvimento de cargas nas moléculas dissociadas e nas superfícies das partículas, além de uma força estérica que mantém as partículas distanciadas, evitando-se as forças de van der Waals.

Além do efeito de adsorção de moléculas carregadas na superfície das partículas, há a formação de diferentes cargas superficiais para cada pH. Deste modo, mesmo no pH em que as partículas teriam carga nula (ponto de carga zero), há cargas devido a ionização dos grupos nas moléculas adsorvidas, alterando-se o ponto de carga zero, sendo este chamado ponto isoelétrico do sistema (pie), no qual as partículas carregadas são neutralizadas pelas cargas da molécula adsorvente.

As interações entre as partículas e as moléculas determinam a quantidade destas moléculas adsorvidas, portanto, a alteração de pH altera a afinidade entre as duas espécies.

2.2.1.4. Efeito do tamanho das partículas

Para partículas com dimensões reduzidas (da ordem de 1 μm), há redução de importância de forças fundamentais para partículas maiores, como a força gravitacional por exemplo, desta forma, as leis para sedimentação como a de Stokes, prevêem tempos elevados, o que torna o sistema estável por longos períodos, na ausência de aglomeração (cargas opostas, van der Waals).

Para partículas em torno de sub-micrométricas a distribuição de partículas sedimentadas no equilíbrio é dada por:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-4\pi a^3 \Delta \rho g h}{3kT}\right) \quad (5)$$

onde n é o número de partículas, n_0 o número de partículas para $h=0$, h a altura, a o raio das partículas, $\Delta\rho$ a diferença de densidade entre o meio e as partículas dispersas, k a constante de Boltzmann, T a temperatura e g a aceleração gravitacional.

Analizando a expressão para n , pode ser visto que tanto o diâmetro das partículas quanto a densidade das mesmas influem na distribuição. Para partículas menores e/ou diferença de densidades menores, a distribuição de partículas é deslocada para alturas maiores, o que representa maior dificuldade para sedimentar. Para partículas com diâmetro menor que 1 μm , em termos práticos, não apresentam sedimentação, pois a taxa de sedimentação torna-se desprezível.

2.2.1.5. Reologia de suspensões

O estudo do comportamento reológico de dispersões é importante no projeto de formatura para avaliar sistemas compatíveis, uma vez que estes sistemas devem possuir ao menos dois tipos de sólidos em proporções (alumina e orgânico), ou explicar fenômenos experimentais encontrados.

O estudo das propriedades reológicas de dispersões está relacionado a aplicações práticas encontradas na indústria, como dispersões cerâmicas para barbotina, emulsões poliméricas e alimentos. Estes estudos podem prever o comportamento de uma suspensão

para determinadas condições de fluxos a quais estas suspensões são submetidas [Navarro, 1997]. Nestes processos, é fundamental o controle da viscosidade.

Para o estudo da influência de variáveis na viscosidade de suspensões, pode-se considerar as principais: concentração volumétrica de sólidos, formato e tamanhos de partícula. O efeito de cada uma delas esta revista a seguir.

2.2.1.5.1. Efeito da concentração volumétrica

O modelo mais simples para a previsão da viscosidade em função da fração em volume de sólidos foi proposto por Einstein, e prevê uma relação linear entre as duas grandezas. Neste caso são desconsideradas interações entre partículas e a equação para a viscosidade relativa é dada por:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_f} = 1 + 2,5\phi \quad (6)$$

Sendo η_r a viscosidade relativa, η_f a viscosidade do fluido, η a viscosidade da suspensão e ϕ a fração volumétrica de sólidos.

Uma generalização do modelo considerando interações entre duas partículas foi proposta ulteriormente por Batchelor [Pugh, Bergström, 1994] resultando em:

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2 \quad (7)$$

Para concentrações maiores que 5% de sólidos [Pugh, Bergström, 1994], esta equação não é mais válida, devido a várias interações entre partículas pela menor distância média entre estas.

O modelo tem portanto sido modificado por Mooney resultando em [Poletto, Joseph, 1995]:

$$\eta_r = \exp \left(\frac{5}{2} \left(\frac{\phi}{1 - k\phi} \right) \right) \quad 1,35 \leq k \leq 1,91 \quad (8)$$

O aumento da fração de sólidos pode levar a aglomeração por interações entre partículas, e a partir de uma certa fração não poderá ser considerado um meio fluido. Vinagrov & Malkin (1980) [Navarro, 1997]

Para uma melhor aproximação da viscosidade de suspensões, modelos de esferas rígidas podem ser utilizados resultando em equações semi-empíricas de Krieger-Dougherty [Dames, Morrison, Willenbacher, 2001; Qin, Zaman, 2003]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\phi_{\max}} \quad (9)$$

Uma variante dessa equação é a equação de Quemada generalizada [Qin, Zaman, 2003]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-\varepsilon} \quad (10)$$

Utilizando-se os mesmos parâmetros há a equação de Mooney em função da fração máxima de sólidos.

$$\eta_r = \exp\left(1 + \frac{2,5\phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)}\right) \quad (11)$$

Sendo, η_r a viscosidade relativa, $[\eta]$ a viscosidade intrínseca ($[\eta]=2,5$ para esferas rígidas), ϕ a fração volumétrica de sólidos, ϕ_{\max} a fração volumétrica máxima de sólidos e para distribuições de partículas mono modais, tem-se tipicamente $\phi_{\max}=0,63$, ε um parâmetro adicional para generalizar a fórmula de Quemada.

ϕ_{\max} corresponde ao empacotamento de máximo das partículas, podendo ser calculado, para dispersões de partículas bi modais ou ainda n modais, matematicamente utilizando vários modelos (Sudduth), que a relacionam com os diâmetros das partículas resultando em [Dames, Morrison, Willenbacher, 2001]:

$$\phi_{\max} = \varphi_n - (\varphi_n - \phi_{\max}^{mono}) \exp\left(0,27\left(1 - \frac{D_5}{D_1}\right)\right) \quad (12)$$

Sendo:

$$\varphi_n = 1 - \left(1 - \phi_{\max}^{mono}\right)^n$$

$$D_5 = \frac{\sum_{i=1}^n N_i d_i^5}{\sum_{i=1}^n N_i d_i^4}$$

Onde ϕ_{\max}^{mono} representa um valor para a fração volumétrica máxima de sólidos para o caso uni modal e neste caso, freqüentemente $\phi_{\max}^{mono} = 0,63$; utilizando-se 2 tamanhos de partículas tem-se $n=2$, D_5 representa o quinto momento de distribuição de tamanhos de partícula; D_1 o diâmetro médio de partícula.

Estes modelos não consideram a contribuição independente de partículas de tamanho diferente na suspensão, como no caso da mistura de mais de uma fase. Neste caso seria necessário conhecer o comportamento de cada mistura, assim, outro modelo para descrever a viscosidade em função das viscosidades das dispersões monodispersas faz-se necessário.

O modelo de Ferris constitui um dos modelos que leva em consideração a diferença de tamanho de partículas. Ele considera partículas grandes, suspensas em um meio com partículas finas resultando

$$\text{em } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_f} = \frac{\eta_{menores}}{\eta_f} \frac{\eta}{\eta_{menores}} = \eta_{menores} \eta_{maiores} = H(\phi_{menores}) H(\phi_{maiores}) \quad (13)$$

Onde $\eta_{menores}$ é a viscosidade relativa de partículas de diâmetro reduzido, $\eta_{maiores}$ representa a contribuição das partículas maiores na viscosidade, H é uma função, $\phi_{menores}$ a fração em volume de partículas menores, $\phi_{maiores}$ a fração em volume de partículas maiores.

A troca de $H(\phi_{maiores})$ por $G(\phi_{maiores})$ foi proposta por Zaman e Moudgil [Qin, Zaman, 2003]. Neste caso, $H(\phi_{maiores})$ representa a viscosidade relativa da dispersão das partículas finas, calculadas pelas equações (1) ou (2), e deste modo, após análise de viscosidade relativa da suspensão com a adição das partículas maiores, determinar $G(\phi_{maiores})$. Pode ser visto que a diferença entre $G(\phi_{maiores})$ para o caso mono disperso e para o caso bi disperso é apenas a presença de partículas finas no sistema, e esta diferença pode ser isolada por [Qin, Zaman, 2003]:

$$J(\phi_{menores}) = \frac{G(\phi_{maiores})}{G_m(\phi_{maiores})} \quad (14)$$

Sendo o índice m referente a mono disperso, e $J(\phi_{menores})$ pode ser utilizado como uma função universal para suspensões bi modais.

2.2.1.5.2. Influência da forma das partículas

Para partículas não esféricas, necessita-se de modelos diferentes dos vistos anteriormente, pois a dificuldade em escoar, ou viscosidade, altera-se com o formato das partículas. Os principais equacionamentos deste tipo de influência estão resumidos a seguir.

O modelo de Brodynan [Navarro, 1997] pode ser utilizado para partículas elípticas, e é dado por:

$$\eta_r = \exp \left[\frac{2,5\phi + 0,399\phi(P-1)^{1,48}}{1-k\phi} \right] \quad (15)$$

Sendo P a relação entre os diâmetros das partículas e k uma constante do sistema.

Para partículas cilíndricas, dois modelos são aplicáveis para determinação da viscosidade em função da fração em volume de sólidos ϕ .

Um destes é o modelo de Nicodemo e Nicolais [Navarro, 1997]:

$$\eta_r = \exp(8,52\phi) \quad (16)$$

Outro modelo para suspensões de partículas cilíndricas ou fibras é o modelo de Fedors [Navarro, 1997], que utiliza o conceito de máxima fração volumétrica de sólidos [Navarro, 1997]:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{(\phi_{\max} - \phi)} \right)^2 \quad (17)$$

2.2.1.5.3. Fluxo em regime viscoso

O conhecimento das condições de fluxo, tais como, perfil de velocidade, viscosidade, e gradiente de pressão são fundamentais para processamento e estudo de sistemas fluidos.

Para determinação das condições e variáveis de fluxo, pode se estabelecer um balanço de quantidade de movimento, expresso por:

$$\iiint_{V_c} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV + \iint_{A_c} \rho \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = \iiint_{V_c} \rho \vec{g} dV + \iint_{A_c} \tilde{\sigma} \vec{n} dA \quad (18)$$

Sendo V_c o volume de controle, A_c a área de controle, ρ a densidade do fluido, t o tempo, \vec{v} o vetor velocidade, \vec{n} o vetor normal, \vec{g} o vetor gravidade, $\tilde{\sigma}$ o tensor de tensões.

Note que os componentes do lado esquerdo são devido à aceleração, e os componentes do lado direito devido à ação de forças.

Pode-se fazer uso do Teorema de Gauss, dado por:

$$\iint_{A_c} (f \vec{n}) dA = \iiint_{V_c} \vec{\nabla} f dV \quad (19)$$

Sendo f uma função contínua e derivável.

Substituindo a equação (19) nas integrais duplas da equação (18) obtém-se:

$$\iiint_{V_c} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV + \iiint_{V_c} \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) dA = \iiint_{V_c} \rho \vec{g} dV + \iiint_{V_c} \nabla \tilde{\sigma} dA \quad (20)$$

Deste modo, para um meio contínuo, a equação do balanço de quantidade de movimento pode ser reescrita na forma diferencial:

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = \rho \vec{g} + \nabla \tilde{\sigma} \quad (21)$$

E pela lei de Stokes:

$$\tilde{\sigma} = P \tilde{I} + \eta(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^t) \quad (22)$$

Sendo P a pressão, \tilde{I} o tensor identidade, η a viscosidade, e \vec{v} o vetor velocidade.

Então tem-se a equação integral do balanço de quantidade de movimento:

$$\iiint_{V_c} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV + \iiint_{V_c} \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) dA = \iiint_{V_c} \rho \vec{g} dV + \iiint_{V_c} \nabla(P \tilde{I} + \eta(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^t)) dA \quad (23)$$

Passando-se para a forma diferencial (derivando em função de V_c), e desenvolvendo a equação, obtém-se a equação de Navier-Stokes em coordenadas cartesianas:

Na direção x:

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \rho g_x + \eta \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \quad (24)$$

Em y:

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial y} + \rho g_y + \eta \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right)$$

Em z:

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \rho g_z + \eta \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right)$$

No caso de viscosímetros, as geometrias são predominantemente cilíndricas, deste modo, uma forma de simplificar o sistema é transformando as equações de Navier-Stokes (equação 24) para coordenadas cilíndricas, e portanto, tem-se:

Na direção r:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \\ = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} + \rho g_r + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{v_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

Na direção θ :

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) \\ = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \rho g_\theta + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{v_\theta}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right) \quad (25) \end{aligned}$$

Na direção z:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} - \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \\ = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial z} + \rho g_z + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

As equações diferenciais de quantidade de movimento podem estabelecer relação da viscosidade em função das condições de fluxo, contudo, a aplicação deste modelo em escala menor (microscópica) apresenta dificuldades com necessidade de previsão de microestrutura, contudo, teorias como DLVO (baseada na energia potencial do sistema) ou teoria cinética dos gases não prevêem a viscosidade, sendo, portanto, utilizado neste trabalho, o modelo de balanço de quantidade de movimento para estimativa da viscosidade.

2.2.1.6. Potencial Zeta

Para estimar a estabilidade da dispersão, é importante determinar quantitativamente o valor do potencial elétrico próximo à região do plano de Stern, deste modo, é necessária a definição de condições para estabilidade das partículas na dispersão.

Com o movimento das partículas, os íons da camada de Stern permanecem ligados à superfície, contudo, há criação de um movimento relativo entre os íons das duas camadas, e

o potencial ζ é definido como o plano de cisalhamento devido a estes movimentos relativos entre os íons.

Devido à formação de cargas superficiais com a alteração de pH (equações 2 e 3), o potencial elétrico ao redor das partículas não é constante com a variação de pH, deste modo, é necessária a tomada de dados de potencial elétrico (ζ) para diversos pH. Em um determinado valor de pH da dispersão, o potencial ζ , é igual a zero, pois as forças eletrostáticas entre partículas passa a ser insignificante, este ponto é denominado ponto isoelétrico.

O potencial da camada de Stern pode ser aproximado pelo potencial ζ , que pode ser determinado a partir de técnicas experimentais como eletrocinética e eletroacústica, podendo determinar a magnitude e a polaridade do potencial ζ . A eletrocinética baseia-se na relação do movimento dos íons com a aplicação de diferenças de potencial e a eletroacústica na relação do potencial ζ com sinais acústicos (ESA).

A relação da mobilidade eletroforética (μ_D) das partículas com o sinal acústico gerado (ESA) é dada por:

$$\mu_D = \frac{ESA}{\phi \cdot \Delta \rho \cdot c}$$

Sendo ϕ a fração volumétrica de sólidos, $\Delta \rho$ a diferença de densidade entre o líquido e o material sólido, c a velocidade de propagação do som no meio líquido.

A partir da mobilidade eletroforética, pode-se calcular o potencial zeta:

$$\zeta = \frac{\mu_D \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot G(\alpha)^{-1} \quad (26)$$

Sendo $G(\alpha)^{-1}$ o fator de inércia das partículas, η a viscosidade do meio líquido, e a permissividade do meio.

$$G(\alpha)^{-1} = \sqrt{\left(1 + \frac{2A^3 B}{D}\right)^2 + \left(\frac{2A^2 B(1+A)}{D}\right)^2}$$

Sendo:

$$A = \sqrt{\frac{2\pi f a^2 \rho}{\eta}}$$

$$B = \left(3 + \frac{2\Delta\rho}{\rho} \right)$$

$$D = 9.(2A^2 + 2A + 1)$$

Onde f representa a freqüência de alternância do campo elétrico, a o raio das partículas, e ρ a densidade absoluta do material particulado.

Vale ressaltar que o modelo acima possui limitações, pois é válido apenas para partículas esféricas, cuja dupla camada é de dimensão desprezível comparada ao raio da partícula, possuir uma distribuição monodispersa (diferença de no máximo 10% dos extremos para o valor médio). Além disto, para viscosidades muito elevadas o valor do potencial ζ tende à infinito, contudo, isso não reflete, necessariamente um aumento da estabilidade do sistema.

O desenvolvimento de cargas na superfície são fundamentais para a estabilidade de dispersões, deste modo, serão estudadas em função de medidas de pH da dispersão e curvas de potencial ζ . As curvas de pH fornecem informações sobre as cargas superficiais de forma qualitativa pela liberação de grupos ácidos ou básicos (equações 2 e 3). As curvas de potencial ζ fornecem dados quantitativos do comportamento para uma vasta faixa de pH.

2.2.2. Secagem

O processo de secagem é a remoção de líquido de um sólido poroso, o que envolve difusão de líquido e a evaporação do mesmo na superfície. Esta perda de líquido pode ser por vaporização ou evaporação.

Na evaporação, o líquido contido na amostra tende a estabilizar a pressão de vapor do ambiente. Esta pressão de vapor aumenta com a temperatura do líquido e depende da curvatura da superfície (maior energia). As moléculas que deixam a fase líquida devem possuir energia maior que as moléculas que estão no líquido, deste modo, há uma diminuição da energia média do sistema, e uma diminuição da temperatura. Para o processo continuar, é necessário, portanto, um fornecimento de energia.

A taxa com que há perda de líquido é proporcional à temperatura e área da superfície do líquido, e inversamente proporcional à fração deste líquido no ar. Para que haja diferença de pressão entre o líquido e a superfície é necessário difusão das moléculas deste líquido pela camada limite gasosa e difusão ou convecção após esta camada, sem este movimento ocorreria equilíbrio entre o vapor na camada limite e o líquido.

Enquanto há líquido recobrindo a superfície, a área de líquido exposta e a taxa de evaporação são aproximadamente constantes. Após a evaporação do líquido na superfície, o transporte deste líquido até a interface com o gás se dá por capilaridade, e como se diminui a área de evaporação, diminui-se a taxa de evaporação. Em seguida, as partículas tendem a se aproximar pelo menor volume de líquido, diminuindo a superfície exposta [Reed, 1995]. A partir desta etapa, as partículas entram em contato e perdem a mobilidade, assim, é necessária a formação do vapor de gás o interior dos capilares e pode acumular líquido entre partículas. A figura 3 representa a evolução destas etapas.

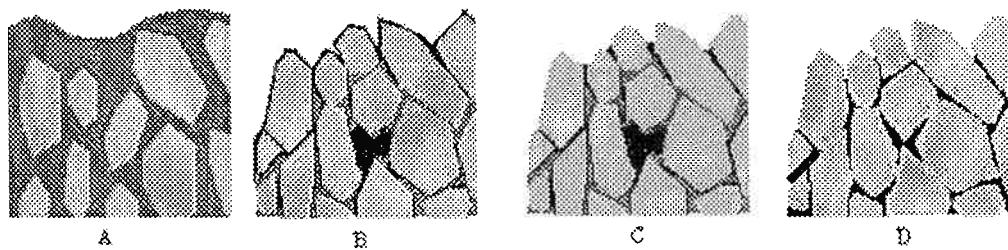


Figura 3 – Distribuição de líquido durante a secagem: (A) Estrutura na dispersão, (B) Etapa de taxa constante de evaporação, (C) Etapa com queda na taxa de evaporação, (D) Partículas entrando em contato.

Os principais problemas relacionados ao processo de secagem são deformações devido à secagem não homogênea, e formação de tensões residuais.

No projeto, a compreensão do processo de secagem é necessária para evitar problemas relacionados ao processo.

2.2.3. Sinterização de cerâmicas

Sinterização consiste no processo de aquecimento e consolidação de corpos, partindo-se do material particulado.

O principal objetivo da sinterização é o de controlar as propriedades do material, controlando a sua microestrutura. A compreensão das relações entre a microestrutura, processamento, e propriedades ainda não é totalmente conhecida, gerando resultados ainda novos. Deste modo, modelos simplificados são utilizados para um melhor entendimento dos mecanismos atuantes, sendo alguns dos modelos mais importantes descritos a seguir.

O modelo mais simples é o de duas esferas, proposto por Kuczynski [Uskoković, Palmour III, Spriggs, 1989], no qual ocorre difusão de material pelo contorno de grão e pela

superfície (figura 4). Para a junção destas esferas, é formado um “pescoço”, reduzindo os espaços vazios entre as duas esferas e diminuindo a energia de superfície.

Para a superfície esférica, partindo-se da igualdade de energia para expandir essa área e criar superfície, a pressão exercida por essa superfície pode ser dada por:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (27)$$

Com γ a tensão superficial e r o raio de curvatura

No caso do pescoço, o raio é negativo, e nas demais superfícies o raio é positivo, assim, a pressão capilar é favorável ao deslocamento de partículas da superfície para esta região.

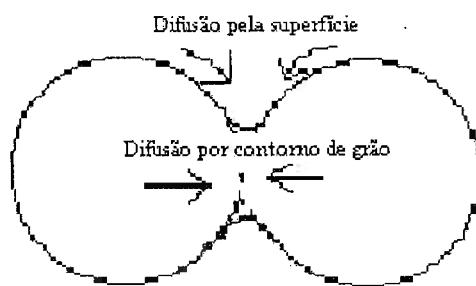


Figura 4 – Formação de pescoço para 2 esferas [Chiang, Birnie, Kingery, 1997]

Modelos com geometrias mais complexas apresentam interstícios, cuja forma depende do número de vizinhos, contudo, de acordo com o movimento dos contornos ao redor deste interstício, poros podem ser criados ou aniquilados.

O crescimento ou desaparecimento de poros é semelhante ao comportamento de grãos e a geometria dos contornos é dada pelo arranjo dos grãos ao redor do poro. Para ângulos maiores que o previsto no equilíbrio das tensões superficiais (120°), a estrutura tende a crescer (possui raio de curvatura negativo, pois é convexo), já estrutura com ângulo menor que o de equilíbrio tende a desaparecer.

Heterogeneidade na distribuição de tamanhos de poros e grãos leva a formação de contornos de mais lados, favorecendo o crescimento de grãos e poros, que tendem a crescer pelo maior número de vizinhos.

2.3. Membranas

2.3.1. Generalidades

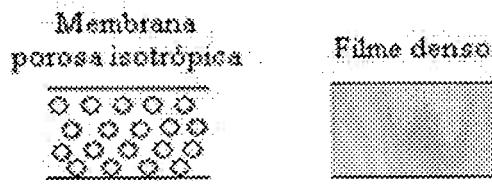
O estudo de membranas data do século XVIII com estudos sobre osmose pela permeação de água por um diafragma, feita por Abbé Nolet, sendo utilizada para formular a equação de van't Hoff (utilizando o experimento de Traube and Pfeffer), e a teoria cinética de Maxwell. Posteriormente Bechhold, Elford, Zsigmondy e Bachmann e Ferry realizaram estudos com membranas de nitrocelulose comerciais, e na década de 50 o uso de acetato de celulose. A aplicação desta tecnologia tardou a ocorrer, sendo utilizada apenas durante a Segunda Guerra Mundial para teste de águas. Contudo estas membranas ainda possuíam elevado preço, baixa velocidade de filtração, seletividade, e eficiência. A popularização deu-se apenas na década de 60 pela introdução do processo Loeb-Sourirajan para produção de membranas anisotrópicas de separação por osmose reversa com elevado fluxo. Em torno da década de 80 já se conheciam as técnicas de microfiltração, ultrafiltração, e osmose reversa.

Deste modo, o uso de membranas tem se tornado uma forma eficiente e de baixo custo para separar sistemas líquidos. Em especial, para separação de emulsões de óleo em água (fração de água maior que a fração de óleo) tem sido pesquisada extensivamente, retirando-se a água do sistema, utilizando-se ultrafiltração [Lipp, Lee, Fane, 1988; Karakulski, 1992], osmose reversa [Sirkar, 1997], e mais recentemente microfiltração [Sirkar, 1997; Ohya et al., 1996]. Diversos trabalhos envolvendo membranas para separação de emulsões utilizando-se membranas porosas hidrofóbicas foram desenvolvidos por Hlavacek [Hlavacek, 1995], Hoffmann e seu grupo [Daiminger et al., 1995] e Hoffmann e Nitsch [Hoffmann, W. Nitsch, 1997]. Para sistemas de água em óleo, há poucos trabalhos publicados, como o de membrana utilizando-se vidro poroso [Sun et al., 1998], Microfiltração por “crossflow” de membranas estruturadas [Sun et al., 1999, Holdich, Cumming, Smith, 1998], uso de colunas compactadas [Scott, Jachuck, Hall, 2001].

Devido a grande quantidade de membranas existentes, é conveniente classificá-las. Uma forma de classificar os tipos de membranas é através da configuração do seu sistema, neste caso há três grupos, sendo estes: isotrópicos, anisotrópicos, e não poroso, sendo o primeiro um leito homogêneo, o segundo um leito em camadas que retêm gradualmente as partículas, e o último, um filme denso que é percolado por difusão (com

um gradiente de pressão, concentração ou potencial elétrico). A figura 5 apresenta os tipos de membrana quanto à organização do sistema.

Membranas isotrópicas



Membranas anisotrópica

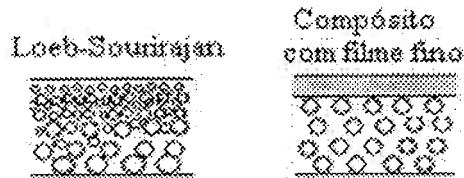


Figura 5 – Tipos de membranas quanto à configuração do sistema

Membranas de filtração podem ser ainda agrupadas de acordo com o tamanho de poro. Neste caso, os tipos de membrana serão detalhados nos demais items.

2.3.2. Divisão de membranas por tamanho de poro

a) Membranas para microfiltração

A maior utilidade deste tipo de membrana restringe-se à separação de partículas finas, que não são retidas em filtragem convencional, sendo usadas tanto em regime de filtragem em corrente normal (sentido de fluxo paralelo ao de escoamento) como em filtragem em “crossflow” (sentido de fluxo perpendicular ao de escoamento). O mecanismo de separação é puramente mecânico.

As membranas são constituídas por 2 partes, sendo uma o suporte (diâmetro de poro: 1-15 μm) e a segunda parte uma camada com tamanho de poro de 0.1 μm até 1.5 μm (podendo chegar a 3 μm ou até 10 μm), dentre a classe de membranas é a que possui o maior diâmetro de poros, sendo a diferença de algumas grandezas. [Guo; Hunt; Santschi, 2001]

Como vantagens tem-se a versatilidade de aplicação em termos de processo, e menor custo, a desvantagens resume-se à ineficiência da membrana para boa parte das separações (líquidos, gases, partículas finas).

b) Membranas para Ultrafiltração

Podem separar partículas, macromoléculas e pequena parcela de íons [Guo; Hunt; Santschi, 2001].

O princípio de separação é puramente mecânico, e esta classificação restringe-se a membranas com tamanho de poro na faixa de 20 a 500 Å ou até 1000 Å [Vasconcelos; Labrincha; Ferreira, 1998].

A maior parcela destas membranas no mercado é polimérica [Mirliss]. Podem ser empregadas na separação de macromoléculas, como proteínas, gorduras, e óleos, de micropartículas ou espécies iônicas, isto porque o poder de resolução destas membranas é relativamente baixo, impossibilitando separar solutos com diferenças de massas molares menores que 20 vezes [Cherkasov; Polotsky, 1996]. Essa propriedade pode ser interessante nos casos em que só deseja-se separar as partículas maiores do sistema, como na separação da gordura do leite, contudo estas membranas não interagem significativamente com gases, íons e líquidos e o baixo poder de resolução dificulta a separação de apenas um componente.

c) Membranas de Nanofiltração

Podem separar partículas finas, macromoléculas, sais.

Possui poros da ordem de nanômetros (10 Å) e a maior parcela destas membranas é carregada positiva ou negativamente dependendo do material. Para macromoléculas, atua na faixa de 200 a 2000 D [Wang, Xiao-Lin; Wei-Ning; Da-Xin, 2002].

O mecanismo de separação é predominantemente mecânico, contudo, há interação de natureza eletrostática, devido a cargas presentes na membrana.

A retenção ou rejeição das espécies com cargas pode ser explicada pela repulsão oferecida pela superfície da membrana ou por processo mecânico.

Outra possibilidade é a formação de uma camada de íons retidos na superfície da membrana, esta camada impediria a passagem de íons com carga de mesma natureza

(positiva ou negativa), esse efeito é chamado Efeito de Gibbs-Donnan e é um dos mecanismos aceitos para a alta eficiência na separação de alguns íons.

Apresenta aplicação em tratamentos de água, indústria alimentícia e farmacêutica, separação de tinturas ou corantes.

Como características, separação de partículas sólidas desde finos até macromoléculas, separando parcela de sais, contudo, gases, líquidos, e íons de baixa massa, não sofrem ação da membrana. No caso de sais, os sulfatos podem ter retenção próxima de 100% [Garba et. al., 1999].

d) Membranas de osmose reversa

Retém sais (iônicos e moleculares), macromoléculas e partículas em suspensão, sendo permeável à água. [Mirliss, 2002]

Pode separar partículas de até poucos ângstrons (da ordem 1Å) [Schwartz; Lamley, 1998].

A separação não se dá apenas por barreira física, mas também por natureza eletroquímica, contudo há divergências sobre o mecanismo de separação.

Em geral a filtragem é por crossflow, com aplicação de pressão.

A vantagem é que esta membrana oferece uma opção para separação de um líquido de íons, e apresenta vantagens com relação à destilação, pois não é necessário elevar a temperatura; os problemas são: necessidade de pressões maiores, baixa seletividade.

e) Membranas de hiper filtração

Englobam membranas para separação de partículas menores que 30Å, separação de gases ou líquidos.

São consideradas membranas de hiper filtração membranas com camada modificada, e outras camadas com diferentes diâmetros de poro, diminuindo no sentido da camada modificada. A última camada antes da camada modificada deve ter diâmetro médio em torno de 30Å à 1000Å. [Mirliss, 2002]

A separação dá-se por uma camada modificada da membrana, na qual ocorre a interação.

Este tipo de membrana interage com gases e líquidos, mas apresenta como problema a especificidade da natureza da separação, pois é ligada à seletividade da camada modificada.

2.3.3. Fluxo em meios porosos

Sólidos porosos ou partículas sólidas empacotadas que são atravessadas por um fluido, são freqüentemente utilizados em processos como de filtragem, redução de minérios e fusão parcial (sinterização e metalurgia do pó).

O estudo deste tipo de fluxo não é simples, devido às complexas geometrias que estes sólidos podem possuir. Para determinação deste fluxo são necessárias medições de parâmetros do sistema, como permeabilidade e fator de atrito.

A lei de Darcy relaciona, para baixos gradientes de pressão ($\Delta P'$), o fluxo com a perda de pressão por unidade de comprimento do meio poroso $\Delta P'/L^*$:

$$Q = \frac{k_D A \Delta P'}{L^*} \quad (28)$$

Onde, Q = fluxo volumétrico, A = área da secção transversal, k_D = coeficiente de permeabilidade, L^* = comprimento do meio poroso, $\Delta P'$ = perda de pressão no meio poroso.

O valor de k_D apenas traz informações sobre a permeabilidade para o mesmo fluido e para uma temperatura especificada [Poirier, 1994]. Deste modo, convém estabelecer outro parâmetro de medida de permeabilidade mais geral, neste caso, a permeabilidade específica P_{esp} :

$$k_D = \frac{P_{esp}}{\eta} \quad (29)$$

Sendo η a viscosidade do fluido. Isto faz com que a permeabilidade seja independente da natureza do fluido e da sua temperatura, e apenas relacionada ao sólido.

Para análise de fluxo unidimensional a equação (28) pode ser escrita em termos do gradiente de pressão e da velocidade superficial definida como $v_x = Q/A$, assim:

$$v_x = -\frac{P_{esp}}{\eta} \left(\frac{\partial P}{\partial x} - \rho g_x \right) \quad (30)$$

sendo $\frac{\partial P}{\partial x}$ = gradiente de pressão na direção x, ρ = viscosidade do fluido, g_x = aceleração da gravidade na direção x.

Um outro modelo para a pressão considera-se os poros como um conjunto de tubos, assumindo estrutura de poros e de fluxo uniformes, e o diâmetro da coluna (corpo de prova) muito maior que o das partículas. Deste modo, partindo da fórmula de Hagen-Pouiseuille [Poirier, 1994] dado para perfis cilíndricos, e para regime laminar tem-se:

$$Q = \left(\frac{P_o - P_L}{L} + \rho g \right) \left(\frac{\pi R^4}{8\eta} \right) \quad (31)$$

Sendo P_o e P_L as pressões na entrada e saída do cilindro, L a espessura da coluna, R o raio do cilindro, ρ = viscosidade do fluido, g = aceleração da gravidade, η = viscosidade do fluido.

O arranjo das variáveis para a fórmula de Hagen-Pouiseuille é dado na figura 6:

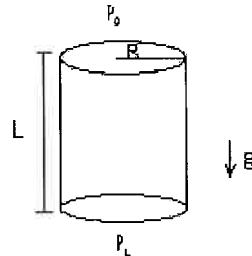


Figura 6 – Fluxo em casca cilíndrica

Desenvolvendo o modelo de conjunto de tubos, consegue-se chegar a seguinte expressão:

$$V_x = \frac{1}{4,2} \frac{\Delta P \omega^3}{L \eta S_o^2 (1 - \omega)^2} \quad (32)$$

Sendo ω a fração de poros ou porosidade, S_o a relação entre área e volume ocupados pelas partículas em um leito poroso, e $S_o = 6/D_p$, D_p o diâmetro de partícula.

A equação (32) é chamada de equação de Black-Kozeny. É a mesma a equação de Darcy, com:

$$P_{esp} = \frac{\omega^3}{4,2S_o^2(1-\omega)} \quad (33)$$

O número de Reynolds pode ser relacionado com a turbulência do meio fluido e pode ser definido como:

$$Re = \frac{\rho V_o}{\eta S_o(1-\omega)} \quad (34)$$

Para número de Reynolds maiores que 2, a equação (32) não é mais válida, e é necessário acrescentar um fator de atrito, e o equacionamento é dado pela equação de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\eta V_o \lambda^2 (1-\omega)^2}{D_p \omega^3} + \frac{1,75 \rho V_o^2 \lambda (1-\omega)}{D_p \omega^3} \quad (35)$$

Sendo λ fator de forma para correção de formato de partícula para esférico

Os modelos de Ergun e Darcy são utilizados para prever pressões e permeabilidades considerando-se apenas um regime de convecção, sem a ação de forças difusivas.

Um dos primeiros métodos combinando difusão e convecção em meios porosos foi o de Kozeny-Carman, simulando a rede de poros por capilares tortuosos, e a permeabilidade é relacionada com características espaciais dos poros. A expressão é dada por:

$$P_{esp} = \frac{D_p^2}{32F} \quad (36)$$

Com:

$$F = \frac{T}{\omega} \quad (37)$$

Sendo F o fator de formação ou fator de porosidade-tortuosidade e T a tortuosidade.

O fator de formação é um parâmetro fundamentalmente geométrico, representando a resistência de um meio saturado com um fluido para a entrada do mesmo. Contudo, há similaridades entre a permeabilidade difusional e o fator de porosidade-tortuosidade. [Shapiro; Stenby, 2000]

A teoria dos gases com partículas utiliza as equações derivadas da teoria cinética dos gases.

Uma combinação da teoria de Kozeny-Carman e da teoria do gás com partículas e sua generalização para misturas não ideais, foi obtida, estruturada no enfoque de Maxwell-Stefan para modelos de transferência de massa em meios porosos.[Krishna; Wesselingh, 1997]

Outras estimativas da permeabilidade foram feitas basando-se em geometria estatística dos poros e partículas [Reiss, 1996], teoria de percolação, modelo de meio efetivo, mas todos estes modelos dependem de hipóteses sobre a estrutura dos poros e de fluxo. [Shapiro; Stenby, 2000].

Deste modo, para determinação da permeabilidade de um meio poroso, é necessário o conhecimento da estrutura deste meio, bem como do fluido que irá a atravessá-lo. Neste trabalho serão estimados valores de permeabilidade e fluxo máximo pelo substrato.

2.3.4. Técnicas para Caracterização

2.3.4.1. Ângulo de Contato

Quando uma gota repousa sobre uma superfície lisa, tem-se uma estabilização da forma dela por si só, graças ao equilíbrio entre as tensões interfaciais entre a superfície, o líquido, e o gás da atmosfera.[Stein, 1996]

A técnica de medição de ângulo de contato baseia-se neste equilíbrio, pois de acordo com a compatibilidade da superfície com o líquido tem-se determinado ângulo (θ) – Figura 7, que pode ser representativo da molhabilidade deste líquido em relação à superfície.

No caso de baixos ângulos de contato (menores que 90°), tem-se maior afinidade entre as espécies, dado a maior superfície em contato, neste caso há molhamento do líquido em relação à superfície. Quando se têm ângulos de 0° (não há ângulo para ser medido) tem-se espalhamento da gota no material testado.

Para ângulos elevados (maiores que 90°), há menor afinidade entre a superfície e o líquido, assim, tem-se uma área de contato menor entre estes.

Essas condições podem ser relacionadas vetorialmente, resultando em:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{LG} \cos(\theta) + \sigma_{SL} \quad (38)$$

Sendo σ_{ij} a tensão interfacial entre i e j ; S=sólido, L=Líquido, G=gás. Esta equação foi formulada por Young.

O trabalho de adesão ($W_{adesão}$) é uma forma de quantificar a idéia de hidrofobicidade e hidrofilicidade. É definido como a energia necessária para mover uma interface sólido-gás de uma mesma área que uma sólido-líquido e líquido-gás assim o trabalho de adesão pode ser expresso por:

$$W_{adesão} = \sigma_{LG} + \sigma_{SL} - \sigma_{SG} \quad (39)$$

Associando (38) e (39) tem-se

$$W_{adesão} = \sigma_{LG}(1 + \cos \theta) \quad (40)$$

Na qual θ e σ_{LG} são medidos.

Analizando a equação 40, pode ser visto que os mesmos materiais nas mesmas condições (σ_{LG} iguais), e ângulos entre 0 e 90° correspondem a um trabalho de adesão positivo e maior do que 1, que por sua vez corresponde a uma maior espontaneidade em ocorrer adesão, para casos de ângulos entre 90° e 180° correspondem a um trabalho de adesão menor do que um, que por sua vez corresponde a uma menor tendência a se aderir a superfície, resultando em uma área de contato menor.[Stein, 1996; Aveyard , Haydon, 1973; Mittal, Good, 1993]

Os ângulos medidos podem ser de duas naturezas: ângulo de contato de avanço e ângulo de contato de recesso. A medida destes ângulos depende do método utilizado. Um destes métodos utiliza um capilar e um líquido conhecido para formar e posicionar a gota sobre a superfície do material, neste caso, o ângulo formado aumentando-se o volume da gota sobre a superfície é o ângulo de avanço, e o ângulo de recesso quando se diminui o volume da gota.[Anderson, 1986]

Quando são obtidos ângulos diferentes nos dois casos, chama-se de histerese.

No caso de materiais porosos, ou com defeitos na superfície, a determinação do ângulo permite apenas dizer se o material é hidrofóbico ou hidrofilico, dado que o ângulo varia conforme a posição devido à porosidade e heterogeneidade do material. No caso desses materiais, a superfície é irregular e a gota pode assumir variadas posições que são posições de equilíbrio cada qual com um ângulo (ângulo de contato aparente).

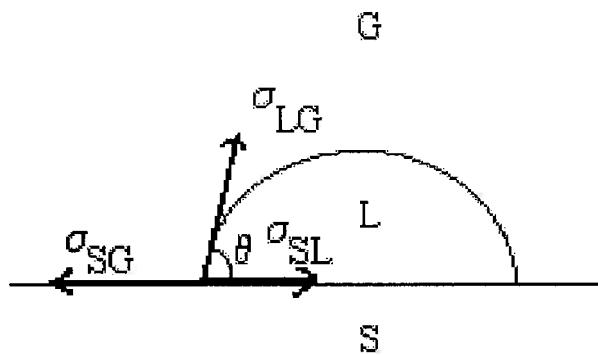


Figura 7 – Tensões interfaciais e ângulo de contato

2.3.4.2. Cobb

Esta técnica é uma medida prática que quantifica a hidrofobicidade de um meio poroso. É bastante utilizada para analisar amostras de papel e consiste em avaliar a quantidade de água retida em uma amostra que ficou em contato com a água por um determinado tempo e com uma área padrão. São feitas medições rápidas, dado que o tempo usualmente é de 2 minutos por amostra, e obtém-se a absorção de água (massa) por unidade de área, sendo, as comparações das amostras, diretas.

Baseia-se no fato de que o fluxo através de meio poroso depende da pressão, porosidade, material e espessura. Sendo assim, fixadas condições de volume de água (pressão) e padronizando o material de análise, pode relacionar a porosidade do material, e a hidrofobicidade, comparativamente entre amostras.

A presença de irregularidades na superfície não representa um grande problema quando a superfície é hidrofóbica, pois a quantidade de água absorvida será pequena, caso esta diferença de área superficial não seja muito grande. Contudo, comparações entre materiais com superfícies muito diferentes podem levar a conclusões precipitadas. Além disto, condições de fluxo com parcela dos poros preenchidos podem ser mascaradas nas análises.

2.3.4.3. Porosimetria ao mercúrio [Webb, Orr, 1997]

Esta técnica tem por objetivo a quantificação do número de poros e o volume destes. Baseia-se na intrusão de líquido (no caso da porosidade ao mercúrio, como o nome diz, mercúrio) em material sólido, o qual tem seus poros preenchidos, de acordo com a pressão aplicada e a variação de volume que é monitorado.

O líquido a se utilizar neste método deve ter elevada tensão superficial, para não molhar o material, pois com o espalhamento ou molhamento, perderia o controle da pressão necessária para introduzir este líquido na amostra. Além disto, é desejável que o líquido não reaja com a amostra, pois se perderia o controle sobre o volume penetrado e os poros nos quais penetrou, bem como reações químicas entre as duas espécies, pois se teriam novos produtos em quantidades desconhecidas, perdendo exatidão nas medidas.

Deste modo, o mercúrio é o líquido utilizado nesta técnica, pois é pouco reativo com a maioria das substâncias e possui elevada tensão superficial (485 dina/cm), o que dificulta o seu espalhamento em contato com outros materiais, assim, apresenta elevado ângulo de contato (112° a 142°) para os diferentes materiais.

A força capilar para penetrar o mercúrio em poro de diâmetro D é dado por:

$F = -\pi D \gamma \cos \theta$ sendo o sinal negativo pois $\cos \theta < 0$; γ a tensão superficial, e θ o ângulo de contato entre o mercúrio e o material.

A força exercida pelo mercúrio no contato com o poro, sob pressão P é dada por:

$F_{ext} = 0,25 \pi D^2 P$, e para haver equilíbrio, tem-se a igualdade, e simplificando tem-se:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (41)$$

A equação (41) é a equação de Laplace [Aveyard, Haydon, 1973, pg. 177], e através dela pode-se relacionar o diâmetro de poro com a pressão necessária para penetrar o mercúrio no poro.

O método baseia-se na medição do volume de mercúrio injetado e da pressão utilizada, fornecendo em geral uma curva do volume de intrusão x diâmetro de poros e/ou pressão, sendo o diâmetro médio dos poros o valor procurado.

2.4. Plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado, consistindo em um número igual de cargas positivas e negativas e um número diferente de moléculas neutras não ionizadas. O grau de ionização é da ordem de 10^{-4} , e por isso o gás é formado principalmente de partículas neutras (radicais, átomos e moléculas) [Chapman, 1980].

O plasma é gerado pela aplicação de uma fonte de potência: R.F., microondas ou mesmo D.C., a um gás, geralmente em baixa pressão. Os elétrons livres presentes são acelerados pelo campo elétrico existente e chocam-se de forma inelástica com as espécies gasosas. Assim, variando-se apenas os parâmetros do processo, pode-se obter filmes com as mais variadas características [Bunshah, 1994; Lieberman, Lichtenberg, 1994]. Dos choques que ocorrem no plasma, várias reações são possíveis, entre elas:

- Excitação de espécie: $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
- Dissociação (geração de radicais livres) de moléculas: $e^- + A_2 \rightarrow A + A + e^-$
- Ionização de moléculas: $e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
- Ruptura de ligações: $e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e^-$ (Formação dos radicais no plasma)
- Recombinação dos radicais (criação de precursores);
- Difusão dos precursores até a superfície da amostra;
- Quimisorção e condensação das moléculas na superfície da amostra;
- Formação de ligações das moléculas adsorvidas com seus vizinhos na superfície;

Para a obtenção de um filme fino, pode ser utilizada a técnica de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), que é um nome dado a qualquer técnica de deposição química assistida por plasma. Nessa técnica, a fase é gasosa e normalmente a reação na superfície é controlada ou fortemente modificada pelas propriedades do plasma.

Existem diversos tipos de equipamentos de deposição por PECVD. O equipamento utilizado nesse trabalho é um reator de placas paralelas com descarga de baixo áudio freqüência, acoplado capacitivamente, cujo funcionamento está descrito na parte “métodos” desse relatório.

Vários gases ou líquidos (atravess da sua vaporização) podem ser depositados por PECVD. Neste trabalho organo-silanos foram depositados em cima de membranas para torná-las hidrofóbicas. Uma pequena revisão bibliográfica sobre plasma de organo-silanas esta apresentada a seguir.

2.4.1. Plasma de organo-silanos

O tratamento de superfícies por gases de baixo custo, tais como nitrogênio é bem conhecido e pode ser aplicado em nitretação de metais como o aço [Fewel at. al., 2000].

Contudo, neste trabalho deseja-se tornar uma superfície hidrofílica em hidrofóbica, exigindo a utilização de um reagente capaz de mudar a polaridade desta. Neste caso, o uso de organo-silanos é indicado. A utilização de organo-silanos é comum para a deposição de filmes, tanto para microeletrônica quanto para a área de óptica ou de proteção de superfície [Wang et. al., 1996; Lin et. al., 1997; Yasuda et. al., 1997], como por exemplo, a proteção superficial de polímeros [Anma et. al., 2001]. Utilizando-se plasma de oxigênio após a deposição de HMDS há indícios de formação de ligações cruzadas do tipo Si-O-Si [Grundmeier et. al., 2003] sem destruir totalmente os grupos metil. Uma das grandes vantagens do seu uso é a facilidade de manipulação, pois são líquidos de baixa toxicidade. Dos organo-silanos possíveis de se utilizar, TEOS (tetraetilortossilicato) e HMDS (hexametildissilazano) têm obtido grande atenção [Heyner, Marx, 1995; Cauchetier et. Al., 1994] isto porque estes compostos apresentam baixo custo e boas condições para deposição, tais como conformidade ao substrato e alta taxa de deposição.

O HMDS apresenta características interessantes para ser usado em sistemas de deposição por plasma pois a presença de ligações Si-C cria a possibilidade de formação de uma estrutura tipo silicone [Heyner, Marx, 1995] e a existência de grupos CH₃ pode modificar as propriedades da superfície, tornando-a hidrofóbica [Heyner, Marx, 1995]. Este composto vem sendo utilizado para deposição, entre outros filmes, de SiC:H [Heyner, Marx, 1995; Cauchetier et. Al., 1994] e para produção de compósitos Si/C/N na forma de pó [Roth, 1995]. Mas a natureza química do filme depositado por plasma com HMDS como reagente ainda não é totalmente conhecida, Shimozuma [Shimozuma et. al., 1998] depositando HMDS por plasma de baixa freqüência e utilizando H₂ para obtenção de filmes a-SiC:H, após análise por XPS chegou a encontrar oxigênio, além de carbono e silício, podendo ter reações com o oxigênio do ar. Contudo, a principal característica, há muito explorada do HMDS, independe do seu uso para deposição de filmes: o HMDS é usado para tornar as superfícies hidrofóbicas, e deste modo, é notavelmente viável o seu emprego na execução do projeto aqui proposto. Em estudos anteriores [Tan, Silva, Demarquette, 2001; Silva, Demarquette, Tan, 2003; Tan, Silva, Nogueira, 1999] mostrou-se que é possível, modificar a superfície de papel por PECVD, de uma dupla camada de HMDS com hexano sem modificar a micro-estrutura do papel, tornando o papel hidrofóbico e com afinidade para hidrocarbonetos. Este papel poderia, portanto, ser utilizado como membrana separadora de óleo e água [Silva, Demarquette, Tan, 2003]. As características da dupla

camada foram determinadas e foi demonstrado que esta era resistente a soluções ácidas e básicas e à exposição ao UV.

A fórmula química do HMDS é dada por: $(CH_3)_6Si_2NH$ e sua estrutura está dada na figura 8. Seu peso molecular é aproximadamente 161,39 u.

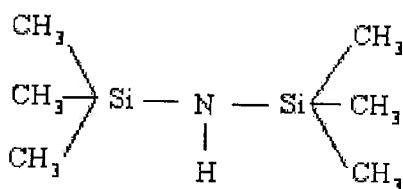


Figura 8– Estrutura molecular do HMDS

Para se caracterizar a espessura e homogeneidade do filme de organosilano depositado, analisou-se amostras de silício após a deposição por perfilometria, e a seguir é apresentada uma breve descrição do método.

2.4.2. Técnicas de caracterização de filme fino depositado por plasma

2.4.2.1. Perfilometria

Perfilometria é a técnica que permite a medida da espessura de um filme depositado sobre uma superfície suficientemente polida. Para fazer esta medida utiliza-se um perfilometro.

O perfilômetro é constituído por uma câmara que possui um porta amostra, uma fonte de luz e um microscópio acoplado a um monitor de vídeo. Esse monitor permite a visualização da amostra, e do posicionamento da agulha através de uma mira. O aparelho apresenta ainda, um módulo de programação, através do qual é possível inserir os parâmetros para a realização das medidas. Este conjunto encontra-se sobre um bloco de concreto apoiado por amortecedores que tem a finalidade de minimizar as vibrações mecânicas que podem prejudicar as medidas realizadas.

No módulo de programação, ajustam-se parâmetros como a largura de varredura da agulha, que deve ser suficiente para cobrir o degrau a ser medido, a velocidade de varredura, o tipo de perfil a ser medido, a força da agulha, e a altura máxima a ser medida. A agulha que tem ponta de diamante percorre a amostra e de acordo com a altura das

saliências da amostra representa na tela esse perfil do degrau. Análises desse perfil permitem determinar a espessura do filme.

3. Materiais e Métodos

3.1. Organização deste capítulo

Este capítulo apresenta os materiais utilizados, e a descrição dos procedimentos experimentais. Os princípios dos equipamentos utilizados são também descritos. Este capítulo está dividido em 3 partes principais: obtenção dos substratos cerâmicos, modificação dos substratos por plasma, e caracterização das amostras obtidas. Na primeira parte, são descritos os procedimentos e materiais para obtenção das dispersões de alumina com as cargas orgânicas, bem como os ensaios de caracterização destas dispersões (viscosimetria, potencial ζ , e pH). Na segunda parte, são detalhadas as condições de deposição, bem como a caracterização da deposição em função da posição e sua reprodutibilidade por perfilometria. Na última parte, são detalhados os métodos de caracterização das membranas obtidas, sendo estes: ângulo de contato, Cobb, ensaios de filtração e análise de pressão máxima resistida pelo filme.

3.2. Dispersões e Substratos de Alumina

3.2.1. Materiais

Os materiais utilizados estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 – Materiais utilizados

Material	Fornecedor	Características
DARVAN 821-A	Vanderbilt	PH:7,0-7,5 ; Densidade: 1,16-1,19g/mL
Alumina	Alcoa	ϕ médio=0,5 μ m Densidade: 3,98g/mL
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	Brasken	ϕ médio=231 μ m Densidade: 1,18g/mL
Celulose	Blanver	ϕ médio=71,9 μ m Densidade: 1,3 g/mL
Amido comercial	RMB	Densidade: 1,5g/mL ϕ médio=19,7 μ m

ϕ médio refere-se ao diâmetro médio de partículas. Estes valores foram fornecidos pelo fornecedor e no caso do PMMA foi determinado por análise granulométrica.

O DARVAN 821-A é um dispersante, sendo este um sal ácido de poliacrilato de amônia, utilizado para dispersar a alumina. Os demais materiais (PMMA, celulose, e amido) são todos orgânicos e foram utilizados como carga para gerar os poros.

3.2.2. Obtenção das suspensões

3.2.2.1. Obtenção

Inicialmente foram preparadas dispersões com 55% em volume de alumina em H₂O deionizada, utilizando-se como dispersante DARVAN 821-A na proporção de 8.10⁻³ ml por grama de alumina, adicionando-se na ordem: água, dispersante, alumina. Para homogeneização, a dispersão permaneceu em moinho rotacional (U.S. Stoneware) com elementos de moagem de alumina durante 24 horas com velocidade de 40 rpm.

Para determinação de uma formulação de dispersão ótima, contendo alumina e orgânico (celulose, amido, PMMA), trabalhou-se com frações volumétricas próximas a 60% de sólidos. Às dispersões obtidas foi adicionada carga orgânica para controle da porosidade, sendo esta: PMMA, amido de milho comercial, ou celulose. Para isso, partiu-se de 10% em volume de sólidos de orgânico até o ponto de máximo possível com este, no caso do amido, utilizou-se até 55% e para a celulose, 20% em volume dos sólidos.

O PMMA apresentou difícil controle da fração efetiva na dispersão, uma vez que fração considerável desta fica retida no frasco, deste modo, não foi utilizado no resto do trabalho. Isto pode ter ocorrido devido a incompatibilidade do PMMA com a água, que causa uma segregação para as paredes do recipiente resultando na diminuição de superfície em contato com água.

O amido de milho tem a desvantagem de ser dilatante (em termos reológicos, ou seja, com a aplicação de determinada tensão de cisalhamento, a viscosidade do sistema aumenta), contudo seus efeitos só são relevantes em aproximadamente 40/50% em volume de sólidos. A dilatância desta dispersão representa um problema prático, pois para homogeneização é necessária a aplicação de forças, assim, quanto maior a força for utilizada, maior será a resistência a esta força.

A celulose aumenta a viscosidade da dispersão, assim, para possibilitar a colagem, necessita-se de dispersões mais diluídas e a fração máxima de orgânicos é menor que no caso do uso de amido (para uma mesma fração em água aproximadamente 20% em volume de celulose para 45% de amido).

Não foram feitas análises quantitativas da viscosidade da dispersão após a adição de celulose, mas para dispersão de 55% de alumina em volume e uma adição de 20% em volume de sólidos de celulose, o sistema deixou de fluir.

Para avaliar a influência da fração de amido na porosidade, corpos de prova com frações variáveis de amido reportadas na tabela 4 foram conformados.

Tabela 4 – Composição das dispersões utilizadas para obtenção de corpos cerâmicos porosos

Amostra	Amido (g)	V _{dispersão} (ml)	V _{água} (ml)	%amido por volume de dispersão	%amido por volume de sólidos
A50*	9,0	10	3,15	53,6	64,5
A40	3,0	3,0	1,08	32,9	54,8
A30	10,0	15,5	0,0	30,1	43,9
A20	3,0	8,0	0,0	20,0	31,3

*Problemas de aglomeração

Devido a problemas de elevada viscosidade, para obterem-se corpos de prova com frações de amido até frações de 80% em volume de sólidos, fez-se necessário o uso de dispersões diluídas (40% em volume de sólidos), contudo, os corpos de prova obtidos apresentaram trincas durante a secagem.

Para a celulose, foram feitos corpos de prova utilizando as composições reportadas na tabela 5. A partir de 20% de celulose em volume de sólidos, devido à viscosidade da dispersão não foi possível conformar os corpos de prova. Para o caso de 20% de celulose, diluiu-se a dispersão de alumina até 40% (acríscimo de água).

Tabela 5 – Composição das dispersões com celulose

Amostra	Celulose (ml)	Dispersão 55%vol Al ₂ O ₃ (ml)	Água (ml)	%Celulose/volume de sólidos
C10	1,2	19,6	0,8	0,10
C20	2,4	17,4	7,4	0,20

As dispersões utilizadas para obtenção dos corpos de prova finais foram dispersões de alumina (55% em volume) e amido, nas proporções de: 77,85g dispersão, 30,0g de

amido, e 10,8g H₂O, com um volume de sólidos de 60% e a fração de amido em volume de sólidos é de 54,79% para esta formulação.

3.2.2.2. Caracterização reológica das dispersões

As medidas de viscosidade foram efetuadas utilizando-se um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos, modelo DV-II+ (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, U.S.A.). Utilizou-se o spindle SC4-28 para as dispersões com 55% de Al₂O₃ e para as demais concentrações o spindle SC4-18. A rotação utilizada foi de 100 rpm e por um tempo de 60 segundos.

Para o estudo da viscosidade das dispersões com a adição de celulose ou amido, prepararam-se dispersões a partir da dispersão contendo 55% em volume de alumina para trabalhar com dispersões com elevada fração de sólidos (60% em volume), e posteriormente com dispersões menos concentradas, sendo estas de 3 concentrações: 30%, 35%, e 40% de Al₂O₃ em volume de sólidos, utilizando as dispersões de 55% de Al₂O₃ como base e diluindo esta fração com a adição de água deionizada e adição gradativa de carga orgânica.

A tabela 6 indica as massas de dispersões utilizadas bem como o volume equivalente de dispersão, o volume de água deionizada utilizados para diluição da dispersão de 55% Al₂O₃ para 30%, 40% e 50% Al₂O₃.

Tabela 6 – Valores de Massas e frações utilizados para diluição da dispersão 55% de Al₂O₃

Fração Alumina	Massa Dispersão (g)	Volume dispersão (ml)	Adição de H ₂ O (g)	Fração de Sólidos
0,40	77,85	30,00	11,25	0,400
0,35	129,85	50,04	28,75	0,349
0,30	129,37	49,85	41,69	0,300

Para o cálculo da fração de sólidos da tabela 3, utilizou-se:

$$F_{sólidos} = \frac{0,55V_{dispersão} + V_{celulose}}{V_{dispersão} + V_{celulose} + V_{H_2O}} \quad (42)$$

Para a determinação da fração de celulose em sólidos, utilizou-se:

$$F_{celulose} = \frac{\frac{m_{celulose}}{\rho_{celulose}}}{\frac{m_{celulose}}{\rho_{celulose}} + \frac{F_{alumina} m_{dispersão}}{\rho_{dispersão}}} \quad (43)$$

$$\rho_{dispersão} = \frac{m_{total\ dispersão}}{V_{total\ dispersão}} \quad (44)$$

Sendo V = volume, m = massa, ρ = densidade, $F_{alumina}$ = fração de alumina da dispersão.

As condições utilizadas para a viscosimetria estão representados nas tabelas 7 a 10:

Tabela 7 – Valores de massas e frações utilizados para avaliação da viscosidade com adição de celulose para dispersão 55% de alumina em volume

Fração Celulose	Fração Alumina	Massa Dispersão (g)	Volume Dispersão (ml)	Volume Alumina (ml)	Volume Celulose (ml)	Massa Celulose (g)	Adição de H ₂ O (g)	Fração de Sólidos
0,05	0,95	38,99	15,03	8,26	0,43	0,56	0,00	0,56
0,10	0,90	38,91	14,99	8,25	0,92	1,19	0,00	0,58
0,15	0,85	39,00	15,03	8,27	1,46	1,89	0,00	0,59
0,20	0,80	38,96	15,01	8,26	2,06	2,68	0,12	0,60

Tabela 8 – Valores de massas e frações utilizados para avaliação da viscosidade com adição de celulose para dispersão 40% de alumina em volume

Medida	Massa de dispersão (g)	Massa de celulose (g)	Fração de celulose em sólidos
1	-	0	0
2	14,86	0,188	0,050
3	14,86	0,397	0,100
4	14,84	0,631	0,150
5	14,86	0,894	0,200
6	14,86	1,192	0,250
7	14,86	1,532	0,300

Tabela 9 – Valores de massas e frações utilizados para avaliação da viscosidade com adição de celulose para dispersão 35% de alumina em volume

Medida	Massa de dispersão (g)	Massa de celulose (g)	Fração de celulose em sólidos
1	-	0	0
2	15,85	0,188	0,05
3	15,87	0,397	0,10
4	15,86	0,632	0,15
5	15,86	0,893	0,20
6	15,87	1,192	0,25
7	15,85	1,532	0,30
8	15,87	1,925	0,35
9	15,86	2,384	0,40

Tabela 10 – Valores de massas e frações utilizados para avaliação da viscosidade com adição de celulose para dispersão 30% de alumina em volume

Medida	Massa de dispersão (g)	Massa de celulose (g)	Fração de celulose em sólidos
1	-	0	0,00
2	13,72	0,153	0,05
3	13,71	0,316	0,10
4	13,71	0,716	0,20
5	13,71	1,226	0,30
6	13,7	1,54	0,35
7	13,7	1,907	0,40
8	13,7	2,071	0,42
9	13,7	2,148	0,43

3.2.2.3. Determinação de pH.

Para determinação de pH da dispersão, utilizou-se um pHmetro modelo 420-A (ATI Analytical Technology Inc., Boston, U.S.A.)

Para garantir homogeneidade da amostra, esta foi mantida sob agitação durante as medidas, e para cada dado, o pH foi monitorado até manter-se constante.

Utilizaram-se dispersões de 30% de Al_2O_3 , com uma massa inicial de 94,24g ou 50,4ml, com adição gradual de celulose a essa dispersão. Monitorou-se a diferença de massa perdida em cada ensaio para posterior acerto da fração de celulose. As frações utilizadas estão apresentadas na tabela 11.

Tabela 11 – Materiais utilizados para a determinação da influência de celulose no pH da dispersão.

% celulose volume sólidos	Massa celulose (g)	Volume celulose	Massa adicionada	Δm dispersão
0	0	0	0	0
5	1,035	0,796	1,035	-0,21
10	2,184	1,68	1,149	-0,22
15	3,468	2,668	1,284	-0,19
20	4,914	3,78	1,446	-0,21
25	6,552	5,04	1,638	-0,54
30	8,424	6,48	1,872	-0,29
35	10,583	8,141	2,159	-0,37
40	13,104	10,08	2,521	-0,54

As perdas no eletrodo do pHmetro foram desprezadas dado que a diferença em massa não chega a 0,5% de diferença entre medidas.

Para o amido, trabalhou-se com 187g ou 100ml de dispersão 30% de Al_2O_3 , também com adição gradual de amido à dispersão. A tabela 12 mostra as formulações utilizadas:

Tabela 12 – Quantidades utilizadas para a determinação da influência de amido no pH da dispersão.

% Amido volume sólidos	Massa amido (g)	Volume amido	Massa adicionada	Δm dispersão
0,00	0	0	0,943	-0,1
5,00	2,369	1,579	1,048	-0,084
10,00	5,000	3,333	1,171	-0,103
15,00	7,941	5,294	1,317	-0,169
20,00	11,25	7,500	1,493	-0,167
25,00	15,00	10,000	1,706	-0,155
30,00	19,29	12,857	1,969	-0,168
35,00	24,23	16,154	2,297	-0,127
40,00	30,00	20,000	2,714	-0,193
45,00	36,82	24,545	3,257	-0,148
50,00	45,00	30,000	3,981	-0,121
55,00	55,00	36,667	4,976	-0,163
60,00	67,50	45,000	6,398	-0,36
65,00	83,57	55,713	8,531	-0,299
70,00	105,0	70,000	11,943	-0,593

As perdas no eletrodo do pHmetro foram desprezadas dado que a diferença em massa não chega a 0,5% de diferença entre medidas.

3.2.2.4. Potencial ζ

O equipamento utilizado foi um analisador eletroacústico modelo ESA-8000 produzido pela Matec. O conjunto foi acoplado a um banho termostático modelo TE-184 produzido pela Tecnal.

Para a determinação do comportamento do potencial zeta em função da adição de ácido ou base foi utilizada uma faixa de pH entre 2 e 13. Para evitar contribuição por aumento da força iônica do meio, realizou-se o ensaio em 2 etapas independentes, uma primeira aumentando-se o pH com a adição de ácido nítrico (HNO_3) e uma segunda etapa com redução do pH por adição de hidróxido de potássio (KOH).

A curva de potencial zeta em função do pH foi determinada para 2 temperaturas diferentes (25°C e 45°C) sendo a temperatura freqüentemente monitorada.

Para determinação da curva de dissociação do dispersante, utilizaram-se amostras de 40 ml de solução nas proporções de 1:10 em volume de dispersante e titulou-as com adição de ácido nítrico (HNO_3 0,1N). Adições de 1 ml foram realizadas até que a variação do volume total atingisse 250 ml. O pH foi determinado apenas após a estabilização dos valores e sob intensa agitação, não sendo, portanto, fixado um valor de tempo entre injeções consecutivas. O aparelho utilizado para obtenção dos dados de pH foi um pHmetro modelo 420 da ATI.

3.2.3. Conformação

A conformação dos corpos de prova foi feita por colagem de barbotina em gesso. Utilizaram-se moldes plásticos (cilindros) de PVC ou PET sobre placas de gesso, como indicado na figura 9, ocasionando tempos de secagem em torno de 45 minutos, mas facilitando o desmolde. Antes de cada colagem foi utilizado silicone em gel para reduzir a aderência dos corpos de prova ao molde, formando trincas.

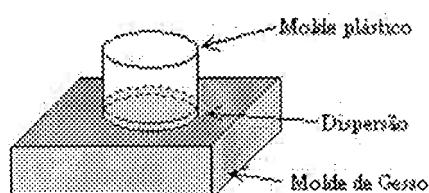


Figura 9 – Molde utilizado na colagem

3.2.4. Sinterização

Para determinar a temperatura de degradação térmica do amido e do PMMA utilizou-se a análise térmica por DTA (Análise Térmica Diferencial) utilizando-se um instrumento NETZSCH STA 409C, com taxa de aquecimento de 10K/min até 500°C utilizando ar sintético para analisar a faixa de temperatura na qual ocorre a decomposição. Determinou-se que a faixa de temperatura de degradação do amido é de 280 a 330°C e do PMMA entre 300 e 350°C, e para a celulose, devido à semelhança estrutural com o amido não foi avaliada. Os detalhes dos resultados serão apresentados na parte resultados.

Os corpos de prova obtidos foram queimados em duas etapas: uma pré-queima em forno coifa com taxa de 1°C/min até 400°C e depois com taxa de 5°C/min até 1000°C. Essa faixa de temperatura foi escolhida, pois, embora se tenha em torno de 28% da massa de amido a 400°C, a taxa de decomposição é baixa não gerando expansão ou contração demasiada, e até 1000°C todos os orgânicos devem ter sido eliminados.

Após a pré-queima, as amostras chamadas neste trabalho de A1550 foram sinterizadas à 1550° C a uma taxa de 5°C/min, e permaneceram nesta temperatura por 2 horas. Amostras chamadas de A1450, foram sinterizadas à 1450°C por 3 horas, a taxa de 5°C/ min. As amostras chamadas A1400 foram sinterizadas a 1400°C por um tempo de 3 horas, a taxa de 5°C/min. Os fornos utilizados foram Lindberg-Blue e Linn.

Antes de cada colagem foi utilizado silicone em gel no interior do molde plástico, para evitar problemas de fixação dos corpos de prova ao molde, formando trincas.

Os corpos de prova obtidos foram queimados em duas etapas: uma pré-queima em forno coifa com taxa de 1°C/min até 400°C e depois com taxa de 5°C/min até 1000°C. Essa faixa de temperatura foi escolhida, pois, embora se tenha em torno de 28% da massa de amido a 400°C, a taxa de decomposição é baixa, e até 1000°C todos os orgânicos devem ter sido eliminados.

Após a pré-queima, as amostras chamadas neste trabalho de A1550 foram sinterizadas à 1550° C a uma taxa de 5°C/min, e permaneceram nesta temperatura por 2 horas. Amostras chamadas de A1450, foram sinterizadas à 1450°C por 3 horas, a taxa de 5°C/ min. As amostras chamadas A1400 foram sinterizadas a 1400°C por um tempo de 3 horas, a taxa de 5°C/min.

3.2.5. Caracterização dos substratos

3.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas no LABMEV (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan 240. O vácuo empregado foi de 10^{-5} mmHg.

Como se deseja observar o perfil ao longo da espessura dos corpos de prova para observar a homogeneidade, as amostras foram cortadas utilizando-se disco de diamante, conforme a figura 10, deste modo não foi necessário o uso de material para afixação no porta amostra do MEV.

Após o corte, para eliminar eventuais resíduos, as amostras foram limpas com jato de ar, embutidas a frio, polidas em disco com pasta de diamante, e decomposto em forno à 1000°C. O corte da peça é mostrado na figura 10, com as linhas pontilhadas sendo as linhas de corte.



Figura 10 – Esquema de corte da peça e a peça em perfil

Sendo a alumina um material isolante, necessita recobrimento com película condutora, utilizando-se um “sputter coater” Balzers SCD050, utilizando-se uma atmosfera de argônio, pressão de 10^{-1} mmHg e como material condutor ouro.

3.2.5.2. Porosimetria ao mercúrio

As análises foram feitas utilizando-se um Micromeritics AutoPore III.

O volume de poros da amostra é estimado, e a partir deste volume são determinados a massa aproximada e o penetrômetro a ser utilizado. O volume de poros é estimado a partir da densidade teórica da alumina ($3,9\text{g}/\text{cm}^3$), das dimensões e da massa do corpo de prova:

$$V_{poros} = \frac{\pi d^2 e}{4} - \frac{m}{3,9} \quad (45)$$

Sendo m a massa da amostra, d o diâmetro do corpo de prova, e e a espessura do corpo de prova.

O volume de poros deve estar entre 20% a 80% do volume do penetrômetro para minimizar os erros do aparelho, deste modo, adotou-se o volume de poros em torno de 50%.

Após a medida da massa da amostra, coloca-se a amostra no bulbo do penetrômetro, passa-se graxa na borda do bulbo em pequenas quantidades, e evitando-se a borda interna do bulbo. Veda-se com a tampa metálica com movimento circular e após o fechamento, remove-se o excesso de graxa.

Pesa-se a massa do conjunto penetrômetro + amostra, e subtraindo a massa da amostra tem-se a massa do penetrômetro.

Para correção da densidade do mercúrio, mede-se a temperatura e através de tabelas de densidades para diversas temperaturas, determina-se esta densidade.

Coloca-se o espaçador e o penetrômetro no porta amostras, abre-se a válvula para entrada de nitrogênio (40-50 psi) e faz-se a injeção a baixa pressão de mercúrio, retira-se o penetrômetro e pesa-se. Coloca-se o penetrômetro no interior de uma câmara com óleo, eliminando possíveis bolhas no óleo e começa-se a injeção a alta pressão.

Para elevadas pressões, aplica-se uma correção devida a compressão do mercúrio, já calibrada em penetrômetros vazios.

3.3. Modificação da superfície

3.3.1. PECVD

a) Equipamento

As deposições foram feitas em um reator capacitivo alimentado por uma fonte de frequência de 40kHz. Este equipamento é composto de um sistema de vácuo (a câmara de vácuo, o sistema de bombeamento e o sistema de injeção de gases) e de uma fonte de excitação.

A câmara de vácuo, feita de aço inox, apresenta dois eletrodos circulares paralelos de 20cm de diâmetro. A distância entre eles pode ser regulada através de um sistema de “o-rings” dinâmico do eletrodo inferior. Toda a câmara e o eletrodo inferior são aterrados, enquanto o eletrodo superior, isolado por um anel de cerâmica, é conectado a fonte de tensão.

Os gases a reagir são injetados na câmara através de orifícios presentes na região da antecâmara.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica de duplo estágio, um filtro com esferas de alumina, uma armadilha gelada de nitrogênio e uma válvula angular. A tubulação é composta de foles metálicos flexíveis. O bombeamento da câmara é feito através de um orifício existente no centro do eletrodo inferior, que é ligado ao sistema de vácuo.

Para medir a pressão dentro da câmara de vácuo, é acoplado a ela um manômetro de membrana capacitiva. Além disso, têm-se dois rotâmetros que controlam a vazão dos gases que são admitidos na câmara através de uma válvula agulha conectada a saída desses rotâmetros.

b) Método

Antes de cada deposição por plasma utilizando os reagentes (HMDS ou n-hexano), faz-se plasma de argônio com pressão de 200mTorr e potência de 200W durante 5 minutos, com a finalidade de eliminar resíduos de outras deposições.

Após esta limpeza, desliga-se o gerador de potência, e fecha-se a entrada de argônio, lentamente gira-se a válvula de vácuo admitindo ar na câmara e desfazendo o vácuo. Após aumento significativo da pressão (limite máximo de detecção do manômetro) abre-se a câmara e coloca-se a amostra. Fecha-se a câmara.

Para ambos os reagentes, mergulha-se o tubo que o contém em nitrogênio líquido, e depois o acopla ao reator, abre-se a válvula de escape de reagente onde está o frasco fazendo vácuo na mangueira e no tubo, evitando que fique ar e gases no processo. Depois de feito vácuo (pressão medida estabilizada em aproximadamente 20mTorr), fecha-se a.

Acoplado o frasco no reator, pode-se iniciar a deposição, abre-se a saída do reagente para a câmara, esperando estabilizar em aproximadamente 100mTorr (pressão de vapor do reagente), feito isso, regula-se a válvula agulha até a pressão de trabalho desejada; liga-se o aparelho de controle de potência, regula-se até a potência desejada marcando o tempo neste instante até o tempo desejado.

Após a deposição do reagente, desliga-se o controle de potência e fecha-se a válvula de admissão de reagente na câmara. A limpeza do reator é feita após cada batelada de ensaios, feita com álcool isopropílico/acetona.

As condições de deposição foram otimizadas no trabalho de mestrado do aluno Predrag Bankovic [Bankovic, 2004]. Na condição ótima obtida utilizou-se um tempo de deposição com HMDS de 180 segundos, potência de 80 W, e pressão de trabalho de 500mTorr.

3.3.2. Perfilometria

Para caracterização dos filmes depositados em função da posição e para deposições em série, utilizou-se perfilometria, sendo o filme depositado sobre lâminas de silício.

A análise de perfilometria permite a detecção de espessuras, e portanto, para determinar a espessura do filme depositado é necessário o uso de um referencial. Para formação deste referencial, faz-se a deposição sobre lâmina de silício, com um pequeno fragmento, também de silício, que protege determinada área, após a deposição este fragmento é retirado, resultando em um degrau.

A medição da espessura do filme é feita indiretamente, através da diferença das cotas da região protegida e da região com filme depositado.

3.4. Caracterização das membranas

3.4.1. Ângulo de contato

O ensaio resume-se a depositar uma gota de água sobre a superfície do material que se deseja caracterizar e medir o ângulo de equilíbrio.

Mede-se 2 ângulos, sendo estes, um de avanço, quando aumenta-se o volume da gota, até que esta atinja um volume de 8 μl , e o de recesso quando se diminui esse volume até um volume de 4 μl .

Os ângulos formados por gotas de água na superfície dos materiais foram medidos usando um goniômetro Rame-Hart.

3.4.2. Cobb

Esta técnica baseia-se na avaliação da absorção de água de uma amostra porosa e consiste na comparação dos pesos das amostras antes e após o contato com a água. Assim, o material a se analisar é pesado, e feito isso o prende em um porta amostras, com um cilindro metálico preso firmemente sobre ele. Este cilindro metálico possui uma secção de área padronizada igual a 10 cm^2 .

Uma quantidade de 10 ml de água é colocada dentro deste cilindro, entrando em contato com a membrana. Logo após verter a água no cilindro, começa-se a cronometrar. Após 2 minutos, descarta-se a água em outro recipiente, retira-se o excesso de água com papel toalha, e pesa-o novamente.

Com as massas inicial (m1) e final (m2), pode ser calculada a variação de massa $\Delta m = m_2 - m_1$, e tendo-se a área de contato entre a água e a membrana, tem-se a absorção de água(massa ou volume) por unidade de área.

3.4.3. Ensaios de filtração

Utilizaram-se hidrocarbonetos alifáticos (hexano e heptano) para determinação de fluxo através da membrana obtida.

Os ensaios de filtração foram feitos utilizando-se se uma mangueira plástica de $\frac{3}{4}$ " transparente, fixando as amostras com uma abraçadeira externamente à mangueira, e vedando-a por deformação plástica da mesma. Utilizou-se altura de coluna variável para cada hidrocarboneto, baseados no fluxo máximo de hidrocarbonetos para a pressão de uma coluna de 1cm de água. Neste caso, se a água não percola o substrato completamente, uma estimativa para a separação é dada pela diferença de fluxo de água pela membrana no ensaio de Cobb (esta seria a máxima área de água em contato com a membrana). Assim, uma estimativa da máxima quantidade de água no filtrado pode-se descrita como:

$$\%H_2O = \frac{\phi_{H_2O}}{\phi_{HC} + \phi_{H_2O}} \quad (46)$$

3.4.4. Avaliação da pressão máxima suportada pelo filme

Para medir a pressão suportada pelo filme, utilizou-se uma mangueira plástica de $\frac{3}{4}$ " transparente e 3 metros de comprimento, abraçadeira para fixar o corpo de prova, corpos de prova cilíndricos com aproximadamente 18 mm de diâmetro e vaselina em pasta ou silicone para evitar problemas de vazamentos na lateral do corpo de prova.

A mangueira ficou em posição vertical, e sobre uma escala graduada em milímetros.

Sendo o filme hidrofóbico, utilizou-se como fluido a água, e a pressão deve-se apenas a coluna vertical de água.

Utilizaram-se tempos de espera de 1 minuto entre aumentos de altura, e uma variação de 5 milímetros. Deste modo, a altura máxima obtida tem um erro de no máximo 2,5 mm.

A pressão máxima, $\rho g \Delta h$, obtida experimentalmente foi comparada ao valor teórico dado pela equação (47).

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos \theta}{D} \quad (47)$$

sendo γ tensão superficial do fluido, θ ângulo de contato, D diâmetro do poro, ρ densidade da água, g a aceleração da gravidade

4. Resultados

4.1. Obtenção dos substratos

4.1.1. Caracterização das dispersões por viscosimetria

Devido a problemas de processamento de dispersões contendo celulose, estudou-se as dispersões de alumina contendo celulose para identificar a solução dos problemas.

Obteve-se a viscosidade para dispersões de alumina e celulose, variando-se as frações de celulose, mas mantendo-se constante uma fração de sólidos de 60% em volume, o resultado referente a este ensaio é mostrado na tabela 13.

Tabela 13 – Fração de celulose em volume de sólidos e viscosidade para dispersões com aproximadamente 60% de sólidos a partir de dispersões 55% de Al_2O_3 em volume

Fração Celulose	Fração Alumina	Fração de Sólidos	Viscosidade (mPa.s)
0,05	0,95	0,56	470
0,10	0,90	0,58	710
0,15	0,85	0,59	1310
0,20	0,80	0,60	3250

Os dados experimentais foram comparados a previsões de modelos teóricos. A Tabela 14 traz a comparação entre alguns dos principais modelos de viscosidade, levando-se em conta uma distribuição mono modal de partículas esféricas, cujo empacotamento máximo (ϕ_{\max}) é 0,63.

Tabela 14 – Comparaçao dos dados experimentais com modelos teóricos

Fração Celulose	Fração de Sólidos (ϕ)	Viscosidade experimental (mPa.s)	Modelo Batchelor (mPa.s)	Modelo Quemada (mPa.s)	Modelo Krieger (mPa.s)	Modelo Nicolais (mPa.s)	Modelo Fedors (mPa.s)
0,05	0,56	470	4,34	81,00	21,67	118,06	121,00
0,10	0,58	710	4,54	158,76	39,40	139,99	240,25
0,15	0,59	1310	4,63	248,06	58,34	152,44	377,82
0,20	0,60	3250	4,73	441,00	96,23	166,00	676,00

Com a hipótese de que as partículas são todas esféricas, nenhum dos modelos acima se adequou aos dados experimentais, para um refinamento destes dados, o fator de

empacotamento máximo foi recalculado utilizando-se a equação (12) e as relações geométricas das partículas de alumina e celulose.

Os valores de D_5 foram calculados a partir das relações de diâmetros e frações de celulose no volume de sólidos total, e utilizando-se as definições fornecidas na equação (12) resultando em:

$$D_5 = \frac{Ad_1^5 + d_2^5}{Ad_1^4 + d_2^4}$$

sendo $A = \frac{F_{cel}}{143,8^3 F_{alu \min a}}$

Os valores necessários para computação da viscosidade de acordo com a equação 12 são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Fator de empacotamento máximo para modelo bi modal

Fração Celulose	Fração de Sólidos (f)	A	D_5	ϕ_n	ϕ_{\max}
0,05	0,56	1,77E-08	6,35671E-05	0,8631	0,623
0,10	0,58	3,7366E-08	6,76945E-05	0,8631	0,626
0,15	0,59	5,9347E-08	6,9193E-05	0,8631	0,628
0,20	0,60	8,4074E-08	6,99677E-05	0,8631	0,628

A Tabela 16 apresenta os valores de viscosidade de acordo com os diversos modelos com o fator de correção.

Tabela 16 – Comparaçāo dos dados experimentais com modelos teóricos corrigidos

Fração Celulose	Fração de Sólidos (f)	Viscosidade experimental (mPa.s)	Modelo Quemada (mPa.s)	Modelo Krieger (mPa.s)	Modelo Fedors (mPa.s)
0,05	0,56	470	98,94	24,93	148,445
0,10	0,58	710	183,06	43,69	277,63182
0,15	0,59	1310	278,35	63,52	424,55635
0,20	0,60	3250	492,82	104,60	756,22401

Pode ser visto que mesmo após a correção do empacotamento máximo, nenhum dos modelos aproxima-se dos dados experimentais. Este fato pode ser devido à presença de

cargas superficiais, uma vez que todos os modelos utilizados idealizam as partículas como esferas rígidas.

Para tentar achar uma equação constitutiva que corroborasse com os resultados experimentais de problema, trabalhou-se com um modelo simplificado de esferas carregadas com dimensões do diâmetro médio, e utilizou-se como equações constitutivas as equações de balanço de quantidade de movimento e de conservação de massa.

No caso da equação de balanço de quantidade de movimento, mostrado na equação (18) pode-se incluir uma ou mais forças, contanto que estas forças estejam discretizados para o mesmo volume de controle (V_c).

Assim, precisa-se determinar uma força eletrostática de campo, válida para todo o volume de controle, podendo este ser macroscópico. Uma forma de discretizar estas forças é utilizando o pH para cálculo de cargas em cada partícula.

Para cada variação de pH, há uma variação do número de moles de íons H^+ ou OH^- , neste caso, estes íons devem ser oriundos da superfície das partículas. Assim, pode-se expressar a quantidade de cargas total no sistema:

$$q_{total} = \Delta[H^+] \cdot V_{disp} \cdot q^+ \cdot N \quad (48)$$

Sendo, $\Delta[H^+]$ a variação da concentração de íons H^+ em solução, V_{disp} o volume da dispersão, q a norma da carga do próton ou eletron, e N o número de Avogadro.

Por sua vez, o número de partículas pode ser descrito por:

$$n = \frac{V_{org}}{\frac{4}{3}\pi r_{org}^3} \quad (49)$$

Deste modo, a carga média por partícula é dada por:

$$q = \frac{q_{total}}{n} = \frac{n \cdot \Delta[H^+] \cdot V_{disp} \cdot q^+ \cdot N \cdot \frac{4}{3}\pi r_{org}^3}{V_{org}} \quad (50)$$

Sendo n' o número de partículas vizinhas (arrastadas), r_{org} o raio médio das partículas orgânicas, V_{org} o volume de orgânicos na dispersão.

Assim, para cada volume diferencial de dispersão, dV_{disp} , tem-se uma carga equivalente dq , deste modo, a força atuante, no volume diferencial, pode ser representado por $F = \iiint_{V_c} \frac{Eq}{V_{org}} dV$

Neste caso, a equação (18) pode ser reescrita:

$$\iiint_{V_c} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV + \iint_{A_c} \rho \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = \iiint_{V_c} \rho \vec{g} dV + \iint_{A_c} \vec{\sigma} \vec{n} dA + \iiint_{V_c} \frac{Eq}{V_{org}} dV \quad (51)$$

Deste modo, a equação do balanço de quantidade de movimento pode ser reescrita:

$$\iiint_{V_c} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV + \iiint_{V_c} \nabla(\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) dA = \iiint_{V_c} \rho \vec{g} dV + \iiint_{V_c} \nabla \vec{\sigma} dA + \iiint_{V_c} \frac{Eq}{V_{org}} dV \quad (52)$$

E substituindo a lei de Stokes, dada na equação (22), tem-se a equação integral do balanço de quantidade de movimento:

$$\iiint_{V_c} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV + \iiint_{V_c} \nabla(\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) dA = \iiint_{V_c} \rho \vec{g} dV + \iiint_{V_c} \nabla(P \vec{I} + \eta(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}')) dA + \iiint_{V_c} \frac{Eq}{V_{org}} dV \quad (53)$$

Passando-se para a forma diferencial (derivando em função de V_c), e desenvolvendo a equação, obtém-se a equação de Navier-Stokes modificadas:

Na direção x:

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \rho g_x + \eta \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}} \quad (54)$$

Em y:

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial y} + \rho g_y + \eta \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}}$$

Em z:

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \rho g_z + \eta \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}}$$

Como o viscosímetro possui spindle com forma cilíndrica, será necessário mudança de base para coordenadas cilíndricas, obtendo-se para a direção θ :

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) \\ = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \rho g_\theta + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{v_\theta}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}} \quad (55) \end{aligned}$$

Este tipo de fluxo dentro do viscosímetro é conhecido como fluxo de Couette, caracterizado por movimento de uma placa móvel em relação a uma placa imóvel, neste caso, cilindros concêntricos. Neste fluxo, o perfil de velocidade é linear em função da distância, neste caso, será utilizado este tipo de perfil para possibilitar as estimativas das velocidades (considerando que mesmo com interações eletrostáticas, para baixas rotações, haverá pouca variação do perfil de velocidade, devido o caráter laminar do fluxo).

Utilizando-se as condições de contorno: $v_\theta = 0$ para $r = r_{\text{porta amostra}}$

$$v_\theta = \omega r_{\text{spindle}} \text{ para } r = r_{\text{spindle}}$$

Substituindo estas condições, obtém-se a equação para v_θ em função de r :

$$v_\theta = \frac{-\omega r_{\text{spindle}}}{(r_{\text{porta amostra}} - r_{\text{spindle}})} r + \frac{\omega r_{\text{porta amostra}} r_{\text{spindle}}}{(r_{\text{porta amostra}} - r_{\text{spindle}})} \quad (56)$$

Na equação de Navier-Stokes modificada, pode-se simplificar os seguintes termos: $\frac{\partial v_\theta}{\partial t} = 0$ pois considera-se que a velocidade é constante (aceleração do spindle nula); $v_r = v_z = 0$ pois considera-se que não há fluxo turbulento (movimento apenas na direção θ); $g_\theta = 0$, vetor gravidade não nulo apenas na direção z ; $\frac{\partial p}{\partial \theta} \approx 0$, considera-se movimento concêntrico dos cilindros e portanto sem gradiente de pressões laterais.

Pelo princípio de conservação da massa: $\frac{1}{r} \frac{\partial r \cdot v_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = 0$.

Substituindo a relação para v_θ e simplificando:

$$0 = \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{v_\theta}{r^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}}$$

→

$$0 = \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} r + \frac{\omega r_{portaamostra} r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})}}{\partial r} \right) - \frac{\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} r + \frac{\omega r_{portaamostra} r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})}}{r^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}}$$

Desenvolvendo a derivada parcial em r:

$$\eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} \right) - \frac{\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} r + \frac{\omega r_{portaamostra} r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})}}{r^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}} = 0$$

$$\eta \left(\frac{1}{r} \left(\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} \right) - \frac{\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} r + \frac{\omega r_{portaamostra} r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})}}{r^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}} = 0$$

Para comparação com os dados obtidos por viscosimetria, é necessária a resolução para $r = r_{spindle}$:

$$\eta \left(\frac{1}{r_{spindle}} \left(\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} \right) - \frac{\frac{-\omega r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})} r + \frac{\omega r_{portaamostra} r_{spindle}}{(r_{portaamostra} - r_{spindle})}}{r_{spindle}^2} \right) + \frac{Eq}{V_{org}} = 0$$

A equação para a viscosidade pode ser então reescrita como:

$$\eta = \frac{Eq}{\omega V_{org}} (r_{portaamostra} - r_{spindle}) + \frac{r_{portaamostra}}{r_{spindle}} - 1 \quad (59)$$

O livre caminho médio pode ser relacionado com as frações volumétricas dos componentes do sistema, e o diâmetro da fase[Fullman, 1953], e é dado por:

$$\lambda = \frac{r_\beta}{3} \frac{(1 - \phi_\beta)}{\phi_\beta} \quad (60)$$

Sendo r_β o raio, e ϕ_β a fração volumétrica da fase β .

Para a definição do campo elétrico e da carga, são necessárias informações sobre a configuração das partículas, utilizando-se a equação (60), é possível determinar o livre caminho médio entre as partículas, ou seja, a distância média entre as mesmas; supondo uma distribuição homogênea das partículas (distância constante para partículas adjacentes) pode-se estabelecer as relações dada pela figura 11.

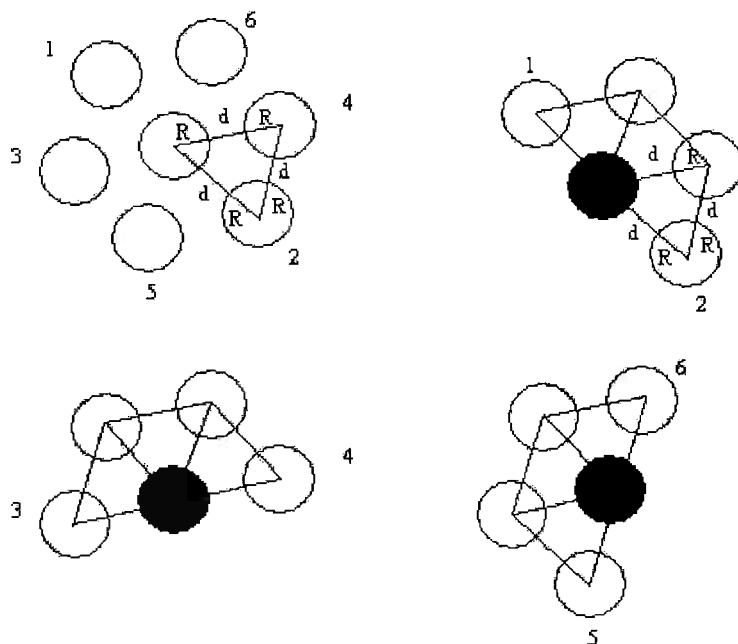


Figura 11 – Estrutura com partículas de celulose igualmente espaçadas

Nota-se que para qualquer distância, pode-se estabelecer uma estrutura hexagonal em cada plano, deste modo, independentemente da fração de orgânicos, pode-se utilizar esta estrutura entre as partículas de orgânico.

Cortes desta estrutura em 3 planos perpendiculares ao plano mostrado são indicados pelos números correspondentes das partículas contidas no plano em destaque.

Através destes cortes, pode-se estabelecer uma configuração tridimensional contendo 6 átomos na parte superior do átomo em destaque, deste modo, para o movimento deste átomo, é necessário o movimento de 6 cargas, em um potencial dado por $\frac{k \cdot (6 \cdot q)}{d^2}$.

Substituindo na equação (59) tem-se a equação final para a viscosidade:

$$\eta = \frac{k \left(\frac{6 \cdot \Delta[H^+] \cdot V_{disp} \cdot q^+ \cdot N \cdot \frac{4}{3} \pi r_{org}^3}{V_{org}} \right)^2}{\left(\frac{r_\beta (1 - \phi_\beta)}{3 \phi_\beta} \right)^2 \omega \cdot V_{org}} (r_{portaamostra} - r_{spindle}) + \frac{r_{portaamostra}}{r_{spindle}} - 1 \quad (61)$$

Os resultados das viscosidades obtidas são representados de forma comparativa na tabela 17:

Tabela 17 – Resultados comparativos com os principais modelos para viscosidade e através de equacionamento

% Celulose Volume Sólidos	Experimental	Modelo Batchelor	Modelo Quemada	Modelo Krieger	Modelo Nicolais	Modelo Fedors	Equação (61)
5	470	4,34	81	21,67	118,06	121	459,5
10	710	4,54	158,76	39,4	139,99	240,25	807,9
15	1310	4,63	248,06	58,34	152,44	377,82	1127,1
20	3250	4,73	441	96,23	166	676	1409,4

Os resultados obtidos pelo modelo considerando efeitos de carga aproximaram-se dos resultados experimentais, contudo, por não prever a formação de aglomerados, não é eficiente para sistemas aglomerados (20% celulose).

Para explicar a segregação das dispersões contendo celulose, pode-se imaginar a configuração das partículas e as forças atuantes em cada uma.

Devido a grande fração de sólidos (~55%), pode-se considerar a estrutura formada pelas partículas de alumina como cúbica (empacotamento em torno de 52%), deste modo, com uma estrutura cúbica em torno de cada partícula de celulose (ou outro orgânico), pode-se estabelecer, através das relações de volume o número de partículas de alumina em torno das partículas de orgânico e, portanto, a distância entre as partículas do orgânico. Esta organização pode ser aproximada como na figura 12.

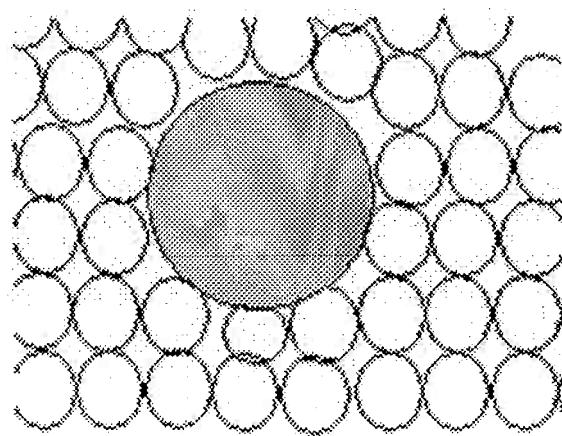


Figura 12 – Organização das partículas de alumina em torno das partículas de orgânico

Matematicamente este modelo resulta em:

$$\frac{V_{org}}{V_{Al_2O_3}} = \frac{n_{org} \cdot \frac{4}{3} \pi r_{org}^3}{n_{Al_2O_3} \cdot \frac{4}{3} \pi r_{Al_2O_3}^3} \Rightarrow \frac{n_{org}}{n_{Al_2O_3}} = \frac{f_{org} \cdot r_{Al_2O_3}^3}{f_{Al_2O_3} \cdot r_{org}^3} \quad (62)$$

Sendo V_i o volume de i , n_i o número de partículas de i , r_i o raio da partícula i , f_i a fração do componente i , o índice org refere-se à fase orgânica (amido ou celulose) e o índice Al_2O_3 referente à alumina.

Esta relação mostra que o número de partículas está relacionado com o inverso do raio ao cubo.

Utilizando-se a equação (62) tem-se:

$n_{Al_2O_3} = n_{amido} \cdot 26212$ Para frações de 40% de celulose.

$n_{Al_2O_3} = n_{celulose} \cdot 4460340$ Para frações de 60% de amido.

Isto resulta em um número de partículas em cada linha de:

$n_{Al_2O_3} = \sqrt[3]{40775} \approx 34$ partículas, utilizando-se celulose.

$n_{Al_2O_3} = \sqrt[3]{4460340} \approx 165$ partículas, utilizando-se amido.

A distância entre as partículas de orgânico pode ser então determinada:

$$d_{Amido} = 17 \mu m$$

$$d_{Celulose} = 83 \mu m$$

Para uma mesma fração de orgânico (30% em volume) o valor da distância das partículas de amido é $\sim 26 \mu m$, se comparado à distância de $83 \mu m$ com celulose, pode ser visto uma distância muito maior para as partículas de celulose, decorrente de um aumento do raio das partículas.

Estas distâncias estimadas estão coerentes com as distâncias previstas pela equação 60, com distâncias próximas ao diâmetro das partículas.

4.1.2. Determinação do pH das dispersões

Para obter informações sobre a existência de cargas na superfície das partículas da suspensão, realizou-se ensaio de pH, cujos resultados são apresentados na Figura 12.

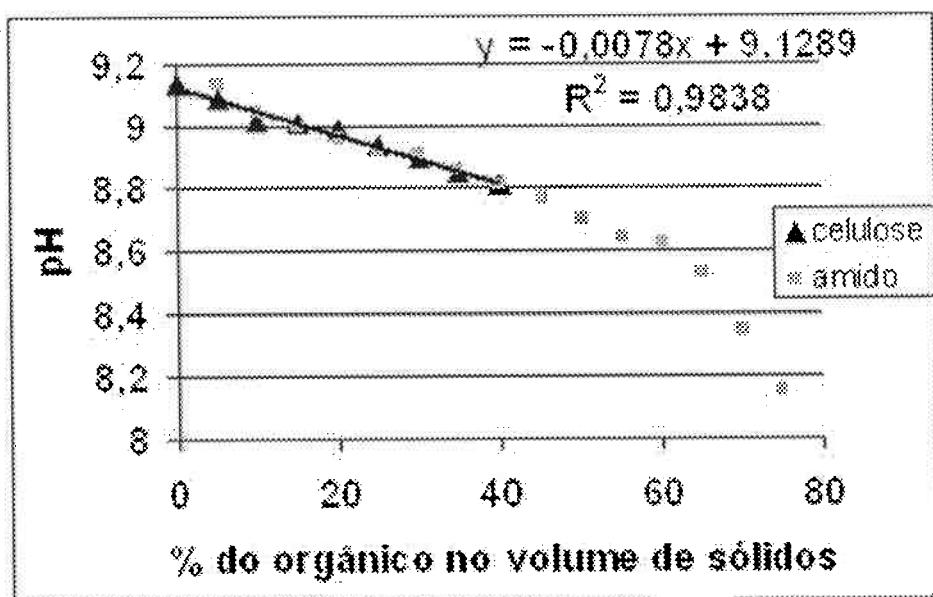


Figura 12 – Variação do pH com a fração de amido e celulose com uma aproximação linear para as dispersões com frações menores.

Pode ser visto que a mudança de pH é semelhante utilizando-se os dois orgânicos. A reta tracejada representa este comportamento semelhante. Pode ser visto também a redução do pH da dispersão, sendo provável a formação de carga negativa na superfície (adsorção de íons OH⁻ na superfície das partículas, resultando em um excesso de íons H⁺, reduzindo-se o pH).

A figura 13 mostra o potencial ζ da dispersão 55% em volume de Al₂O₃ em função do pH. Esta curva foi obtida pelo aluno de doutorado Kleber Lanigra Guimarães.

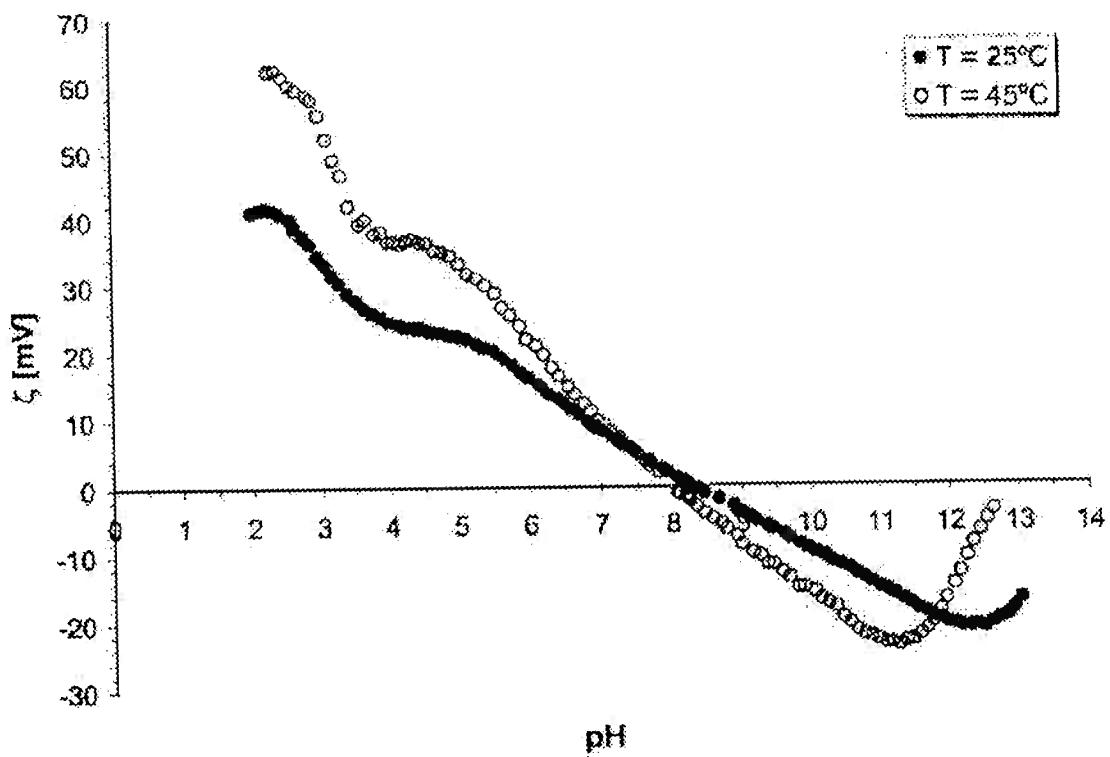


Figura 13 – Potencial ζ da dispersão em função do pH e para várias temperaturas [Lanigra, 2004]

Nota-se pela figura 13 que para pH até 8, possuem carga positiva na superfície, e para pH maiores que 8 as cargas superficiais são negativas. Pode ser visto também que a curva de potencial zeta é bastante influenciado pela temperatura no caso da dispersão de alumina.

A figura 14 foi traçada, utilizando-se a curva de dissociação do sal poliacrilato de amônio (DARVAN 821-A) medida pelo aluno de doutorado Kleber Lanigra Guimarães:

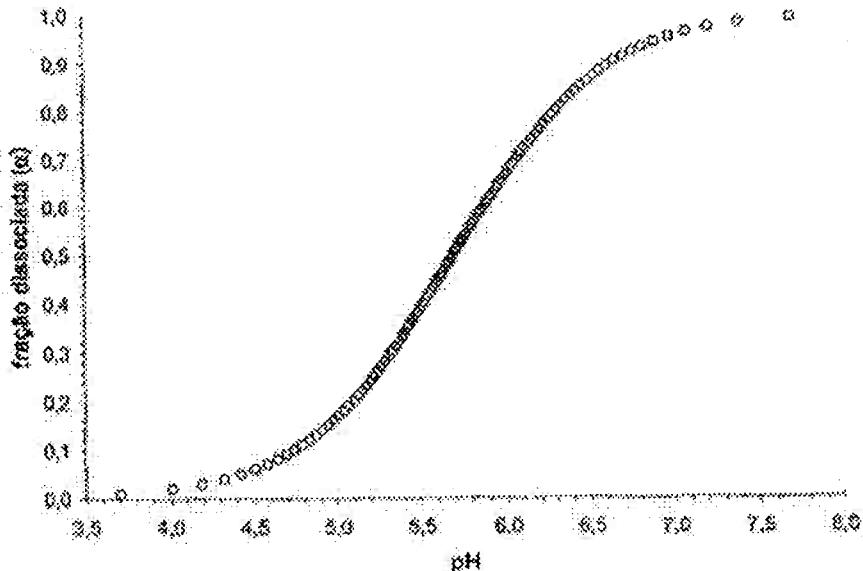


Figura 14 – Efeito do pH na fração dissociada do sal poliacrilato de amônio [Lanigra, 2004]

Pela figura 14, nota-se que a partir de pH maior que 8,0 a fração dissociada do poliacrilato de amônio praticamente não se altera, deste modo, sabendo-se que o número de átomos de alumina se mantém, mesmo com a adição de celulose e amido, então, esta mudança de pH com a adição de partículas, não se deve a dissociação do dispersante, sendo o mais provável por criação de cargas na superfície do amido e da celulose. Estas cargas criadas serão de sinal negativo, uma vez que na dissociação de água está se formando íons H_3O^+ (diminuição do pH). Neste caso, a dissociação da água é dada pela equação (2).

Sendo as cargas tanto das partículas de alumina, quanto de amido e celulose negativas, isto prevê uma maior estabilidade devido a forças de repulsão entre estas partículas.

4.1.3. Caracterização dos substratos por porosimetria ao mercúrio

As figuras 12 e 13 apresentam uma análise típica de porosimetria ao mercúrio, mostrando a variação do volume de intrusão em função do diâmetro médio dos poros na figura 12 e o volume acumulado de intrusão em função do diâmetro médio na figura 13. Nestas Figuras são mostrados os resultados de porosidade ao mercúrio para a amostra de papel, amostras obtidas com 55% em volume de amido sinterizadas à diferentes

temperaturas (1400°C, 1450°C, 1550°C) e para uma amostra contendo 20% de celulose em volume de sólidos, sinterizada à 1550°C.

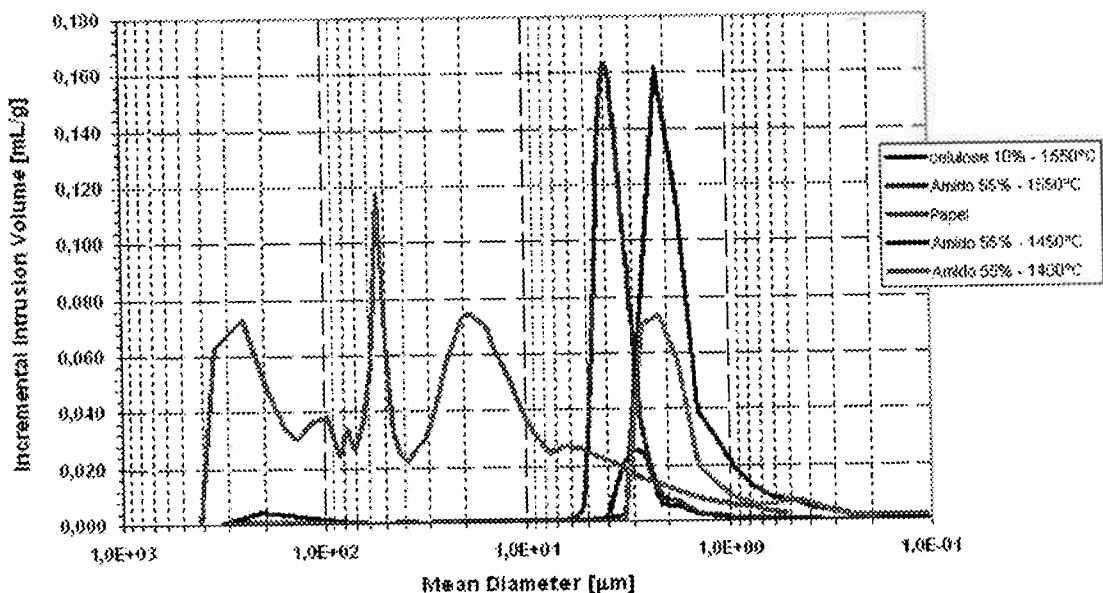


Figura 12 – Variação do volume de intrusão e diâmetro médio para diversas amostras porosas obtidas

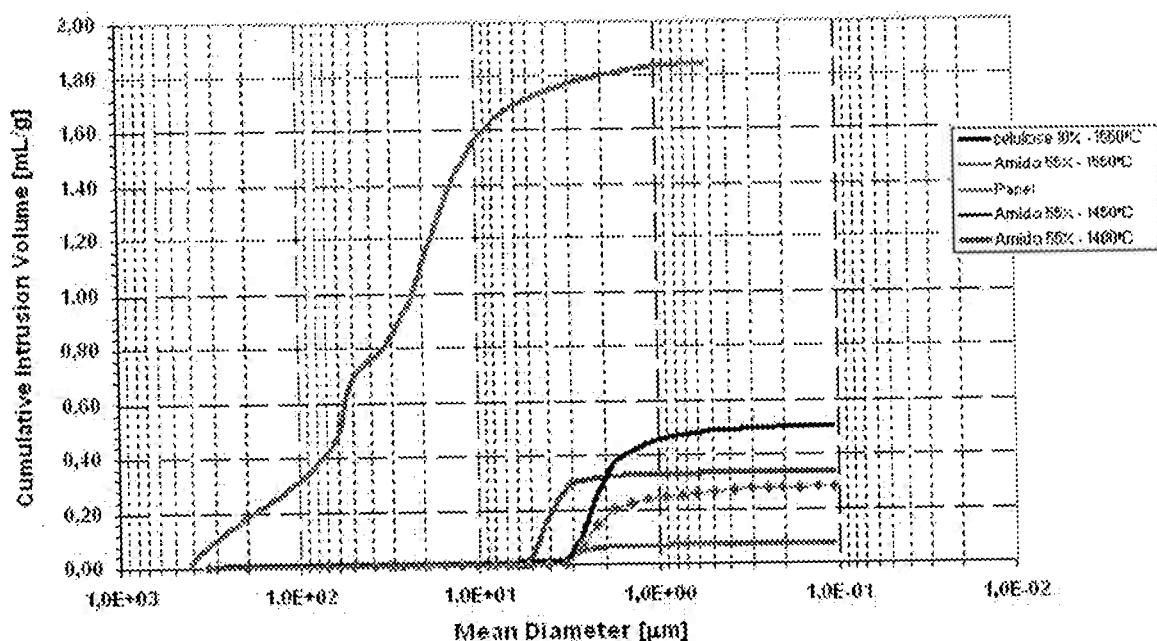


Figura 13 – Volume acumulado de intrusão em função do diâmetro para diversos substratos

Pode ser visto através da análise das figuras 12 e 13 que a alumina apresenta uma faixa estreita de poros comparada com o papel. As porosidades obtidas pelo ensaio foram: 52,02% para A1550, 63,73% para A1450, 58,31% para A1400, 67,19% para o papel, e 23,25% para o C10. As amostras que começam com A foram obtidas utilizando-se amido a 55% em volume de sólidos, e o número que acompanha a letra representa a temperatura de queima. Amostras com inicial C, representa amostras obtidas utilizando-se celulose e o número é a fração em volume da dispersão. As amostras A1450 podem ter sinterizado à temperaturas inferiores à 1450°C devido à problemas de isolamento do forno utilizado (quebra do refratário); amostras A1450 sinterizados posteriormente obtiveram porosidade estimada de 54%.

As membranas obtidas após a deposição do filme seletivo não foram avaliadas pela técnica, devido à dificuldade de detecção da interferência de um filme nos resultados de porosimetria, devido à baixa pressão a qual filmes poliméricos poderiam resistir, e a possibilidade deste filme ser coerente com a superfície dos poros, o que alteraria apenas o ângulo de contato entre o mercúrio e os poros. Para a caracterização destas membranas, utilizou-se a microscopia eletrônica (MEV) e análise de filtrações.

4.1.4. Caracterização da permeabilidade do substrato

Pela equação (33), aproximando o substrato por um leito poroso com diâmetros de partículas de 0,5 μm (diâmetro da alumina), garante-se a mínima permeabilidade, devido à formação de pescoço e portanto, aumentando o tamanho das partículas (D_p), para o caso de mínima permeabilidade dos corpos de prova de alumina, tem-se uma permeabilidade de $1,83 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ para A1400, uma permeabilidade de $1,23 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ para A1450, e uma permeabilidade de $1,01 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ para A1550.

Rearranjando a equação (36) e (37), tem-se a tortuosidade pode ser escrita como:

$$T = \frac{\omega D_p^2}{32 P_{esp}} = \frac{\omega D_p^2}{32 \frac{\omega^3}{4,2 \frac{36}{D_p^2} (1-\omega)}} = \frac{\omega D_p^2 \cdot 6,3(1-\omega)}{D_p^2 \omega^3} = \frac{6,3(1-\omega)}{\omega^2} \quad (63)$$

Substituindo na equação (63) obtiveram-se as seguintes tortuosidades:

Tabela 18 – Tortuosidade dos substratos sinterizados em diferentes temperaturas

Amostra	Tortuosidade
A1400	7,9
A1450	9,9
A1550	11,2

Pode ser visto que os substratos sinterizados à temperaturas mais baixas possuem um valor de tortuosidade menor, o que reflete uma maior facilidade de fluxo com o substrato preenchido por um fluido, e portanto uma maior vazão.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura de diferentes regiões na ausência ou presença de filme foi observada.

A figura 15 mostra a superfície de uma amostra obtida com uso de celulose (amostra C20) sinterizada à 1550 °C.

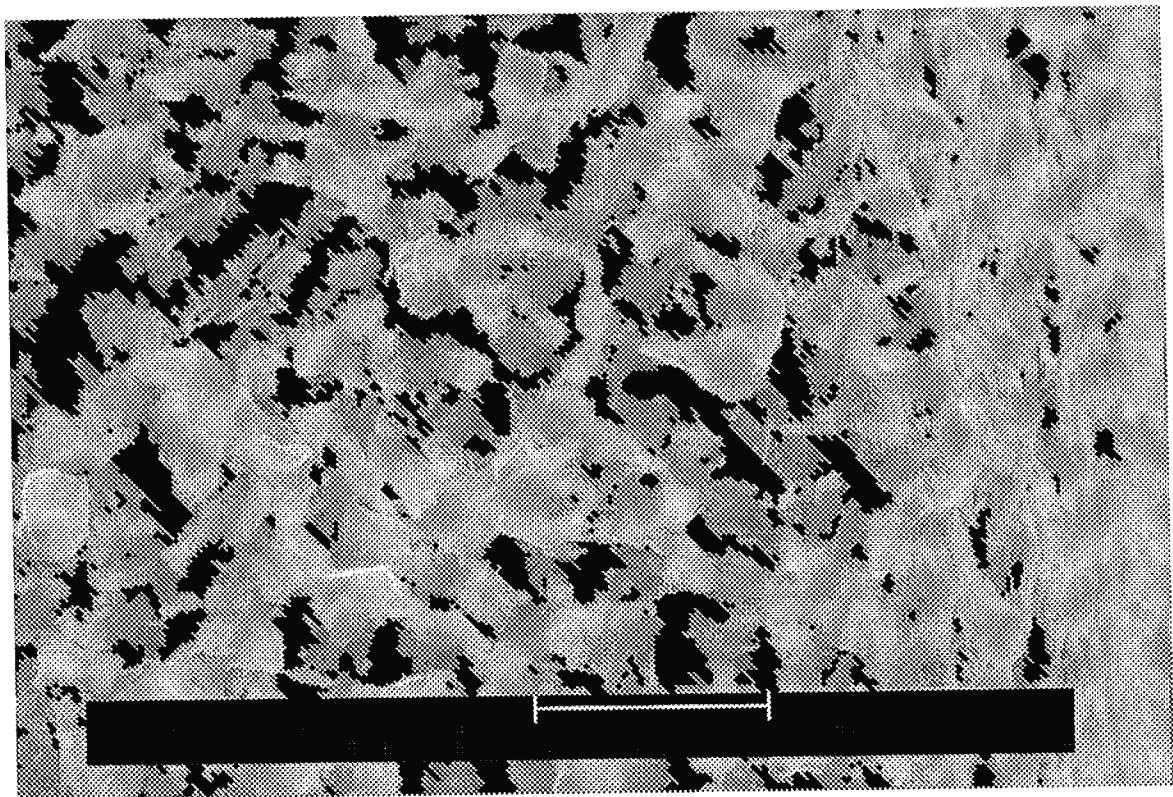


Figura 15 – Microestrutura de uma superfície da amostra C20 sinterizada à 1550°C.

Pode ser visto que esta região da amostra apresenta poucos poros, e grãos sinterizados.

A figura 16 ilustra a outra superfície da amostra C20 da figura 15.

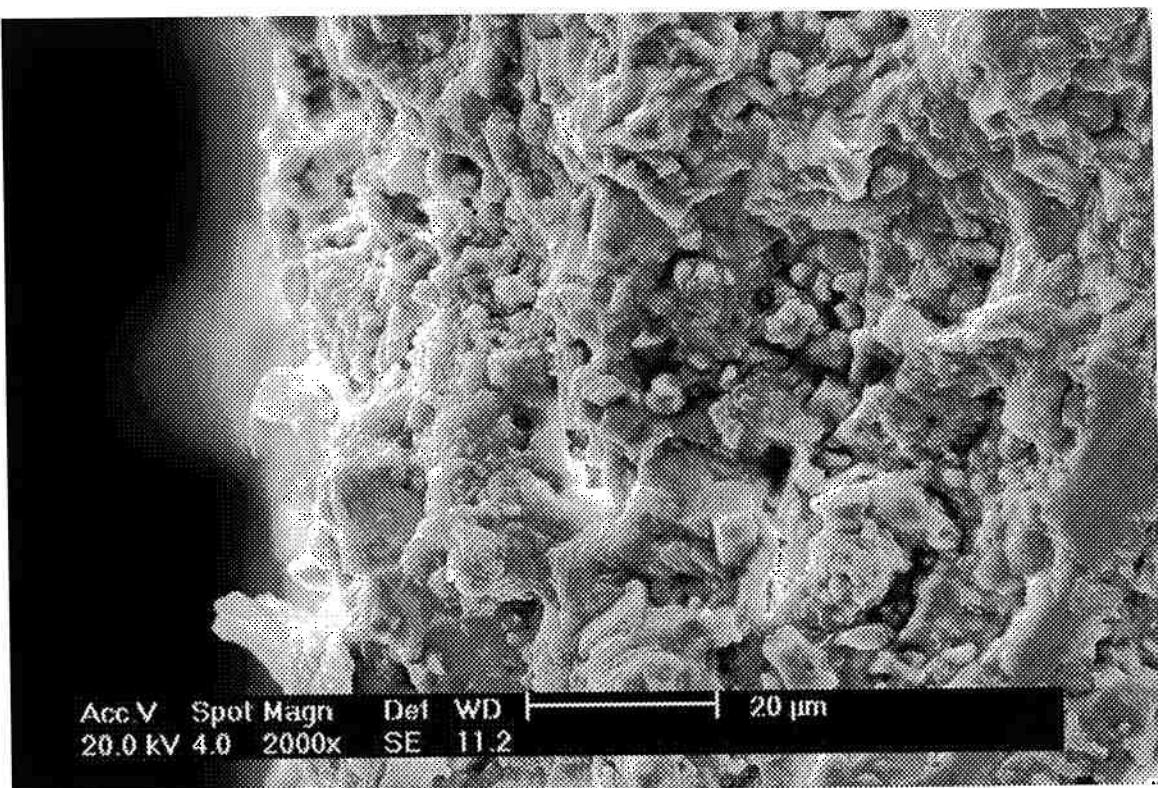


Figura 16 – Microestrutura de uma segunda superfície da amostra C20 sinterizada à 1550°C

Pode ser visto que a região mostrada na figura 16 apresenta uma rede de poros tipicamente esféricos com grãos menores no interior não sinterizados, sendo provavelmente oriundos da preparação, pode ser visto também o coalescimento de grãos ao redor dos poros. A diferença de estrutura (poros) entre as figuras 16 e 17 aponta para uma segregação das partículas de celulose, observada macroscopicamente.

As figuras 17 e 18 apresentam as microestruturas de duas superfícies de uma amostra contendo 54,8% de amido por volume de sólidos e sinterizada à 1400°C.

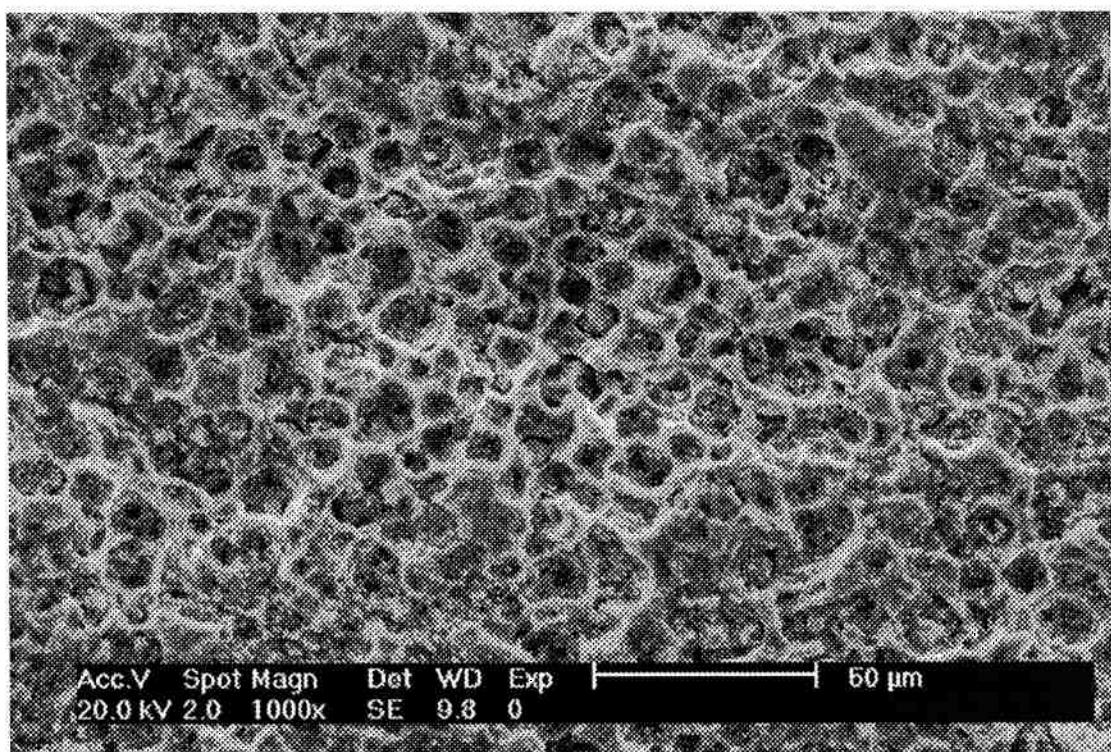


Figura 17 – Microestrutura de uma amostra A1400

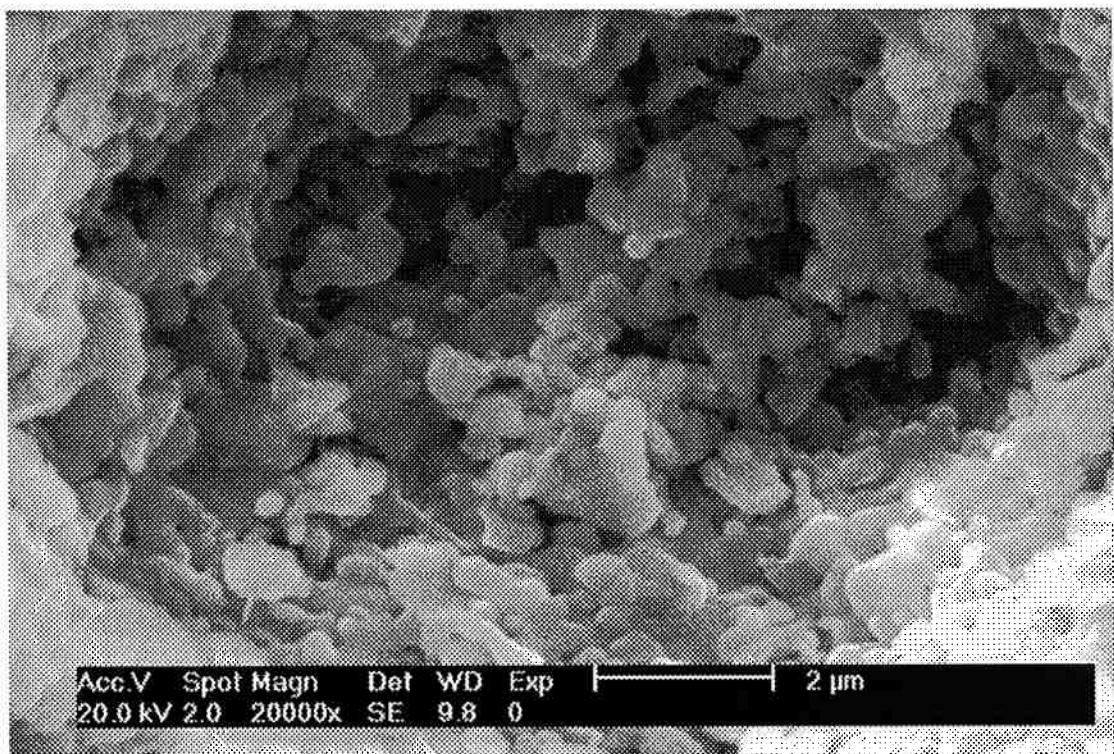


Figura 18 – Microestrutura de um poro da amostra A1400

Pode ser visto que se formou uma estrutura homogênea de poros em formato esférico, contudo, pela figura 18, nota-se que a sinterização a esta temperatura não eliminou todas as partículas menores, havendo apenas uma coalescência entre as partículas, sem reduzir a porosidade interpartículas.

As figuras 19 e 20 apresentam as microestruturas de duas superfícies de uma amostra contendo 54,8% de amido por volume de sólidos e sinterizada à 1450°C.

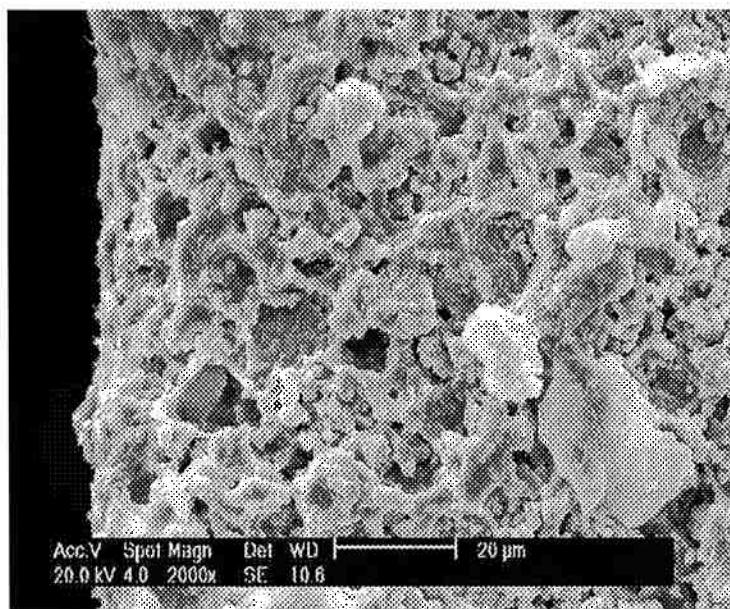


Figura 19 – Estrutura de uma superfície da amostra A1450.

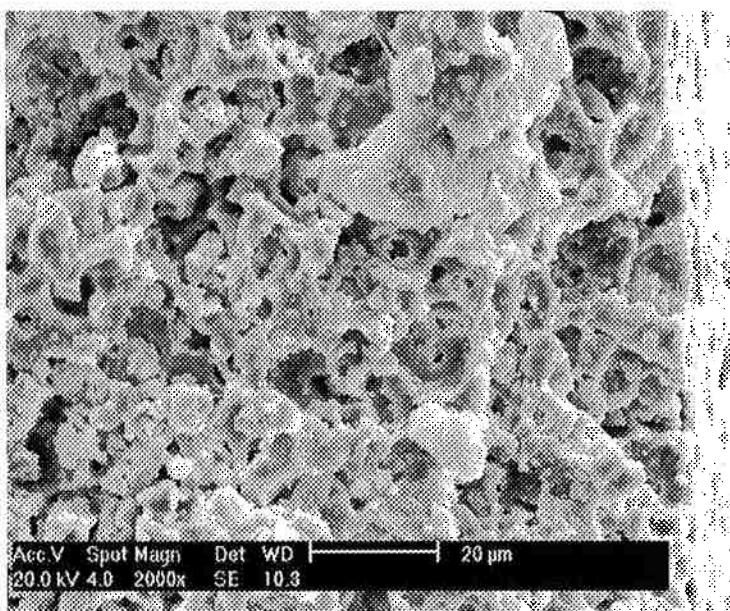


Figura 20 – Estrutura de uma segunda superfície da amostra A1450.

Pode ser visto que a distribuição dos poros é uniforme nas duas superfícies, com uma estrutura de poros semelhante à da amostra sinterizada à 1400°C e com formato esférico, mostrando a não ocorrência de segregação observada para a amostra contendo celulose.

A figura 21 apresenta a microestrutura da região de um poro de uma amostra contendo 54,8% de amido por volume de sólidos e sinterizada à 1450°C.

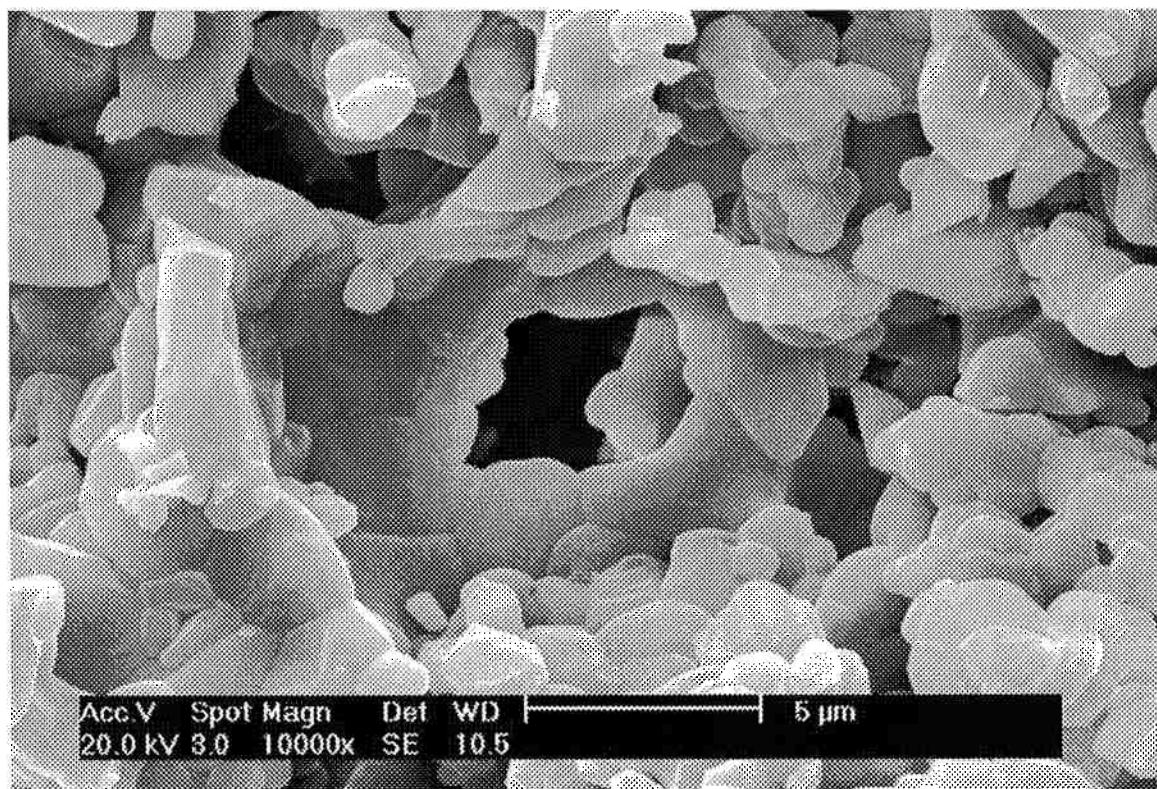


Figura 21 – Microestrutura ao redor de um poro de uma amostra A1450.

Pode ser visto que a porosidade devido ao empacotamento das partículas de alumina foi em grande parte eliminada, e o esqueleto do poro é formado pelo arranjo densificado das partículas de alumina.

As figuras 22 e 23 apresentam as microestruturas de duas superfícies de uma amostra contendo 54,8% de amido por volume de sólidos e sinterizada à 1550°C.

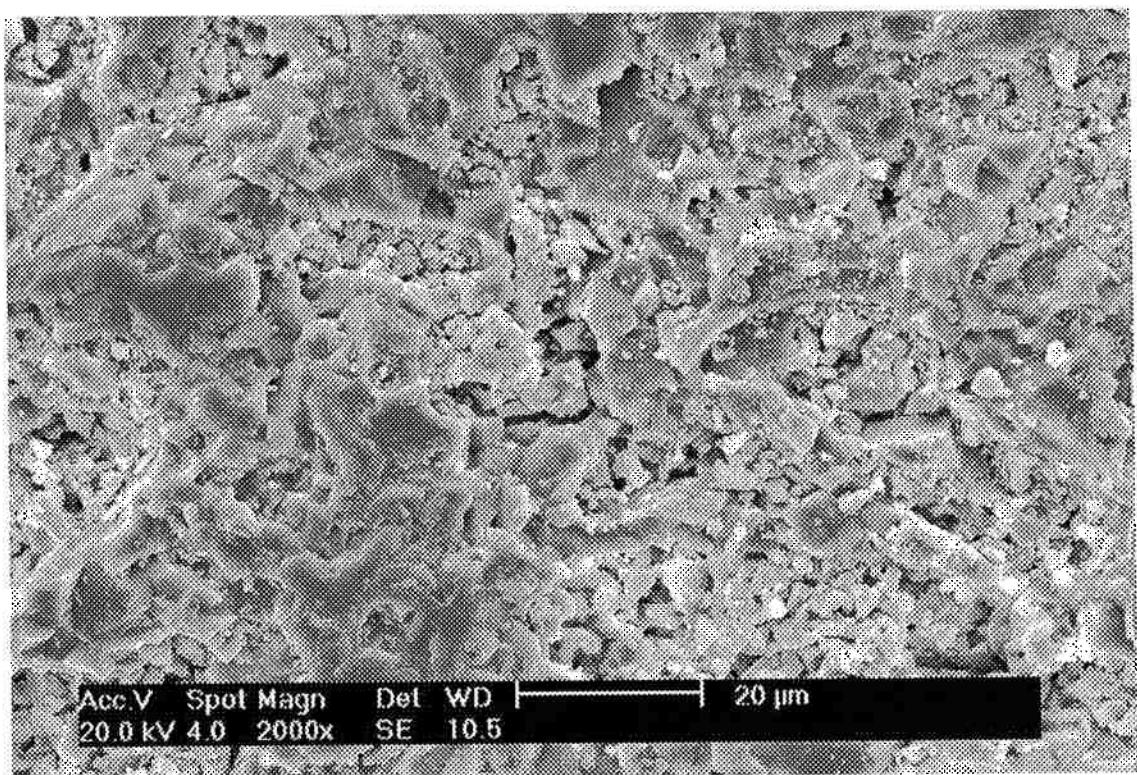


Figura 22 – Microestrutura de uma amostra A1550

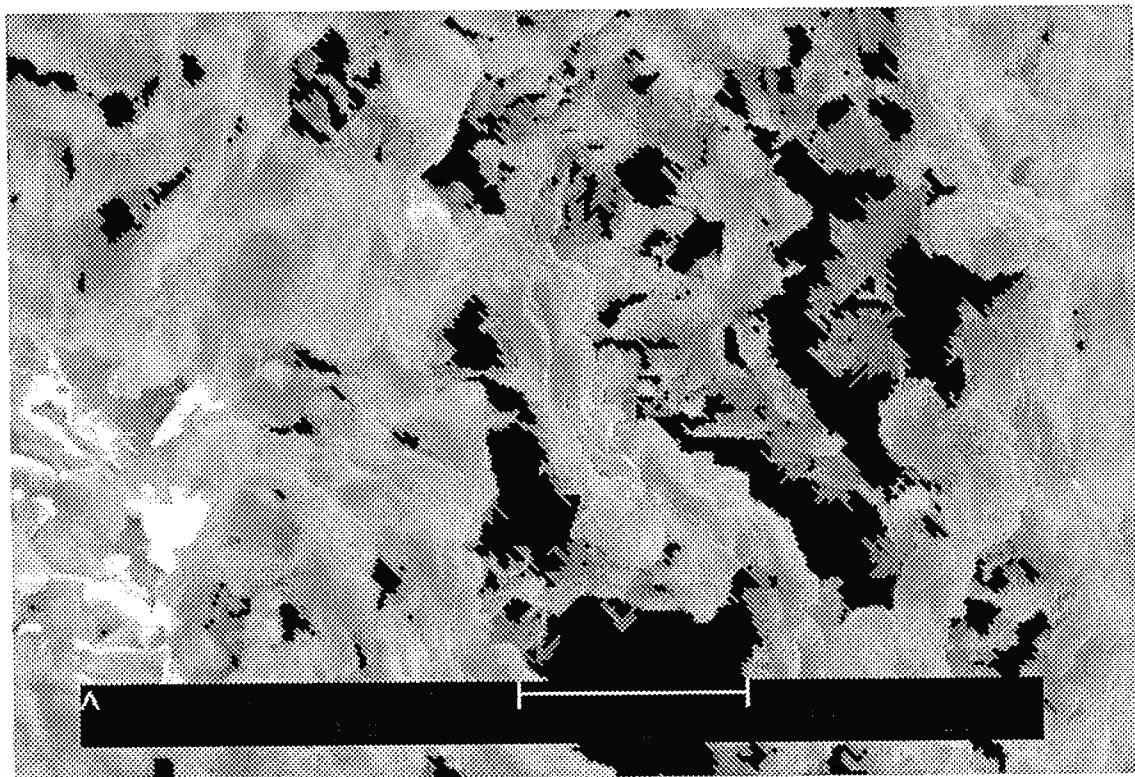


Figura 23 – Microestrutura de uma amostra A1550 em detalhes

Pela figura 22 pode ser observada uma grande área sinterizada em tom mais escuro, pode-se observar a presença de partículas em tom claro sobre os poros, decorrentes da preparação da amostra para ser observada.

As imagens da superfície das amostras, após deposição do filme seletivo, são mostradas nas figuras 22 a 23.

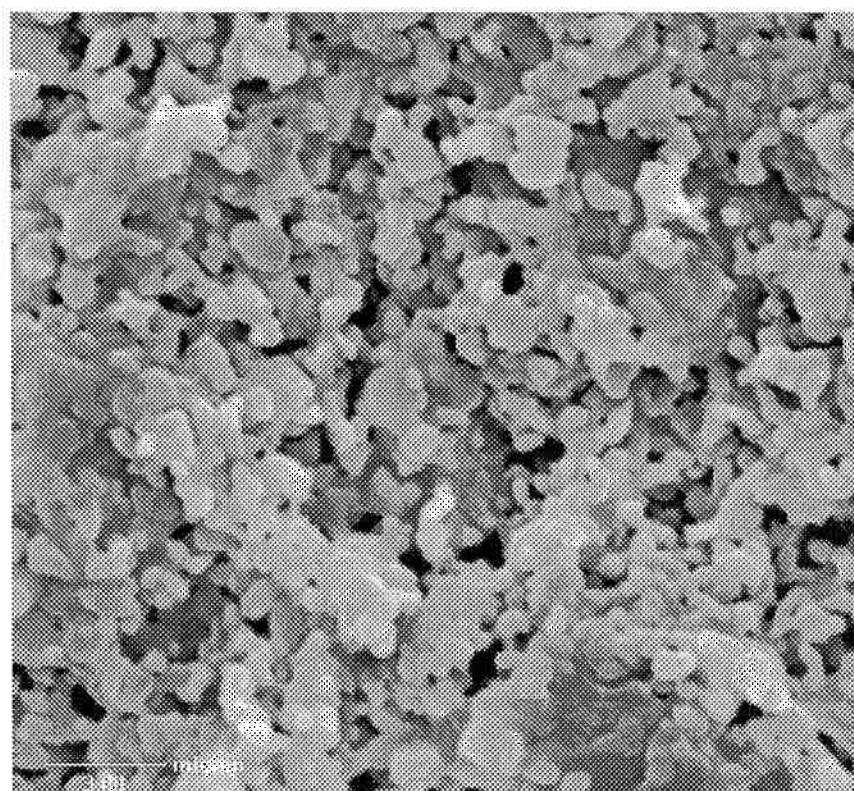


Figura 22 – Microestrutura da superfície da amostra A1400 após a deposição (5000X)

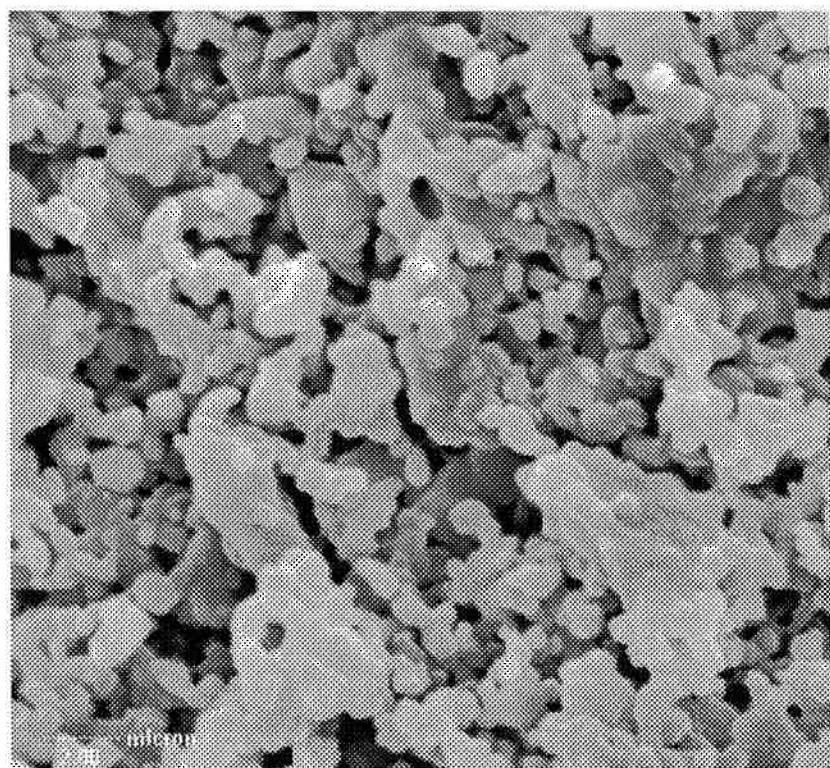


Figura 22 – Microestrutura da superfície da amostra A1450 após a deposição (5000X)

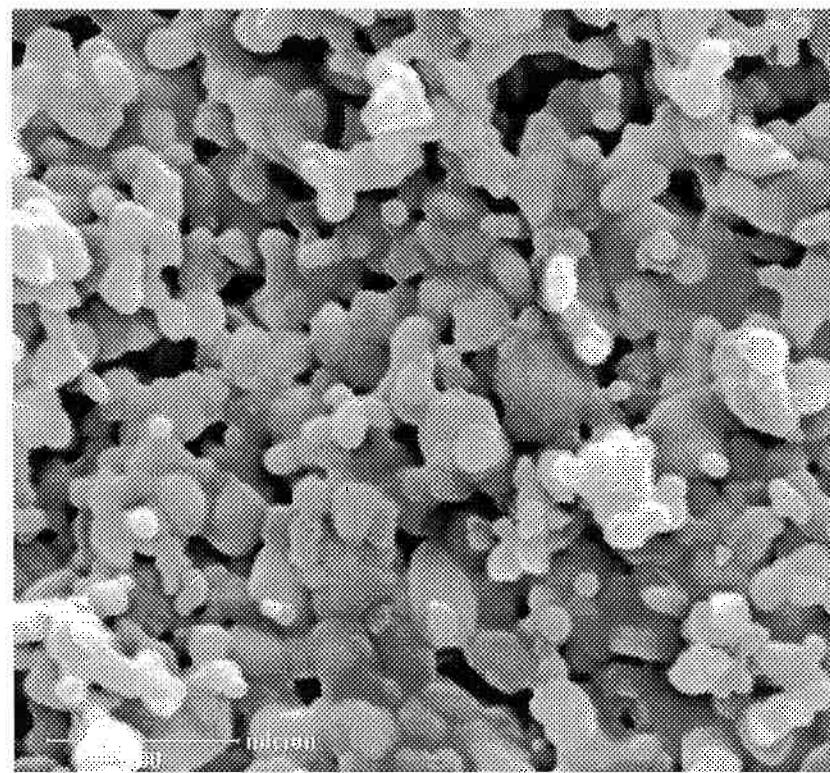


Figura 22 – Microestrutura da superfície da amostra A1550 após a deposição (5000X)

Pode ser visto que a modificação superficial da amostra não obstrui os poros da superfície. Desta forma, uma forma de se explicar a seletividade da membrana é por atrações e repulsões sucessivas devido à polaridade do filme depositado. O reagente, por estar no estado gasoso/ionizado, pode depositar-se sobre todas as superfícies em contato, incluindo a de poros abertos. Este filme, quando em contato com água, tende a reduzir a área em contato, e para a penetração da água, será necessário o uso de uma pressão dada pela equação (41), e para hidrocarbonetos, este fenômeno é espontâneo (pressão negativa).

4.2. Modificação superficial dos substratos

4.2.1. Perfilometria

A fim de avaliar a eficiência da deposição, depositou-se o filme em cima de chapas de silício “silicon wafer”. As amostras foram colocadas no reator a plasma em diferentes posições como mostrado na Figura 15a para avaliar a influencia da posição da amostra no reator na qualidade da deposição 4. Outras deposições foram feitas, de acordo como mostrado nas Figuras 15b e 15c para estudar a reproduzibilidade do processo.

As posições estudadas e a seqüênciа sаo mostradas na figura 15:

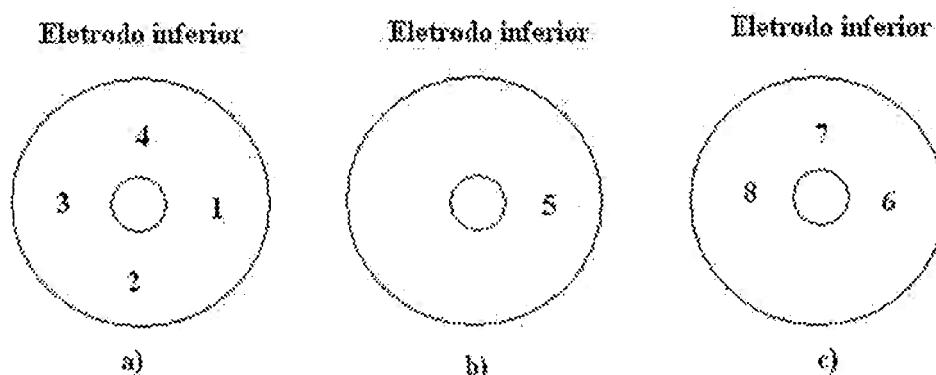


Figura 15 – Posições utilizadas para a perfilometria.

A tabela 19 mostra os resultados de perfilometria. As espessuras obtidas foram medidas em três posições diferentes.

Tabela 19 – Espessura dos filmes depositados para cada amostra

Amostra	Espessura (Å)	Espessura (Å)	Espessura (Å)	Espessura Média (Å)
1	18,840	18,330	19,940	19,037
2	12,470	13,200	12,050	12,573
3	16,780	16,970	17,158	16,969
4	17,530	18,296	20,010	18,612
5	17,480	18,056	18,260	17,932
6	15,875	14,855	14,470	15,067
7	7,530	8,213	7,223	7,655

Pode ser visto que a espessura é reproduzível, contudo, há uma discrepância em um dos valores (amostra 7), que pode ser causado por instabilidade local do fluxo no interior do reator. Pode ser visto também a pequena variação de espessura do filme na amostra.

4.3. Caracterização das membranas

4.3.1. Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram obtidas utilizando-se água, com volumes de 8 μ l para os ângulos de avanço e uma redução para 4 μ l para as medidas de ângulos de recesso. Os resultados são apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Valores de ângulo de contato

Amostra	Ângulo de avanço	Ângulo de recesso
A1400	143,9°	142,7°
A1450	144,3°	116,1°
A1550	140,6°	113,4°

Pode ser visto que as gotas utilizando-se água mostram um elevado ângulo de contato que é característico de uma superfície hidrofóbica. Pode ser visto também o efeito pronunciado de histerese para as amostras A1450 e A1550, que pode ser decorrente da

rugosidade da superfície que gera problemas de medição (ângulo medido diferente do ângulo real).

4.3.2. Cobb

As massas obtidas para cada amostra, a variação da massa, e a absorção de água por metro quadrado são mostrados na tabela 21.

Tabela 21 – Valores obtidos no ensaio Cobb

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Variação	Absorção (g/m ²)
A1400	30,459	30,46	0,001	1,00
A1400	31,4665	31,467	0,0005	0,50
A1450	30,239	30,24	0,001	1,00
A1500	23,959	23,964	0,005	5,00
A1500	27,5465	27,5485	0,002	2,00

Os valores obtidos pelo ensaio Cobb mostram a natureza hidrofóbica da membrana obtida, podendo seus valores estar na margem de erro do equipamento de medição. As amostras A1500 apresentaram absorção ligeiramente maior de água, isto pode ser devido a presença de poros maiores como mostrado no ensaio de porosidade, dificultando uma deposição de um filme homogêneo por toda a superfície.

4.3.3. Ensaios de separação

Uma forma para se analisar a membrana é analisar o fluxo através da mesma.

Neste trabalho, isto foi feito teoricamente e experimentalmente.

Através da equação (31), pode-se estimar o fluxo através de um poro, e através da relação de áreas total e considerando a fração volumétrica de poros semelhante a fração em área de poros, pode-se obter o número total de poros, e através deste, o fluxo total máximo, estes dados são representados na tabela 22 para o heptano.

Tabela 22 – Valores de fluxo máximo teórico do substrato

Amostra	Raio (m)	Viscosidade (Pa)	Fluxo (m ³ /s)	Área Poro (m ²)	Área total (m ²)	Área Poros Total (m ²)	Número Poros	Fluxo total (ml/s)
A1550	$2,0.10^{-6}$	$4,0.10^{-4}$	$1,0.10^{-14}$	$1,3.10^{-11}$	$2,7.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$1,1.10^7$	$1,2.10^{-1}$
A1450	$1,0.10^{-6}$	$4,0.10^{-4}$	$6,4.10^{-16}$	$3,1.10^{-12}$	$2,7.10^{-4}$	$1,8.10^{-4}$	$5,9.10^7$	$3,8.10^{-2}$
A1400	$1,0.10^{-6}$	$4,0.10^{-4}$	$6,4.10^{-16}$	$3,1.10^{-12}$	$2,7.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$5,0.10^7$	$3,2.10^{-2}$

A Tabela 20 apresenta os resultados experimentais obtidos seguindo os procedimentos reportados em 3.4.3.

Tabela 23 – Valores de fluxo obtidos utilizando-se n-heptano

Amostra	Fluxo total (ml/s)
A1550	$3,8.10^{-3}$
A1450	$3,2.10^{-3}$
A1400	$1,3.10^{-3}$

Pode ser visto que os valores experimentais são inferiores aos valores teóricos máximos, isto, pois, os valores de fluxo da tabela 19 não consideram a tortuosidade e a interação com as superfícies.

Uma segunda forma de analisar a seletividade da membrana é analisar o fluxo através da mesma. Para evitarem-se problemas decorrentes da tortuosidade da estrutura de poros, pode-se utilizar o caso em que não há a saída do fluido através da membrana, podem-se avaliar as diferenças de massa como uma diferença de fluxos (não contínuo) no intervalo de tempo. Os resultados obtidos utilizando-se uma pressão equivalente a uma coluna de 1cm de água é dado na tabela 24.

Tabela 24 – Relação volumétrica de água no interior da membrana

Amostra	Reagente	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δvolume (ml)	Fluxo (ml/min)	Vazão (ml/min.m ²)	Fração de água (ppm)
A1400	n hexano	2,50	2,82	0,48	0,24	88932,49	4,22
	n heptano	2,50	2,87	0,54	0,27	99803,83	3,76
A1450	n hexano	2,18	2,45	0,41	0,20	75036,79	6,66
	n heptano	2,19	2,53	0,50	0,25	91711,63	5,45
A1550	n hexano	2,47	2,83	0,55	0,27	100049,1	17,49
	n heptano	2,49	2,88	0,57	0,29	105198,6	16,64

Pode ser visto que a fração de água máxima esperada no filtrado é reduzida. Frações desta magnitude são de difícil detecção, devido a problemas de umidade do ar, deste modo, a análise destas frações no filtrado torna-se dificultada. As menores frações de água (maior seletividade) foram obtidas para o substrato sinterizado à 1400°C e 1450°C, isto pode ser devido a uma maior área superficial que possibilita uma maior área de deposição e, portanto uma maior dificuldade de penetração de água. Apesar do maior fluxo possível para a amostra A1550, devido seus poros com dimensões maiores, a pressão necessária para penetração de água pelos poros torna-se menor (proporcional ao inverso do diâmetro), gerando maiores frações esperadas de água no filtrado.

Para uma análise comparativa, pode-se utilizar os dados de Karl-Fischer obtidos pelo aluno de mestrado Predrag Bankovic [Bankovic, 2004] e apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Resultados de Karl-Fischer para diferentes substratos utilizando-se HMDS

Solvente	Substrato	Água (ppm)
n hexano	Y6010	150
	Y6007 (Primatex)	130
	Y6007N	160
	Papel Filtro	160
n heptano	Y6010	150
	Y6007 (Primatex)	130
	Y6007N	160
	Papel Filtro	160

Pode ser visto que para todos os substratos, a fração de água no filtrato é semelhante entre si, contudo, é muito maior que os resultados teóricos. Pelos resultados de separação de água do próprio solvente, pode ser visto que a variação da fração de água (traço) antes e após a filtração é pequena. Uma forma de explicar esta discrepância é através de absorção de traços de umidade do ar durante a manipulação e na própria filtração devido à formação de um fluxo gasoso contendo água.

4.3.4. Avaliação da pressão máxima suportada pelo filme

Amostras tratadas por plasma foram utilizadas para determinação da pressão máxima suportada pelo filme depositado.

Para a amostra A1550 obteve-se uma altura de coluna de água de 143,5 cm o que representa uma pressão de 1,4 kPa. Para a amostra A1400 uma altura de coluna de água de 190,5 cm o que representa uma pressão de 1,9 kPa.

Considerando que o diâmetro médio de poro da amostra A1400 é menor que o diâmetro médio de poro da amostra A1550, os dados são compatíveis, contudo, o filtro não rompeu-se catastroficamente, o que pode ter gerado este vazamento de água é a ineficiência de vedação, mas, mesmo neste caso, a pressão mínima seria de 1,4 kPa. Não houve

necessidade de avaliação da amostra A1450 dado a semelhança de tamanho de poro, absorção de água (Cobb), e porosidade com a amostra A1400.

Sendo o mecanismo de seletividade baseado em ângulo de contato/trabalho de adesão decorrente da natureza polar ou apolar das espécies, a pressão máxima que o filme resistiria pode ser escrita como a equação de Laplace:

$$P = \frac{-4\gamma \cos\theta}{D} \approx \frac{-4 \cdot 30 \cdot 10^{-3} \cdot -1}{2 \cdot 10^{-6}} = 60000 Pa = 8,7 \text{ psi} = 0,59 \text{ atm}$$

Esta pressão seria o equivalente a uma coluna de água de aproximadamente 6 metros, o que é impraticável.

5. Conclusões

Mostrou-se que a estabilidade da dispersão e, portanto, sua aplicação, depende de características do polímero disperso para geração de poros, como a sua natureza, o tamanho das partículas, sua densidade, e comportamento em relação ao desenvolvimento de cargas superficiais. O modelo teórico proposto para avaliação da viscosidade de sistemas carregados adequou-se bem para uma faixa de concentração mais baixa, no caso estudado, não sendo estudado para outros sistemas.

O método de obtenção de substratos porosos, utilizando-se partículas orgânicas para formação de poros gera uma estrutura de poros bem definida e organizada, apresentando-se eficiente mesmo à elevadas temperaturas de sinterização, sem a necessidade de controle rígido de temperaturas e taxas de aquecimento. As membranas obtidas através da modificação superficial destes substratos mostraram elevada hidrofobicidade constatada através de medidas de ângulo de contato e Cobb. O filme depositado apresentou espessura em torno de 20 \AA , homogeneidade e reproduzibilidade. O fluxo de hidrocarbonetos através estas membranas foi relativamente baixo se comparado com o fluxo máximo teórico a baixas pressões, contudo, possibilitando uma baixa fração de água no filtrado, o incremento de filtração à vácuo nestes casos é indesejável, pois os poros da área lateral das pastilhas cerâmicas geram a passagem de gás atmosférico, contaminando o filtrado com água. A pressão suportada pelo filme é aceitável, possibilitando o uso de pressão para melhoria do fluxo.

6. Sugestão para Trabalhos Futuros

Pode ser feito um estudo reológico comparando o modelo encontrado com sistemas diferentes, e mais simples, contendo apenas uma fase, além de estudo com outras cargas e/ou de diferentes dimensões, para determinarem-se as influências na estabilidade das dispersões.

Pode-se otimizar as membranas obtidas, através de uso de outros reagentes e/ou otimização de condições de deposição para cada sistema.

Pode-se avaliar através de métodos analíticos como Karl-Fischer, com controle rigoroso de umidade, a fração de água no filtrado, pois o método proposto para estimar a fração de água não considera o efeito da tortuosidade. Os ensaios de filtração podem ser otimizados utilizando-se um maior número de líquidos polares em ordem decrescente de polaridade até um líquido apolar, para avaliar os possíveis mecanismos de separação envolvidos.

Podem-se caracterizar membranas com frações de poros (fração de orgânicos) em uma maior faixa, exigindo um controle maior durante a secagem, pré-queima e manuseio.

Referências Bibliográficas

ANDERSON, W. G.; Wettability Literature Survey - Part 2: Wettability Measurement; **J. Petroleum Technology**; novembro/1986; pg. 1246-1262

ANMA, H., YOSHIMOTO, Y., WARASHINA, M., HATANAKA, Y.; Low temperature deposition of SiC thin films on polymer surface by plasma CVD; **Applied Surface Science** 175-176 (2001)484-489.

AVEYARD, R.; HAYDON, D. A. **An introduction to the principles of surface chemistry**, pg. 177, 1973.

AVEYARD, R., HAYDON, D. A.; **An introduction to the principles of surface chemistry**, pg. 195-200, 1973.

BANKOVIC, P.; Obtenção de uma membrana separadora de óleo e água por modificação superficial de superfícies porosas por plasma; Dissertação (Mestrado); 2004.

BUNSHAH, R. F., **Handbook of Deposition for Films and Coating**, (2nd ed.), Noyes Publications, N.J., USA, 1994.

CAUCHETIER, M.; CROIX, O.; HERLI, N.; LUCE, M.; Nanocomposite Si/C/N powder production by laser-aerosol interaction, **J. Am. Ceram. Soc.**, 77, 4 993-998(1994).

CESARANO, J. III, AKSAY, I. A., Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes, **J. American Ceramic Society**, 1988, vol. 71, n. 12, pg. 1062-1067;

CHAPMAN, B.N., **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**, New York : Wiley, 1980, pp 49 – 51

CHERKASOV, A. N., POLOTSKY, A. E.; The resolving power of ultrafiltration; **J. Membrane Sci.** 110 (1996) 79-82.

CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D. P., KINGERY, W. D.; **Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering**; pg.351-420, 1997

DAMES, B, MORRISON, B. R, WILLENBACHER, N., An empirical model predicting the viscosity of highly concentrated, bimodal dispersions with colloidal interactions, **Rheol. Acta** (2001), vol. 40, pg. 434-440;

FEWEL, M.P.; GARLICK, P; PRIEST, J.M.; BURKE, P.T.; DYTLEWSKI, N.; PRINCE, K.E; SHORT, K.T.; ELLIMAN, R.G.; TIMMERS, H.; WEIJERS, T.D.M.; GONG, B.; Towards Quantifying the composition of Expanded Austenite; **Stainless Steel**, 2000 pg. 177-178

FULLMAN, R. L. Measurement of particle sizes in opaque bodies; **J. Metals**, 5 (1953) 447-452.

GARBA, Y., TAHA, S., GONDREXON, N., DORANGE, G.; Ion transport modelling through nanofiltration membranes; **Journal of Membrane Science**, v.160 (1999) 187-200.

GUO, L., HUNT, B. J., SANTSCHI, P. H. Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl and SO₄) in natural waters; **Wat. Res.** Vol. 35, No.6, pp. 1500-1508, 2001.

GRUNDMEIER, G., THIEMANN, P., CARPENTIER, J., SHIRTCLIFFE, N., STRATMANN, M., Tailoring of the morphology and chemical composition of thin organosilane microwave plasma polymer layers on metal substrates, **Thin Solid Films**, 446 (2004) 61-71.

HEYNER, R.; MARX, G.; High power deposition and analytics of amorphous silicon carbide films, **Thin Solid Films**, v. 258 14-20(1995).

KARAKULSKI, K., Purification of oily wastewater by ultrafiltration, **Sep. Sci. Technol.** 5 (1995) 197–205.

KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A., The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, **Chem. Engng Sci.** (1997) 52, 861-911;

LANIGRA, K. G.; Aplicação do método "zeta-sorption" para avaliação do efeito do pH e da temperatura sobre a eficiência de adsorção do sistema PA-NH₄ / Al₂O₃; Dissertação (Mestrado), 2003.

LIEBERMAN, M^a, LCHTENBERG, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, p. 514-516, 220-222, 1994.

LIN, T.J., ANTONELLI, J.F., YANG, D.J., YASUDA, H.K., WANG, F.T., Plasma treatment of automotive steel for corrosion protection – a dry energetic process for coatings, **Prog. Org.Coat**, v. 31 (1997) p. 351-361.

LIPP, P, LEE, C.H, FANE, A.G., A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions, **J. Membr. Sci.** 36 (1988) 161–177.

MIRLISS, M. J. **Water Conditioning & Purification**, julho 2002

MITTAL, K. L., GOOD, R. J.; “**Contact angle, wettability and adhesion**”, pg. 5-12, 125-132, 1993

NAVARRO, R. F., **Fundamentos de Reologia de Polímeros**, Caxias do Sul : EDUCS, 264 p, 1997

OHYA, H., KIMB, J. J., CHINENA, A., AIHARA, M., SEMENOVAA, S. I., NEGISHIA, Y., MORIC, O., YASUDAC, M. Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane, **Journal of Membrane Science** 145 (1998) 1-14.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C., **Dispersão e empacotamento de partículas : princípios e aplicações em processamento cerâmico**, São Paulo : Fazendo Arte, 2000, 195 p.

PADILHA, A. F., **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**, São Paulo, Hemus, 1997;

PEREIRA, G. J., GOUVEA, D., TAN, I. H., SILVA, M.L. P., Modification of surface properties of alumina by plasma treatment, **J. Mat. Chem**, v.10, 259-261, 2000.

POIRIER, D.R.; GEIGER, G.H. - **"Transport Phenomena in Materials Processing"**, TMS, 1994;

POLETTI, M, JOSEPH, D. D., Effective density and viscosity of a suspension, **The Society of Rheology** (1995), vol. 39(2), pg. 323-343;

PUGH, R. J., BERGSTRÖM, L., **Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing, Surfactante Science Series**, v. 51, 363p, New York : M. Dekker, 1994

QIN, K., ZAMAN, A. A., Viscosity of concentrated colloidal suspensions: comparison of bidisperse models, **J. Colloid Interface Sci.**, 266 (2003), pg. 461-467;

REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing second edition**, pg. 477-520, 1995.

REISS, H., Statistical geometry in the study of fluids and porous media, **J. Phys. Chem.** (1992) 96, 4736-4747;

RICHERSON, D. W., **Modern Ceramic Engineering**, New York : M. Dekker, p. 418-471, 1992

ROTH, J. R., **Industrial Plasma Engineering**, Inst. of Physics Publishing, Londres, (1995).

SIRKAR, K.K, Membrane separation technologies: current developments, **Chem. Eng. Commun.** 157 (1997) 145–184.

SCHWARTZ, J. J., LAMLEY, A. T.; Reducing Potencial Cancer Risks from Drinking Water; **Breast Cancer and Environmental Risk Factor**; 1998 FACT SHEET #7B

SHIMOZUMA, M., YOSHINO, M, DATE, H, TAGASHIRA, H., **GEC98 Meeting of The American Physical Society**, 19/11/1998

STEIN, H. N., The Preparation of Dispersions in liquids, **Surfactant Science series**, vol. 58, pp. 3-7, 11-15, 1996.

SUN, D, DUAN, X.D, LI, W.X, ZHOU, D., Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane, **J.Membr. Sci.** 146 (1998) 65–72.

SUN, D., JONG, S.C., DUAN, X.D., ZHOU, D., Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence materials in stirred- and packed-column, **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects** 150 (1999) 69–75.

TAN, I. H., SILVA, M. L., DEMARQUETTE, N. R., Paper surface modification by plasma deposition of double layers of organic silicon compounds, **J. Mater. Chemistry**, 2001, 11, 1019-1025.

TAN, I. H., SILVA, M. L., NOGUEIRA, S., **Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Chemistry**, 1999, Praha, Czech Republic, vol. III, 1393

TJIPANGANDJARA, K. F., SOMASUNDARAN, P. Effects of changes in adsorbed polyacrylic acid conformation. **Colloids and Surfaces**, v. 55, p. 245-255, 1991

USKOKOVIĆ, D. P., PALMOUR III, H., SPRIGGS, R. M; **Science of Sintering – New Directions for Materials Processing and Microstructural Control**; pg. 1-52, 381-393. New York : Plenum Press, 1989

VASCONCELOS, P. V., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, J. M. F.; Porosity development of diatomite layers processed by tape casting; **Ceramics International** 24 (1998) 447-454.

YASUDA, H.; WANG, T. F.; CHO, D.L.; LIN, T. J.; ANTONELLI, J.A., Corrosion protection of cold-rolled steel by low temperature plasma interface engineering II - Effects of oxides on corrosion performance of E-coated steels; **Prog. Org.Coat.**, v. 30 (1997) 31-38.

WANG, XIAO-LIN; WANG, WEI-NING; WANG, DA-XIN; Experimental investigation on separation performance of nanofiltration membranes for inorganic electrolyte solutions; **Desalination** 145 (2002) 115-122.

WANG, T. F., LIN, T. J., YANG, D. J., ANTONELLI, J. A., YASUDA, H. K.; Corrosion protection of cold-rolled steel by low temperature plasma interface engineering : I. Enhancement of E-coat adhesion, **Prog. Org.Coat**, v. 28 (1996) 291-297.

WEBB, P. A., ORR, C.; “Analytical Methods in Fine Particle Technology”; **Micromeritics Instrument Corporation**; Norcross, GAUSA, 155-191, 1997.