

UMBERTO CASSARÁ DE CASTELLAMMARE SCOTT SICILIANO

**OBTENÇÃO DE SUPORTES CERÂMICOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO RUTILO  
UTILIZADOS EM MEMBRANAS QUE VISAM AO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
RADIOATIVOS DA INDÚSTRIA NUCLEAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Nucleares.

Orientadores: Prof. Dr. Paulo Victor Rodrigues Carvalho  
Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira

Rio de Janeiro  
2017

SICI Siciliano, Umberto Cassará de Castellammare Scott  
Obtenção de suportes cerâmicos de dióxido de titânio  
rutilo utilizados em membranas que visam ao tratamento de  
efluentes radioativos da indústria nuclear / Umberto Cassará de  
Castellammare Scott Siciliano. -- Rio de Janeiro: CNEN/IEN,  
2017.

xv, 185 f. : il.; 31 cm

Orientadores: Paulo Victor Rodrigues Carvalho

Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira

Dissertação (mestrado) – Instituto de Engenharia  
Nuclear, PPGIEN, 2017.

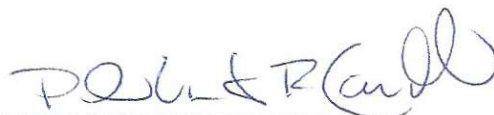
1. membranas. 2. porosidade. 3. rejeitos nucleares.

“OBTENÇÃO DE SUPORTES CERÂMICOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO RUTILO  
UTILIZADOS EM MEMBRANAS QUE VISAM AO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES RADIOATIVOS DA INDÚSTRIA NUCLEAR”

Umberto Cassará de Castellammare Scott Siciliano

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA NUCLEARES DO INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA NUCLEARES.

Aprovada por:



---

Prof. Paulo Victor Rodrigues de Carvalho, D.Sc.



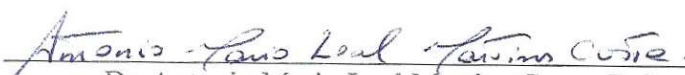
---

Dra. Elizabeth Eugenio de Melo Oliveira, D.Sc.



---

Prof. Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira, D.Sc.



---

Dr. Antonio Mario Leal Martins Costa, D.Sc.

Ao pesquisador:  
Dr. Jorge Gomes dos Santos  
(*in memoriam*)



## **Agradecimento**

Primeiramente gostaria de agradecer àquela Energia positiva que nunca nos permite desistir e que sempre esteve presente na minha vida, a qual muitos denominam Deus.

Aos meus pais: Maria Manuela Teresa Cassará de Castellammare e Siciliano e Luiz Fernando Scott Siciliano, e irmãos: Giuliana, Gisella e Fernando.

Ao idealizador do trabalho, Jorge Gomes dos Santos (*in memoriam*), pela oportunidade em participar desta pesquisa e por todo conhecimento transmitido.

Ao orientador Prof. Paulo Victor, por possibilitar a continuidade deste trabalho e principalmente por toda ajuda prestada.

À orientadora Elizabeth Oliveira pelo conhecimento compartilhado e por todas as vezes em que esteve disposta a esclarecer minhas dúvidas.

Aos servidores do IEN, em especial àqueles que de alguma forma contribuíram com a pesquisa: Brandão, Éder, Edna, Geraldo, Héricka e Luis Mantovano.

Aos amigos: Luciana Ramos Nobre, Marco Antônio Chaves Lima e Natália Ornellas Lobo Rodrigues.

Ao IPEN pelas análises granulométricas realizadas.

Aos colegas e amigos do curso de mestrado do PPGIEN, em especial: Ana Paula, Leonardo Paredes, Sérgio e Willian.

À CAPES pelo apoio dado ao projeto.

## RESUMO

Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido largamente utilizados para fracionar, concentrar e purificar soluções em: tratamento de resíduos industriais, indústria alimentícia, farmacêutica, dessalinização de água e energia nuclear, em razão dos PSM serem mais econômicos que métodos tradicionais de separação. O aumento da utilização de membranas conduziu à expansão da base de conhecimento de tecnologia de fabricação, resultando em membranas com alta taxa de transferência, melhoria na seletividade e a estabilidade de longo prazo. A nanofiltração é uma técnica recente, sendo um processo capaz de separar partículas na faixa de 5 a 10 Å. A demanda por altas temperaturas de operação e resistência química têm estimulado o desenvolvimento de estruturas inorgânicas, principalmente cerâmicas porosas. Estes materiais podem ser revestidos por polímeros, entretanto, a estabilidade química do componente orgânico irá limitar as aplicações. Os materiais cerâmicos possuem diversas vantagens: estabilidade química, refratariedade e estabilidade física. Apesar destas características favoráveis, estes materiais não têm sido utilizados extensivamente em aplicações de PSM devido à dificuldade em produzir estruturas porosas livre de trincas e com tamanho de poros adequado. Este trabalho visou a produção de suportes de membranas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), necessários para compensar a fragilidade das cerâmicas. Para esta finalidade,  $\text{TiO}_2$  de alta pureza foi utilizado como material inicial, com tamanho médio de partícula igual a 0,13  $\mu\text{m}$ . A suspensão foi preparada e a secagem foi feita em *spray dryer*, pois origina material seco com umidade e morfologia controladas. Os suportes foram obtidos por meio de prensagem uniaxial (1,5  $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) seguido de sinterização em temperaturas distintas (1050, 1100 e 1150  $^{\circ}\text{C}$ ). Os suportes foram caracterizados quanto sua porosidade, a partir de métodos como: densidade geométrica, método de Arquimedes e transmissão de raios gama. A permeação foi avaliada em um sistema de célula com deslocamento de fluxo frontal em pressões de até 5 bar. A microscopia eletrônica de varredura permitiu a investigação de modo simples e rápido da morfologia dos suportes. Os resultados mostraram que foi obtida porosidade de aproximadamente 50%, adequada para aplicações como suporte de membrana.

Palavras-chave: membranas, nanofiltração, cerâmicas, titânio, raios gama.

## ABSTRACT

Membrane separation processes (MSP) have been widely used to fractionate, concentrate and purify solutions in: industrial waste treatment, food industry, pharmaceutical, water desalination and nuclear energy, because MSP are more economical than traditional methods of separation. Increased membrane utilization has led to the expansion of the manufacturing technology knowledge base, resulting in membranes with high throughput, improved selectivity and long-term stability. Nanofiltration is a recent technique, being a process capable of separating particles in the range of 5 to 10 Å. The demand for high operating temperatures and chemical resistance have stimulated the development of inorganic structures, mainly porous ceramics. These materials can be polymer coated, however, the chemical stability of the organic component will limit the applications. Ceramic materials have several advantages: chemical stability, refractoriness and physical stability. Despite these favorable characteristics, these materials have not been used extensively in MSP applications because of the difficulty in producing porous structures free of cracks and with adequate pore size. This work aimed at the production of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) membrane supports, necessary to compensate for the fragility of the ceramics. For this purpose, high purity TiO<sub>2</sub> was used as the starting material, with a mean particle size of 0.13 µm. The suspension was prepared and the drying was done in spray dryer, as it gives rise to dry material with controlled humidity and morphology. The supports were made by uniaxial pressing (1.5 kgf.cm<sup>-2</sup>) followed by sintering at different temperatures (1050, 1100 and 1150 °C). The substrates were characterized as their porosity, from methods such as: geometric density, Archimedes method and gamma ray transmission. Permeation was evaluated in a cell system with forward flow displacement at pressures up to 5 bar. Scanning electron microscopy allowed a simple and rapid investigation of the morphology of the supports. The results showed that porosity of approximately 50% was obtained, suitable for applications as membrane support.

**Keywords:** membranes, nanofiltration, ceramics, titanium, gamma ray.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Arranjo molecular do dióxido de titânio.....	8
Figura 2.2 – Estrutura cristalina das formas polimórficas do dióxido de titânio.....	9
Figura 2.3 – Diagrama esquemático da seção transversal de membranas porosas com diferentes tortuosidades.....	14
Figura 2.4 – Diagrama esquemático da superfície de membranas com mesma porosidade, mas com tamanho de poros distintos.....	14
Figura 2.5 – Intervalo de separação de alguns tipos de membranas.....	16
Figura 2.6 – Classificação das membranas quanto à morfologia.....	18
Figura 2.7 – Técnica de Browall para selar defeitos na superfície da membrana.....	25
Figura 2.8 – Comparação entre a morfologia “real” e a idealizada dos poros de uma membrana.....	26
Figura 2.9 – Diagrama de McCabe-Thiele utilizado para a comparação do desempenho de membranas.....	27
Figura 2.10 – Modelo difusional, ilustrando a permeação de partículas na membrana.....	28
Figura 2.11 – Modelo de fluxo através dos poros, ilustrando a permeação de espécies através da membrana.....	31
Figura 3.1 – Fluxograma de seleção de um material para uma aplicação específica.....	44
Figura 3.2 – Efeito da irradiação na curva tensão-deformação de um material dúctil.....	47
Figura 3.3 – Efeito da irradiação na curva tensão-deformação de um material frágil.....	47
Figura 3.4 – Curva tensão-deformação para um material não irradiado e irradiado a diferentes temperaturas.....	48
Figura 3.5 – Efeito da concentração de urânio na ductilidade de uma liga.....	48
Figura 3.6 – Efeito da radiação no endurecimento do material.....	49
Figura 3.7 – Ensaio de impacto para um material nas condições não irradiado e irradiado.....	49
Figura 3.8 – Vida em fadiga de um metal nas condições não irradiado e irradiado, a diferentes temperaturas de recozimento.....	50
Figura 4.1 – Fluxograma básico do ciclo do combustível nuclear.....	54

Figura 5.1 – Módulo de membranas em espiral.....	64
Figura 5.2 – Módulo de membranas em placas paralelas.....	64
Figura 5.3 – Diagrama esquemático ilustrando um módulo de fibras ocas ou capilares.....	66
Figura 5.4 – Módulo de membranas tubulares.....	66
Figura 5.5 – Diagrama esquemático da filtração frontal (convencional).....	70
Figura 5.6 – Diagrama esquemático da filtração em escoamento tangencial.....	70
Figura 5.7 – Variação esquemática do fluxo permeado com o tempo de operação ocasionado por polarização de concentração e incrustação.....	72
Figura 5.8 – Fluxo permeado em função do tempo para membranas operando sob alta e baixa pressão.....	74
Figura 6.1 – Diagrama esquemático do equipamento <i>spray-dryer</i> .....	77
Figura 6.2 – Distribuição da pressão no interior de um molde cilíndrico.....	78
Figura 6.3 – Pesagem do material em diferentes situações.....	84
Figura 6.4 – Resistências à transferência de massa em PSM.....	92
Figura 6.5 – Quantidade relativa em função do tamanho de partícula para as soluções: inicial, retida e permeada.....	94
Figura 6.6 – Diagrama esquemático ilustrando a geração de contraste na MEV para um material cerâmico.....	96
Figura 7.1 – Preparo da suspensão cerâmica em misturador mecânico.....	99
Figura 7.2 – Modelo de equipamento <i>spray-dryer</i> utilizado.....	99
Figura 7.3 – Recolhimento do pó no <i>spray-dryer</i> .....	100
Figura 7.4 – Diagrama esquemático dos principais componentes do <i>spray-dryer</i> ...	101
Figura 7.5 – Prensa uniaxial utilizada na compactação dos suportes cerâmicos....	101
Figura 7.6 – Forno EDG, modelo 3P-S.....	102
Figura 7.7 – Disposição dos suportes no interior do forno de sinterização.....	103
Figura 7.8 – Programa de aquecimento do forno EDG, modelo 3P-S.....	103
Figura 7.9 – Micrômetro utilizado na medida das dimensões dos suportes.....	104
Figura 7.10 – Aparato experimental para a determinação da porosidade pelo método de Arquimedes.....	105
Figura 7.11 – Arranjo experimental do sistema de transmissão de radiação gama.....	106
Figura 7.12 – Arranjo experimental, evidenciando a blindagem de chumbo.....	107
Figura 7.13 – Detalhe da medida de porosidade por radiação gama.....	107

Figura 7.14 - Curva de operação do detector Nal utilizado.....	108
Figura 7.15 – Vista superior da célula da <i>Milipore</i> , com o suporte inserido.....	110
Figura 7.16 – Sistema de permeação de fluxo frontal.....	111
Figura 7.17 – Indicação dos parafusos que realizam a vedação da célula.....	112
Figura 7.18 – Arranjo experimental para permeação de PEG.....	114
Figura 7.19 – Disposição do suporte para a permeação do PEG.....	114
Figura 7.20 – Diagrama esquemático do gabarito para suporte de amostra do microscópio eletrônico de varredura.....	116
Figura 7.21 – Microscópio eletrônico de varredura, HITACHI, modelo TM3000.....	117
Figura 8.1 – Tamanho de partículas de dióxido de titânio e fécula de batata.....	119
Figura 8.2 – Micrografia apresentando a morfologia dos grânulos atomizados.....	120
Figura 8.3 – Curva de decomposição térmica da fécula de batata.....	122
Figura 8.4 – Efeito da temperatura de sinterização na densidade dos suportes.....	122
Figura 8.5 – Efeito da concentração de fécula de batata na porosidade.....	123
Figura 8.6 – Efeito da temperatura de sinterização na retração dos suportes.....	123
Figura 8.7 – Comparação entre a porosidade geométrica e a hidrostática.....	124
Figura 8.8 – Espectro obtido pelo programa <i>Gamma Acquisition &amp; Analysis</i> .....	127
Figura 8.9 – Fotopico, indicando duas regiões.....	127
Figura 8.10 – Valores de porosidade obtidos por métodos convencionais (geométrico e Arquimedes) e pelo método de transmissão de raios gama.....	128
Figura 8.11 – Comportamento do fluxo permeado em função da pressão.....	130
Figura 8.12 – Suportes que fraturaram durante o teste de permeabilidade.....	131
Figura 8.13 – Gráfico do Fluxo permeado x Tempo das soluções de PEG.....	132
Figura 8.14 – Micrografia do suporte 35.....	136
Figura 8.15 – Micrografia do suporte 38.....	136
Figura 8.16 – Micrografia do suporte 45.....	137
Figura A.1 – Grânulos formados após secagem em <i>spray-dryer</i> .....	144
Figura A.2 – Exemplo de uma curva de compactação.....	146
Figura A.3 – Formação e crescimento do pescoço devido à difusão atômica.....	148
Figura A.4 – Formação de poros fechados.....	149
Figura A.5 – Gráfico que representa a perda de água durante a sinterização.....	150
Figura A.6 – Curva de retração na secagem do compactado úmido.....	151
Figura A.7 – Programação típica de um forno de sinterização .....	152
Figura A.8 – Exemplificação da curva de perda de massa.....	152

Figura A.9 – Fluxograma de um processamento cerâmico convencional.....	155
Figura B.1 – Emissão de radiação gama pelo núcleo.....	157
Figura B.2 – Interação da radiação com o elétron do átomo, originando fótons.....	161
Figura B.3 – Interação da radiação com o elétron do átomo.....	162
Figura B.4 – Interação da radiação com o núcleo do átomo.....	162
Figura B.5 – Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria.....	163
Figura B.6 – Probabilidade relativa de diferentes efeitos para fótons incidindo em carbono e chumbo.....	164
Figura C.1 – Detector cintilador convencional.....	168
Figura C.2 – Diagrama de blocos do sistema de medição $4\pi\beta\text{-}\gamma$ .....	174
Figura C.3 – Valores dos parâmetros “a” e “b” da fórmula de Berger.....	177

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do rutilo, anatase e brookita.....	9
Tabela 2.2 – Efeitos de algumas impurezas nas transformações do $\text{TiO}_2$ .....	10
Tabela 2.3 – Principais técnicas para fabricação de membranas.....	21
Quadro 2.4 – Principais aplicações dos PSM.....	32
Quadro 3.1 – Propriedades gerais dos materiais nucleares.....	41
Quadro 3.2 – Propriedades especiais dos materiais nucleares.....	42
Quadro 3.3 – Conhecimento requerido do material final.....	42
Quadro 3.4 – Propriedades dos materiais afetadas pela radiação.....	45
Quadro 4.1 – Distribuição de elementos químicos em uma cerâmica RSC-LLNL.....	58
Tabela 5.1 – Principais características dos módulos de membranas.....	68
Tabela 6.1 – Propriedades físicas para água e mercúrio a 20 °C.....	85
Tabela 8.1 – Composições químicas do dióxido de titânio e da fécula de batata....	120
Tabela 8.2 – Valores das propriedades físicas dos suportes confeccionados.....	121
Tabela 8.3 – Valores de porosidade calculados pelo método de Arquimedes.....	124
Tabela 8.4 – Valores dos parâmetros para o cálculo da conexão entre poros.....	125
Tabela 8.5 – Resultados da fração de conexão dos poros.....	126
Tabela 8.6 – Comparação entre os volumes de poros e de líquido no seu interior..	126
Tabela 8.7 – Valores da porosidade por transmissão de raios gama.....	128
Tabela 8.8 – Valores de permeabilidade dos suportes.....	131
Quadro 8.9 – Comportamento do fluxo permeado de soluções de PEG.....	134
Tabela 8.10 – Valores do coeficiente de rejeição dos suportes.....	135
Tabela 8.11 – Distribuição de tamanho médio de poros.....	138
Quadro C.1 – Principais características dos detectores de radiação.....	166



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	- Duas dimensões
BIPM	- <i>Bureau International Despoids et Mesures</i>
CAPES	- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Conama	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNEN	- Comissão Nacional de Energia Nuclear
EDX	- Espectroscopia por Energia Dispersiva
EUA	- Estados Unidos da América
HPLC	- <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
Ibama	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
IEN	- Instituto de Engenharia Nuclear
IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
NOM	- <i>Nonozonated Natural Organic Matter</i>
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NOx	- Óxidos de nitrogênio
PPGIEN	- Programa de Pós-Graduação do Instituto de Engenharia Nuclear
PSM	- Processos de Separação por Membranas
PEG	- Poli Etileno Glicol
PWR	- <i>Pressurized Water Reactor</i>
UV	- Ultra Violeta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS.....	5
2.2 MEMBRANAS.....	11
2.2.1 TIPOS DE MEMBRANAS.....	17
2.2.2 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO.....	20
2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS SINTÉTICAS.....	25
2.2.4 MECANISMOS DE PERMEAÇÃO.....	27
2.2.5 APLICAÇÕES.....	32
2.3 ESTADO DA ARTE.....	32
<b>3 MATERIAIS EM APLICAÇÕES NUCLEARES.....</b>	<b>40</b>
3.1 SELEÇÃO DE MATERIAIS.....	40
3.2 REQUISITOS DE PROPRIEDADES EM MATERIAIS NUCLEARES.....	41
3.3 TEORIA DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO.....	44
3.4 COMBINAÇÃO DOS DANOS POR RADIAÇÃO.....	51
3.5 EFEITOS DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS ORGÂNICOS.....	51
3.6 EFEITOS DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	52
<b>4 REJEITOS RADIOATIVOS.....</b>	<b>53</b>
4.1 O CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR.....	53
4.2 O REPROCESSAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR.....	54
4.3 REJEITOS RADIOATIVOS NO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR.....	55
4.4 TIPOS DE RESÍDUOS RADIOATIVOS.....	56
4.5 UTILIZAÇÃO DE CERÂMICAS PARA IMOBILIZAR REJEITOS NUCLEARES.....	57
4.6 INSTALAÇÕES NUCLEARES DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NO BRASIL.....	61
4.7 COMPARAÇÃO ENTRE REJEITOS NA GERAÇÃO DE ENERGIA.....	62
<b>5 SISTEMAS DE MEMBRANAS MODULARES.....</b>	<b>63</b>
5.1 COMPARAÇÃO ENTRE TIPOS DE MÓDULOS.....	68
5.2 MODOS DE OPERAÇÃO.....	69
5.3 FENÔMENOS OPERACIONAIS.....	71
5.4 REATORES DE MEMBRANAS INDUSTRIAIS.....	74
<b>6 METODOLOGIA.....</b>	<b>76</b>
6.1 OBTENÇÃO DOS SUPORTES CERÂMICOS.....	76
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INICIAL.....	79

6.3 POROSIDADE DOS MATERIAIS SINTERIZADOS.....	80
6.4 FLUXO PERMEADO.....	87
6.5 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO FÍSICA.....	93
6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	94
<b>7 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>98</b>
7.1 OBTENÇÃO DOS SUPORTES CERÂMICOS.....	98
7.2 MEDIDAS DE POROSIDADE.....	104
7.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	110
7.4 TESTES DE PERMEAÇÃO.....	110
7.5 RETENÇÃO FÍSICA.....	112
7.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	116
<b>8 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>119</b>
8.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INICIAIS.....	119
8.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO.....	121
8.3 TESTES DE PERMEABILIDADE.....	129
8.4 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO FÍSICA.....	134
8.5 MICROGRAFIA.....	135
<b>9 CONCLUSÕES.....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE A: PROCESSAMENTO CERÂMICO.....</b>	<b>141</b>
A.1 PROGRAMA DE SINTERIZAÇÃO.....	149
A.2 ACABAMENTO.....	153
A.3 DEFEITOS.....	154
<b>APÊNDICE B: CONCEITOS DE FÍSICA NUCLEAR.....</b>	<b>156</b>
B.1 RADIOATIVIDADE NATURAL E OS ISÓTOPOS.....	157
B.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM O ÁTOMO.....	160
B.3 RADIAÇÕES DIRETAMENTE E INDIRETAMENTE IONIZANTES.....	162
<b>APÊNDICE C: DETECÇÃO E MEDIDAS DA RADIAÇÃO.....</b>	<b>166</b>
C.1 DETECTORES DE RADIAÇÃO.....	166
C.2 NOÇÕES DE RADIOPROTEÇÃO.....	174
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>178</b>

## JUSTIFICATIVA

Os processos de separação por membranas têm se consolidado cada vez mais nos últimos anos e se expandido às mais diversas áreas de aplicações, tais como: alimentícia, recuperação de águas industriais, mineração, biotecnologia, farmacêutica, biomedicina, entre outras. Dentre as principais vantagens desta tecnologia, pode-se destacar o menor consumo energético na operação, pois a separação ocorre sem mudança de fase dos componentes, ao contrário dos processos clássicos de separação, como a destilação.

Anualmente, o custo de energia sofre acréscimo, como consequência de uma maior demanda ao lado de uma oferta praticamente constante. Além disso, há uma maior rigidez no controle ambiental, por exemplo, uma determinação do Conama exige que a concentração limite para a disposição do urânio seja no máximo de 0,015 mg/L. Sendo assim, houve um aumento do número de pesquisas sobre processos de separação por membranas.

As membranas podem ser produzidas principalmente a partir de duas classes de materiais: materiais orgânicos (como polímeros) e inorgânicos (como metais e cerâmicas). No entanto, quando estes materiais são formados por cerâmicas, podem ser produzidos a partir dos mais variados compostos, tais como: óxido de alumínio, óxido de zircônio e óxido de titânio. Além disso, possibilitam uma gama de aplicações, pois suportam altas temperaturas e possuem elevada resistência à corrosão, ao contrário das membranas poliméricas. Estas características são importantes principalmente para a área nuclear, em que a segurança é fator primordial.

A abordagem de materiais cerâmicos para imobilizar elementos radioativos é baseada na incorporação de núclídeos em solução sólida na forma de um arranjo de fases. Estas fases geralmente contêm elementos radioativos, sendo geologicamente estáveis de 10 a 100 milhões de anos. As cerâmicas também possibilitam acomodar um alto carregamento de resíduos radioativos em relação a outros materiais.

Por outro lado, as membranas cerâmicas por serem frágeis, requerem um compromisso entre porosidade e propriedades mecânicas, para suportarem a pressão necessária para realizar a separação. Sendo assim, necessitam da utilização de substratos, mais conhecidos por suportes, para compensar a fragilidade e o caráter delgado destas membranas. Para a obtenção de suportes adequados, com distribuição e tamanho de poros controlados, permeabilidade e

seletividade adequadas, o processamento cerâmico deve ser otimizado.

Este estudo apresenta as etapas necessárias para produzir suportes para membranas cerâmicas à base de óxido de titânio comercial, utilizando como agente formador de poros a fécula de batata.

## OBJETIVOS

### Objetivo Geral:

Obter suportes para membranas cerâmicas a partir de dióxido de titânio na fase rutilo, com porosidade controlada, visando a aplicação no tratamento de efluentes radioativos da indústria nuclear.

### Objetivos Específicos:

- Obter suportes cerâmicos a partir de suspensões de dióxido de titânio comercial utilizando fécula de batata como agente formador de poros em concentrações distintas (0%, 5% e 10% pp.);
- Avaliar por métodos convencionais (geométrico e hidrostático), a densidade e a porosidade dos suportes sinterizados;
- Avaliar a resistência mecânica dos suportes através do teste de permeabilidade hidráulica;
- Avaliar a retenção física através da permeação de soluções poliméricas;
- Aplicar uma metodologia que empregue transmissão de raios gama para avaliar a porosidade dos suportes cerâmicos.

## RELEVÂNCIA

Os rejeitos nucleares são gerados por diversas instalações, como: centros de pesquisas, clínicas, hospitais, universidades e na indústria nuclear, como por exemplo, no ciclo do combustível nuclear. Esses rejeitos não podem ser dispostos no meio ambiente sem um tratamento prévio adequado (SENEDA, 2001).

A norma CNEN-NE-6.05 regulamenta vários processos para o gerenciamento dos diversos tipos de rejeitos radioativos (sejam sólidos, líquidos ou gasosos). Entretanto, estes tratamentos apresentam alguma limitação, como por exemplo: as resinas utilizadas em processos de troca iônica, empregadas para a recuperação de urânio em rejeitos líquidos, após várias operações, não podem ser mais

regeneradas e tornam-se também um rejeito (LADEIRA, 2005).

Por outro lado, a grande maioria dos processos de separação por membranas promove o tratamento sem a mudança de fase, sendo assim, são energeticamente favoráveis. Outra característica interessante é a operação poder ser realizada à temperatura ambiente, o que possibilita a aplicação para substâncias termosensíveis (HABERT, 2006).

Neste contexto, as membranas cerâmicas ocupam posição de destaque devido suas características superiores às membranas poliméricas, como: maior resistência a solventes e radiação, operação em pH extremos e temperaturas superiores a 100 °C e resistência à degradação biológica, conferindo-lhes longa durabilidade (MATIAS, 2007).

## 1 INTRODUÇÃO

As membranas são barreiras seletivas entre duas fases, permitindo que se restrinja, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na solução, sob gradiente de pressão ou algumas vezes, sob gradiente de potencial elétrico (HABERT, 2006).

Diversos trabalhos auxiliaram no desenvolvimento de técnicas para produção de membranas, como: a Lei da difusão de Fick e a Lei da difusão dos gases de Tomas Graham (SOARES, 1998).

O aumento progressivo do custo da energia e a evolução dos estudos sobre os processos de separação por membranas motivaram a indústria a substituir as técnicas convencionais, como por exemplo, a destilação, pelo uso de processos de separação por membranas (SOARES, 1998).

Segundo Delcolle (2010), a tecnologia de membranas apresenta vantagens como: menor custo energético, dispensa o uso de produtos químicos, retêm os compostos que se deseja separar e operação através de procedimentos simples.

O material da membrana irá determinar a sua afinidade com as espécies presentes no meio; já as condições de processamento, influenciarão na morfologia da membrana, de fundamental importância para seu bom desempenho (DELCOLLE, 2010).

De acordo com Delcolle (2010), estima-se que a utilização de membranas cerâmicas em processos de separação cresça anualmente.

Isto é explicado em razão destes materiais apresentarem alta estabilidade

química, garantindo boa resistência à corrosão e à temperaturas elevadas, devido à natureza de suas ligações químicas. Além disso, a ausência de elétrons livres torna estes materiais bons isolantes elétricos (COSTA, 2009).

De acordo com Soares (1998), no controle ambiental, as membranas cerâmicas permitem a retenção de radionuclídeos e óxidos metálicos, além de serem utilizadas no tratamento de água e esgoto.

Santos (2015) afirma que especificamente, quando os suportes de membrana cerâmica são formados por óxido de titânio, há uma maior resistência química e à radiação, superior às membranas poliméricas.

Segundo Habert (2006), as membranas cerâmicas são geralmente formadas por um suporte poroso assimétrico revestido por camadas sucessivas finas, com a finalidade de obter poros cada vez menores a partir da superfície da membrana.

Um fator importante na preparação das membranas é a seleção correta de aditivos, como: plastificantes, ligantes, defloculantes, lubrificantes e composto orgânico para geração de poros. Estas substâncias se decompõem durante a etapa de queima e sua presença irá influenciar nas propriedades finais da membrana, como: fluxo, permeabilidade e seletividade (DELCOLLE, 2010).

Dessa forma, Santos (2015) afirma que a seleção da matéria-prima (pó cerâmico), tamanho de partícula, método de processamento e temperatura de queima, irão afetar as características dos poros do suporte cerâmico.

Este trabalho apresenta uma metodologia para a obtenção de suportes cerâmicos à base de dióxido de titânio comercial ( $\text{TiO}_2$ ) para aplicação em membranas. Para a geração de poros será utilizada a fécula de batata, ao contrário da maioria das pesquisas que, frequentemente, empregam amido de milho para esta mesma classe de óxido.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Materiais cerâmicos são de natureza inorgânica, formados por elementos metálicos e não metálicos através de ligações iônicas e/ou covalentes. Essas ligações são consideradas fortes, ou seja, possuem alta estabilidade química, e para serem quebradas precisam receber alta quantidade de energia. Por este motivo estes materiais possuem altas temperaturas de fusão e dificultam a existência de elétrons livres - o que os torna bons isolantes elétricos (COSTA, 2009).

O conjunto de etapas para a obtenção de materiais cerâmicos é conhecido como processamento cerâmico, que compreende de forma geral: preparação da mistura de pós de materiais cerâmicos com determinados aditivos, obtenção da forma desejada, secagem e por fim, a queima (ou sinterização), onde dependendo da temperatura aplicada se obtém a máxima densificação, com pouco ou quase inexistência de poros (KOSHIMIZU, 2008).

De acordo com Matias (2007), na confecção de materiais cerâmicos, o método de processamento e os materiais devem ser selecionados considerando as características dimensionais, desempenho e quantidades de peças a produzir.

Segundo Koshimizu (2008), o principal método de fabricação de cerâmicos é através da tecnologia do pó, o qual resulta na formação involuntária de poros.

Uma característica marcante das cerâmicas é a estabilidade térmica. Isto tem estimulado o interesse do uso das cerâmicas em aplicações nucleares, porque muitas cerâmicas possuem altas resistências mecânicas em relação às superligas. O melhor desempenho é ainda mais pronunciado ao considerar a razão resistência/altura. Entretanto, as cerâmicas tendem a ser frágeis, com relativa baixa resistência ao choque térmico (SMITH, 1967).

De acordo com Koshimizu (2008), as aplicações dos produtos cerâmicos estão relacionadas com a composição química, estruturas atômica e microscópica do material.

### 2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os cerâmicos podem ser compostos por dois ou mais elementos, como os óxidos, carbetos, nitretos, boretos, hidretos, sulfetos e silicatos. À exceção são os elementos carbono (grafite), boro e silício que são considerados também materiais cerâmicos (MA, 1983).

As cerâmicas possuem pouca transformação de fase. Quase todas as



cerâmicas são cristalinas. Em geral, as cerâmicas cristalinas possuem diferentes temperaturas de fusão e os vidros não possuem temperatura de fusão definida, mas fundem gradualmente em um largo intervalo de temperatura. A condutividade térmica e elétrica de muitas cerâmicas diminui com o aumento da temperatura, em contraste com a maioria dos metais (SMITH, 1967).

Segundo Smith (1967), a resistência mecânica das cerâmicas varia em um grande intervalo. Materiais com pouca fase cristalina ou grande proporção de vazios, mostram menor resistência mecânica.

As cerâmicas usualmente possuem elevadas temperaturas de fusão e, conseqüentemente, fornecem resistência ao calor (refratárias) e características de resistência à corrosão. Por outro lado, as cerâmicas são frágeis e susceptíveis ao choque térmico e fratura (MA, 1983).

No entanto, de acordo com Smith (1967), cerâmicas porosas são resistentes ao choque térmico, porém cerâmicas densas são susceptíveis a este fenômeno.

Em geral, altos valores de resistência à tração a altas temperaturas, altos valores de condutividade térmica, baixo valor de ductilidade, e baixos valores de coeficiente de expansão térmica podem indicar resistência ao choque térmico (SMITH, 1967).

A dureza das cerâmicas é única, podendo chegar a mais de 7000 (Knopp), em comparação com o valor de 750 (Knopp) para aços duros. A elevada dureza de certas cerâmicas as torna indispensáveis como abrasivos para a fabricação de metais e outros materiais (SMITH, 1967).

Além disso, de acordo com Smith (1967), as cerâmicas, em geral, possuem boa resistência à oxidação à temperaturas elevadas.

Por outro lado, a resistência à tração dos materiais cerâmicos é relativamente baixa à temperatura ambiente. Materiais como o grafite, carvão de silício e alguns óxidos, podem ter sua resistência aumentada com a elevação da temperatura de operacional (SMITH, 1967).

## DIÓXIDO DE TITÂNIO

Aproximadamente 91% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), de ocorrência mais comum, enquanto o restante vem do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), que é mais escasso. As reservas brasileiras de ilmenita e rutilo são de aproximadamente 3 Mt e representam apenas 0,5% das reservas mundiais. Nos depósitos primários, o

rutilo é raramente encontrado em concentrações economicamente aproveitáveis, ocorrendo associado ao mineral de ferro. Nos depósitos secundários, ocorrem em proximidade à áreas de praias (FELTRIN, 2013).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ou titânia é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos. Existem três tipos de polimorfos no óxido de titânio: o rutilo, a anatase e a brookita; os dois últimos apresentam menor utilização comercial. O  $\text{TiO}_2$  é considerado de importância estratégica e está sendo exaustivamente estudado nas últimas cinco décadas, por ser um dos fotocatalisadores mais eficazes para oxidação à temperatura ambiente de muitos produtos orgânicos perigosos e também como um composto atraente para conversão de energia solar (FELTRIN, 2013).

De acordo com Feltrin (2013), a ação fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  pode ser aplicada em diversos campos como: purificação do ar, da água e como agente esterilizador.

Os cristalitos da titânia formados durante o processo de queima geram opacidade, no entanto, impurezas presentes nas matérias-primas utilizadas podem interferir na cor final. A nucleação da titania (de 425 a 460 °C) e a velocidade de crescimento (de 620 a 720 °C) controlam as fases cristalinas e polimórficas resultantes (FELTRIN, 2013).

A nucleação da anatase é um fenômeno mássico e a nucleação do rutilo se produz na interface entre as partículas adjacentes daquela. A diminuição dos cristalitos de anatase em relação ao cristais superficiais de rutilo indica que a conversão de anatase em rutilo é um processo de maturação, mais que uma transformação de fase. A transformação da fase anatase em rutilo ocorre em temperaturas superiores a 400 °C (FELTRIN, 2013).

Segundo Feltrin (2013), os cristais de rutilo aumentam notavelmente o índice de refração e melhoram a resistência química dos materiais formados, como também a resistência mecânica.

De acordo com Zhou (2008), o dióxido de titânio ganha considerável atenção devido à boa propriedade adesiva em suportes metálicos e à baixa temperatura de queima (sinterização) quando comparado ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

De acordo com Smith (1967), as porcelanas de titânio, especialmente os titanatos alcalino-terrosos, assumiram grande importância. Titânia ou titanatos podem ser associados a talco ou caulim para formar corpos não-porosos.

## PRODUÇÃO DA TITÂNIA

Observa-se uma tendência mundial pela utilização do processo de cloretação na produção do dióxido de titânio. Neste caso, a técnica mais utilizada é o método de sol-gel a partir de um precursor como tetraisopropóxido de titânio ou tetracloreto de titânio (FELTRIN, 2013).

O dióxido de titânio sintetizado em laboratório oferece as vantagens de: controle da estequiometria, do tamanho e das formas de nanopartículas (quando utilizado um surfactante) e obtenção de um produto homogêneo. Além disso, pode apresentar uma área superficial maior que produtos comerciais. É possível também otimizar e controlar a cristalinidade e a estabilidade da fase. No entanto, há algumas desvantagens, incluindo o custo elevado dos precursores, longo tempo de processamento e a presença de certas impurezas. Assim, a opção em utilizar titânia comercial é justificada pela praticidade (FELTRIN, 2013).

## CARACTERÍSTICAS GERAIS

Entre as principais características do  $\text{TiO}_2$ , estão: não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Sua atividade fotocatalítica é elevada e seu custo é baixo em comparação a outros óxidos. Além disso, é eficiente sob irradiação solar fraca em ambiente atmosférico e apresenta boa resistência a ácidos (FELTRIN, 2013).

Neste óxido, cada átomo de titânio está rodeado por seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio por três átomos de titânio, conforme ilustra a Figura 2.1. Portanto, cada íon titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio (FELTRIN, 2013).

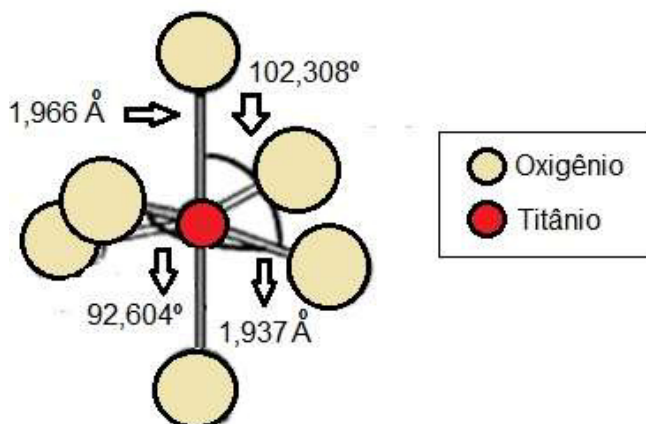


Figura 2.1 – Arranjo molecular do dióxido de titânio (FELTRIN, 2013) *Adaptado*.

Como mencionado, existem três tipos de estruturas cristalinas para o óxido de titânio: o rutilo, a anatase e a brookita. As duas primeiras apresentam estruturas cristalinas tetragonais, enquanto a brookita apresenta estrutura ortorrômbica. A Figura 2.2 apresenta os três polimorfos de  $\text{TiO}_2$  (FELTRIN, 2013).

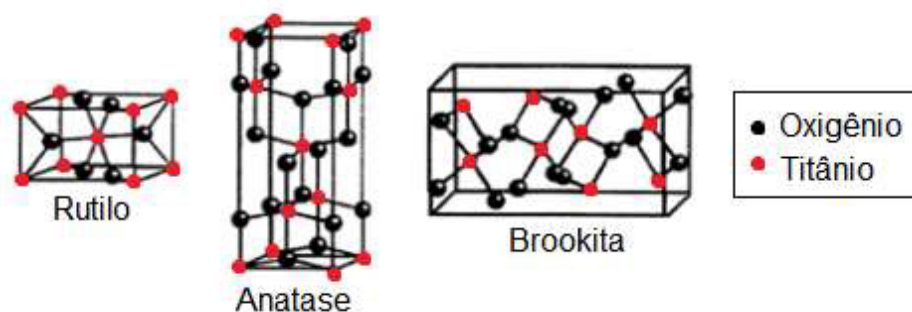


Figura 2.2 – Estrutura cristalina das formas polimórficas do dióxido de titânio (FELTRIN, 2013) *Adaptado*.

Enquanto rutilo é geralmente a fase estável, tanto anatase quanto brookita são metaestáveis. A fase anatase é instável a altas temperaturas, transformando-se irreversivelmente em rutilo, fase pouco fotoativa. No entanto, a estabilidade termodinâmica possui relação com o tamanho do cristalito: anatase é estável para tamanhos de cristalitos inferiores a 11 nm; brookita, entre 11 e 35 nm; e rutilo, para tamanhos superiores a 35 nm (FELTRIN, 2013).

As propriedades para cada fase são dadas na Tabela 2.1 (FELTRIN, 2013).

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do rutilo, anatase e brookita (FELTRIN, 2013).

Propriedades Físicas	Rutilo	Anatase	Brookita
Densidade específica ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,13	3,79	3,99
Volume da célula unitária ( $\text{\AA}^3$ )	62,430	136,270	257,630
Dureza (Mohs)	6,50	5,00	5,75
Comprimento da ligação Ti-O ( $\text{\AA}$ )	1,949 – 1,980	1,937 – 1,965	1,870 – 2,040
Ângulo de ligação Ti-O-Ti	81,2°   90,0°	77,7°   90,0°	77,0°   105,0°
Parâmetro “a” da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,9184
Parâmetro “b” da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,5447
Parâmetro “c” da célula unitária (nm)	0,2953	0,9502	0,5145

Conforme mostra a Tabela 2.1, a fase brookita possui um volume maior de células (a célula unitária é composta por 8 unidades de  $\text{TiO}_2$ ). Além disso, é difícil de ser

sintetizada (FELTRIN, 2013).

A cinética de transformação de anatase para rutilo ( $A \rightarrow R$ ) pode ser alterada pela presença de impurezas dopantes. Geralmente são elementos metálicos ou não-metálicos que se alojam na estrutura do  $TiO_2$  na forma intersticial ou substitucional. O próprio processo de formação das fases via solução sólida favorece a inclusão de impurezas e o surgimento de defeitos (FELTRIN, 2013).

De acordo com Feltrin (2013), a forma como estas impurezas se encontram na estrutura, alteram a transformação. Íons intersticiais geralmente retardam a transformação, enquanto íons substitucionais podem tanto retardar como acelerar.

A natureza das impurezas altera a estequiometria do  $TiO_2$  agindo diretamente sobre a concentração de oxigênio. Quando íons com valência menor que 4 e com pequenos raios iônicos entram substitucionalmente na estrutura, compartilham oxigênio com Ti, gerando um crescimento de vacâncias de oxigênio. Isso favorece a quebra de ligações Ti-O, resultando na aceleração do processo de transformação (FELTRIN, 2013).

Na Tabela 2.2 estão compilados resultados de alguns estudos sobre os efeitos de diversos tipos de impurezas nas transformações do  $TiO_2$  (FELTRIN, 2013).

Tabela 2.2 – Efeitos de algumas impurezas nas transformações do  $TiO_2$  (FELTRIN, 2013).

Impureza	Tratamento térmico (3 h a 900°C)	
	Anatase (%)	Rutilo (%)
$TiO_2$ (99,9%)	18	82
1 mol % $Cu^{2+}$	0	100
1 mol % $Co^{2+}$	0	100
1 mol % $Fe^{3+}$	0	100
1 mol % $Mo^{6+}$	4	96
1 mol % $W^{6+}$	85	15
1 mol % $Sr^{2+}$	100	0

Inúmeras pesquisas mostraram que em função de alguns dopantes e para temperaturas de queima entre 1000 e 1200 °C, a fase majoritária é rutilo. Estudos realizados com adições de  $V_2O_5$  até 10 % em peso, mostraram que a titânia diminui a temperatura de transformação e o campo significativamente, acelerando a

transformação  $A \rightarrow R$  (FELTRIN, 2013).

O uso de dopantes como Si, P e Zr na titânia revelam uma transição evidente de  $A \rightarrow R$  após tratamento térmico a 800 °C. Isto demonstra que a modificação pode efetivamente inibir o crescimento de cristal e atrasar a transição. Por outro lado, esses íons podem combinar-se com uma parte de  $O^{2-}$  do  $TiO_2$  para formar Zr-O e Si-O, que possuem maior energia de ligação que Ti-O da anatase. Assim, o efeito dominante será inibir o crescimento do cristalito e não favorecer a transformação  $A \rightarrow R$  termodinamicamente (FELTRIN, 2013).

De acordo com Feltrin (2013), a adição de sílica (30% mol) na titânia melhora a estabilidade térmica da fase anatase, aumenta a fotoatividade, enquanto atrasa a transformação  $A \rightarrow R$  (700 °C).

No entanto, com percentuais de até 15% em peso de sílica, a fase rutilo se desenvolve juntamente com a anatase. Porém, para teores de sílica entre 15 e 33%, a formação da fase rutilo é fortemente inibida e somente anatase é obtida (FELTRIN, 2013).

Segundo Feltrin (2013), a adição de dopantes como Nb, Cr, Sn, Pt, Zn, Al, La e Y, gera aumento da condutividade, retarda a transformação  $A \rightarrow R$  e reduz o crescimento de grãos.

## 2.2 MEMBRANAS

As membranas podem ser encontradas em praticamente todos os sistemas biológicos, desempenhando as mais diversas funções, como: transporte, estocagem e conversão de energia, ou ainda possibilitar a transferência de informação. Para exercer tais funções, as membranas precisam distinguir compostos, para que o transporte ocorra seletivamente e em taxas controladas (HABERT, 2006).

A maioria das membranas sintéticas comerciais são preparadas a partir de materiais poliméricos. Membranas de materiais inorgânicos foram produzidas a partir da década de 1980, mas só atualmente iniciaram a disputa por espaço no mercado com as membranas poliméricas (HABERT, 2006).

## HISTÓRICO

As membranas sintéticas foram desenvolvidas com o intuito de imitar as membranas naturais, principalmente quanto suas características de seletividade e baixo consumo de energia. A comprovação de que espécies diferentes podem

apresentar taxas distintas em transporte através das membranas foi atribuída às pesquisas de Fick e Graham, em 1855 e 1866, respectivamente (HABERT, 2006).

Através dos séculos XIX e XX, as membranas não tiveram uso industrial ou comercial, mas foram utilizadas em aplicações de laboratório para o desenvolvimento de teorias físicas/químicas. Por exemplo, as medidas de pressão de soluções osmóticas feitas com membranas por Traube e Pfeffer foram utilizadas por van't Hoff em 1887 para desenvolver sua lei limite, que explica o comportamento de soluções diluídas ideais. Ao mesmo tempo, o conceito de membrana semipermeável perfeitamente seletiva foi utilizado por Maxwell no desenvolvimento da teoria dos gases (BARKER, 2004).

No ano de 1906, Bechold desenvolveu uma técnica para a obtenção de membranas microporosas a partir de nitrato de celulose. Após suas pesquisas e até meados do século XX, os processos de separação por membranas (PSM) alcançaram a escala comercial, em aplicações como: soluções em que o principal fator que influenciasse a separação fosse a carga iônica; suspensão em que a separação ocorria por exclusão de tamanho; e em processos como a diálise (HABERT, 2006).

Embora os PSM como diálise e microfiltração fossem mais conhecidos e utilizados em pequena escala desde 1930, estes processos não evoluíram para escala industrial devido aos baixos fluxos de permeados em decorrência das elevadas espessuras das membranas existentes (HABERT, 2006).

As membranas encontraram suas primeiras aplicações relevantes em testes de água potável no final da 2ª Guerra Mundial, para suprir o fornecimento a grandes comunidades na Alemanha e em outros lugares da Europa. Os esforços das pesquisas para desenvolver estes filtros, foram patrocinados pelo exército dos Estados Unidos, sendo mais tarde explorado pela corporação *Milipore*, a primeira e que ainda permanece como a maior produtora de membranas de microfiltração dos Estados Unidos (BARKER, 2004).

Por volta de 1960, os elementos da ciência de membranas moderna foram desenvolvidos, mas as membranas eram utilizadas apenas em alguns pequenos laboratórios e em aplicações industriais especializadas. As membranas sofriam de quatro problemas que proibiram sua difusão em usos de processos de separação: não eram confiáveis, eram lentas, não eram seletivas e eram demasiadamente caras (BARKER, 2004).

No final dos anos 1960, Loeb e Sourirajan mostraram, pela primeira vez, a viabilidade econômica de processos como a dessalinização de águas por osmose inversa (HABERT, 2006). A descoberta transformou a separação por membranas do laboratório para processos industriais pelo denominado processo Loeb-Sourirajan para a obtenção de membranas osmóticas livres de defeitos, com alto fluxo e anisotrópicas. Estas membranas consistiam de um filme ultrafino e seletivo, sobre a superfície de um suporte microporoso espesso, mas muito mais permeável, que fornecia resistência mecânica (BARKER, 2004). O procedimento de confeccionar membranas em duas etapas foi sugerido por Cadotte e Francis em 1966, como alternativa ao uso exclusivo da técnica de inversão de fase. Neste procedimento, deposita-se um filme homogêneo ultrafino (inferior a 3  $\mu\text{m}$ ) sobre um suporte microporoso (CADOTTE, 1966 apud HABERT, 2006). Outra contribuição neste mesmo período foi dada por Johnson et al., na preparação de membranas anisotrópicas formadas dinamicamente (BARKER, 2004).

As melhorias nos métodos de preparação de membranas anisotrópicas e nas propriedades foram aceleradas pela disponibilidade no final da década de 1960 da microscopia eletrônica de varredura, que possibilitou que as variações do processo de formação de membranas e estrutura fossem facilmente acessadas (BARKER, 2004).

A partir da década de 1970, junto a processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização, dentre outros, surgiu uma nova classe de processos que utilizavam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT, 2006).

Por volta de 1980, microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e eletrodialise foram estabelecidos como processos em largas plantas espalhadas pelo mundo. O principal desenvolvimento nesta década foi a emergência das membranas industriais para separação de gases, representada pela membrana Monsanto Prism, para a separação de hidrogênio. No final dos anos de 1980 ocorreu a introdução do primeiro sistema de pervaporação comercial para a desidratação do álcool, elaborado pela GFT, uma companhia de engenharia da Alemanha (BARKER, 2004).

## PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

Os parâmetros amplamente utilizados para a caracterização dos poros de uma membrana são: porosidade, tortuosidade e diâmetro dos poros (BARKER,



2004):

- Porosidade: corresponde à fração do volume total da membrana que é vazio (BARKER, 2004);
- Tortuosidade: reflete o comprimento médio do poro à espessura da membrana, conforme ilustra a Figura 2.3. Poros cilíndricos simples em ângulos retos à superfície da membrana possuem tortuosidade unitária, ou seja, o comprimento médio dos poros é igual à espesura da membrana. Usualmente tortuosidades típicas estão na faixa de 1,5 a 2,5 (BARKER, 2004).

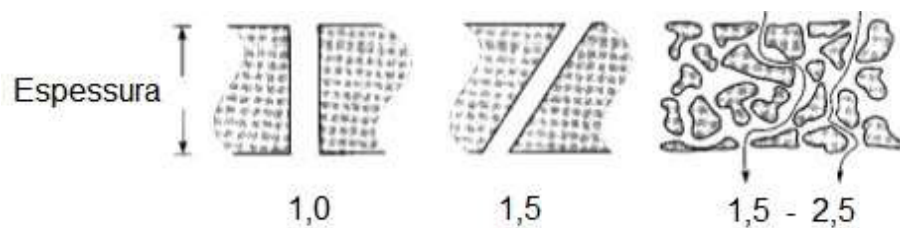


Figura 2.3 – Diagrama esquemático da seção transversal de membranas porosas com diferentes tortuosidades (BARKER, 2004) *Adaptado*.

Segundo Barbosa (1999), quanto menor a secção transversal dos poros interconectados, menor o tamanho de partícula retido e permeabilidade do filtro;

- Diâmetro dos poros: é a propriedade mais importante na caracterização de uma membrana, ilustrada na Figura 2.4. Porém, a maioria das membranas contém um intervalo de tamanho de poros. Assim, o diâmetro do poro é usualmente definido em termos da maior partícula capaz de penetrar na membrana. Este tamanho de poro nominal pode ser de 5 a 10 vezes maior que o diâmetro do menor poro aparente baseado em exame direta microscópica da membrana (BARKER, 2004).

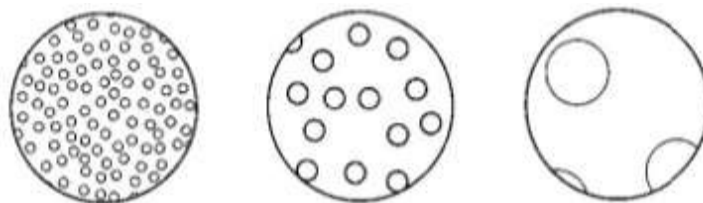


Figura 2.4 – Diagrama esquemático da superfície de membranas com mesma porosidade, mas com tamanho de poros distintos (BARKER, 2004) *Adaptado*.

Em razão do tamanho de diâmetro médio dos poros em uma membrana ser difícil de medir diretamente, deve ser estimado pelo tamanho das moléculas que permeiam a membrana ou por alguma outra técnica indireta (BARKER, 2004).

## ASPECTOS GERAIS DOS PROCESSOS COM MEMBRANAS

Uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT, 2006).

As membranas ganharam um importante espaço na tecnologia química e são utilizadas em diversas aplicações. A propriedade chave que pode ser explorada é a habilidade das membranas em controlar a taxa de permeação de espécies químicas. Em aplicações de separação, o objetivo é permitir que um componente da mistura permeie a membrana livremente, enquanto dificulta a permeação de outros componentes (BARKER, 2004).

Os PSM foram incorporados a processos industriais, devido a algumas vantagens, como (HABERT, 2006):

- Economia de energia: a grande maioria dos PSM, promove a separação sem a ocorrência de mudança de fase. Desta forma, os processos são energeticamente favoráveis (HABERT, 2006);
- Seletividade: em determinadas aplicações, estes processos mostram-se como a única alternativa para separação. Porém, na maioria das vezes, processos combinados, utilizando processos clássicos e PSM, tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa (HABERT, 2006);
- Separação de compostos termolábeis: na maioria das vezes, os PSM são operados à temperatura ambiente, podendo ser utilizados no fracionamento de misturas que envolvam substâncias termossensíveis (HABERT, 2006);
- Simplicidade de operação e escalonamento: são simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento (*scale up*), pois os sistemas empregados são modulares e dados para dimensionamento de uma planta industrial podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos (HABERT, 2006).

Os principais processos de separação por membranas industrialmente desenvolvidos são: microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa. Estes processos são todos bem estabelecidos, e o mercado é servido por um grande número de empresas experientes. A faixa de separação de membranas destes tipos é ilustrada na Figura 2.5 (BARKER, 2004).

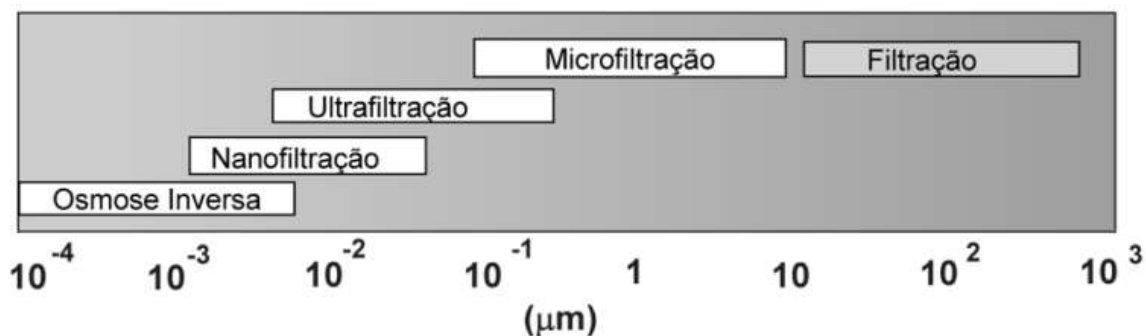


Figura 2.5 – Intervalo de separação de alguns tipos de membranas (HABERT, 2006) Adaptado.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através da membrana, deve haver uma força motriz sobre a mesma. Em processos comerciais, geralmente utiliza-se gradiente de potencial químico e/ou elétrico. Mas como os processos com membranas são na maioria das vezes atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso apenas em termos do gradiente de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz utilizada, o transporte de espécies distintas através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de difusão, como pelo mecanismo de convecção (HABERT, 2006)

No entanto, membranas com poros de menor diâmetro apresentam uma resistência maior à transferência de massa. Portanto, para que possam ser obtidos fluxos permeados economicamente viáveis, é necessário o aumento da pressão operacional, quando se reduz o tamanho dos poros (HABERT, 2006).

Assim, a distinção entre os PSM é função da pressão aplicada durante o processo e o tamanho de partículas a serem separadas (que depende do tamanho médio de poros da membrana). Mas, principalmente a natureza físico-química da membrana que irá controlar quais componentes serão retidos (DELCOLLE, 2010).

O aumento do interesse por membranas de nanofiltração ocorreu na década de 1990. Uma das maiores aplicações foi no amolecimento de águas (PEINEMANN, 2001). As membranas de nanofiltração possuem poros de diâmetros entre 5 a 10 Å,

sendo intermediárias entre membranas de ultrafiltração e osmose inversa. (BARKER, 2004).

### 2.2.1 TIPOS DE MEMBRANAS

Esta seção irá limitar-se à descrição de membranas sintéticas. O termo filtro é utilizado apenas para estruturas que separam suspensões particuladas de grandes dimensões, entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  (BARKER, 2004).

Em relação à morfologia, as membranas são consideradas densas quando o transporte das espécies ocorre por dissolução difusão através do material constituinte da membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte das espécies ocorre por meio de uma fase fluida contínua, a qual preenche os poros da membrana (HABERT, 2006).

A morfologia adequada da membrana dependerá essencialmente de sua aplicação. As características da superfície que está em contato com a solução é que irão definir a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT, 2006).

Para processos que empregam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade de espécies distintas com o material da membrana (natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas (natureza cinética). O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente da força motriz empregada, pois neste caso praticamente não existem poros (HABERT, 2006).

No entanto, a maioria das membranas disponíveis no mercado são porosas e consistem de uma camada superficial densa sobre um estrutura porosa. A preparação das estruturas das membranas com tamanho de poro controlado envolve diversas técnicas de princípios relativamente simples, mas de execução extremamente complicadas (PEINEMANN, 2001).

Segundo Habert (2006), tanto membranas porosas como densas podem ser anisotrópicas ou isotrópicas. Membranas anisotrópicas caracterizam-se por possuir uma pele muito fina (aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ ).

Membranas isotrópicas possuem composição e estrutura uniformes (BARKER, 2004). Membranas anisotrópicas típicas apresentam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A pele possui cerca de 2% da espessura global, isenta de poros ou com poros de pequenos diâmetros (inferiores a 0,05  $\mu\text{m}$ ), sendo a região principal pela seletividade (HABERT, 2006). Esta camada densa deve ser a mais fina quanto for possível (PEINEMANN, 2001). A região abaixo, denominada

suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores, possui como função principal, fornecer resistência mecânica à pele (HABERT, 2006).

A estrutura composta deve possuir a camada de separação livre de defeitos, com estabilidade química, mecânica e térmica suficientes. Em membranas poliméricas, esta camada é colocada sobre um tecido têxtil de *woven* ou *non-woven*. A região do suporte poroso frequentemente apresenta poros com diâmetros da ordem de 20 a 50 nm (PEINEMANN, 2001).

A camada superficial e sua subestrutura podem ser formadas em uma única operação ou separadamente. As propriedades de separação e taxas de permeação da membrana são determinadas exclusivamente pela camada superficial. As vantagens dos altos fluxos fornecidos por membranas anisotrópicas fazem com que quase todos os processos comerciais utilizem tais membranas (BARKER, 2004).

As membranas anisotrópicas utilizadas em larga escala frequentemente consistem de camadas de materiais distintos (BARKER, 2004). Sendo assim, a classificação das membranas deve também distinguir o material que compõe a camada superficial densa e o suporte poroso. Quando estas regiões são compostas pelo mesmo material, a membrana é denominada integral, caso contrário é classificada como composta (HABERT, 2006).

Segundo Delcolle (2010), é essencial que o suporte poroso: possua boa resistência mecânica e química, forneça superfície conveniente para a deposição de outra camada e possua resistência hidráulica desprezível.

A superfície do suporte precisa ser preparada para a deposição da membrana. Em caso de irregularidade da superfície, é necessária a adição de uma camada intermediária (DELCOLLE, 2010).

A Figura 2.6 resume a classificação dos tipos de membranas descritos.



Figura 2.6 – Classificação das membranas quanto à morfologia.

As membranas podem ainda ser classificadas de acordo com o tamanho de

seus poros. De uma forma mais geral, as membranas porosas apresentam tamanho de poros na faixa de 0,005 a 1  $\mu\text{m}$ , nas membranas microporosas a faixa é de 0,001 a 0,005  $\mu\text{m}$  e nas não porosas, os poros são menores que 0,001  $\mu\text{m}$  (SOARES, 1998).

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEMBRANAS

A grande maioria das membranas utilizadas comercialmente são baseadas em polímeros. Entretanto, em anos recentes, o interesse por membranas formadas por materiais menos convencionais aumentou. Membranas cerâmicas, uma classe especial de membranas microporosas, estão sendo utilizadas em aplicações de ultrafiltração e microfiltração, em que resistência ao solvente e estabilidade térmica são requeridas (BARKER, 2004).

Segundo Habert (2006), as membranas inorgânicas apresentam uma vida útil elevada e maior facilidade de limpeza, no entanto seu custo de fabricação é mais elevado.

## MEMBRANAS CONDUTORAS DE ÍONS

O conceito geral destas membranas é utilizar cerâmicas que conduzem íons de oxigênio a altas temperaturas. Materiais que podem conduzir tanto íons de oxigênio e elétrons são chamados matrizes de condução mista. A passagem de íons de oxigênio e elétrons está relacionada ao defeito de estrutura destes materiais (PEINEMANN, 2001).

Geralmente são confeccionados tubos de cerâmica, revestidos com filmes de 5 a 10  $\mu\text{m}$  de espessura de materiais condutores de íons. Estas membranas são capazes de suportar diversos ciclos térmicos (PEINEMANN, 2001).

## MEMBRANAS CERÂMICAS

Segundo Barker (2004), diversas empresas desenvolveram membranas cerâmicas para ultrafiltração e microfiltração. Estas membranas microporosas são feitas a partir de óxidos de alumínio, titânio ou silício.

A principal vantagem das membranas cerâmicas é serem quimicamente inertes e estáveis a altas temperaturas, condições sob as quais, as membranas poliméricas falham. Esta estabilidade faz com que estes materiais sejam particularmente adequados para aplicações alimentícias, biotecnologia e

farmacêutica, em que as membranas requerem por diversas vezes, esterilização por vapor e limpeza com soluções agressivas. Estas membranas são geralmente obtidas por sinterização. Outras técnicas, como o método sol-gel, são usadas para produzir membranas com poros de 10 a 100 Å. Membranas fabricadas por sol-gel são assunto de considerável interesse em pesquisas para aplicações de separações gasosas (BARKER, 2004).

Membranas inorgânicas são geralmente fabricadas em forma de tubos, podendo a camada de separação estar tanto no exterior como no interior do tubo. Possuem alta resistência em temperaturas elevadas, acima de 250 °C, e sob solventes orgânicos neutros, especialmente apróticos. A camada inorgânica é menos sensível sob rápidas mudanças de concentração e temperatura do que as membranas poliméricas (PEINEMANN, 2001).

O custo de fabricação de membranas inorgânicas é mais elevado. Isto é devido ao alto custo da subestrutura, um tubo de cerâmica ou aço inoxidável, e devido aos procedimentos de revestimento das multicamadas, requerendo tratamentos térmicos a altas temperaturas. Pelo menos parte destes custos é contrabalanceado pelo alto fluxo das membranas inorgânicas, comparado às poliméricas, especialmente a altas temperaturas (PEINEMANN, 2001).

## MEMBRANAS LÍQUIDAS

As membranas líquidas são as categorias de membranas finais. A barreira seletiva nestas membranas é uma fase líquida, usualmente contendo um carreador dissolvido, que reage seletivamente com permeantes específicos para aprimorar a taxa de transporte através da membrana. Membranas líquidas são utilizadas quase exclusivamente em processos de transporte em carreamentos facilitados (BARKER, 2004).

### 2.2.2 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO

Para o desenvolvimento dos PSM, os aspectos principais são: o material que forma a membrana, sendo determinante para a afinidade espécies/membrana, já que é o principal fator envolvido na separação e conseqüentemente na seleção das condições operacionais; as condições de preparo, determinando a morfologia da membrana, sendo fundamental para a otimização de propriedades de transporte (HABERT, 2006).

A Tabela 2.3 apresenta as principais técnicas empregadas para o preparo de membranas, o intervalo de tamanho de poros obtidos e a aplicação principal das membranas resultantes (HABERT, 2006).

Tabela 2.3 – Principais técnicas para fabricação de membranas (HABERT, 2006).

Técnica	Tamanho de Poros	Aplicação
Sinterização	0,1 – 50 $\mu\text{m}$	Meios agressivos.
Estiramento	0,1 – 1 $\mu\text{m}$	Meios agressivos.
Irradiação	0,02 – 10 $\mu\text{m}$	Técnicas analíticas.
Precipitação	10 nm – 5 $\mu\text{m}$	Diálise, microfiltração, ultrafiltração.

Uma forma simples para o preparo de membranas sintéticas é prensar e sinterizar partículas de cerâmica, metal ou polímero. No entanto, estas membranas apresentarão poros de grandes dimensões, com ampla distribuição de tamanhos, conforme mostra a Tabela 2.3, e baixa porosidade (HABERT, 2006).

De acordo com Habert (2006), para controlar a estrutura das membranas, dá-se ênfase principalmente às condições de preparo para obter as propriedades adequadas.

As membranas podem ser fabricadas em diversas geometrias e arranjadas sob distintas configurações, em função do processo de separação em que serão empregadas. Os principais fatores a considerar na seleção da melhor geometria são as variáveis operacionais e as características da solução a ser separada (HABERT, 2006).

As membranas sintéticas disponíveis no mercado são confeccionadas a partir de duas classes distintas de materiais: materiais orgânicos, representados principalmente por polímeros e; materiais inorgânicos, como cerâmicos e metais (HABERT, 2006).

Os cerâmicos são uma classe tradicional de materiais inorgânicos e que foi revigorada em meados da década de 1990, devido a avanços em métodos de fabricação, representando uma opção que permite aumentar os limites de operação térmico e em meios químicos mais agressivos. Diferentemente dos materiais poliméricos, estima-se que os materiais cerâmicos tenham pouca participação no processo de transporte das moléculas permeantes. No entanto, sua maior importância está no fato de permitir a fabricação de estruturas bem variadas com



bom controle de distribuição de tamanho de poros, elevadas resistências térmica e química, e baixa plasticidade. Deve ser mencionado que diversos tipos de vidros e grafite são também utilizados na fabricação de membranas microporosas (HABERT, 2006).

Para a síntese de membranas cerâmicas densas simétricas, as técnicas mais utilizadas são: evaporação do solvente, extrusão e laminação. Já para a síntese de membranas densas assimétricas, geralmente utiliza-se as técnicas de recobrimento por deposição de filme denso sobre suporte microporoso (DELCOLLE, 2010).

Segundo Peinemann (2001), no caso de membranas compostas, com o objetivo de fixar os materiais na superfície da membrana, elas devem formar ligações cruzadas e/ou devem ser quimicamente ligadas ao suporte.

A deposição do filme pode ser realizada por meio de diversas técnicas, como: imersão em solução diluída (*dip coating*), polimerização interfacial e polimerização *in situ*. Sendo assim, as opções de preparo de membranas são variadas, possibilitando a utilização de combinações de materiais distintos para a pele e o suporte, sendo possível também otimizar as propriedades separadamente. No entanto, o suporte deve apresentar superfície isenta de protuberâncias para que a formação de defeitos seja minimizada (HABERT, 2006).

A escolha do polímero ideal para a confecção do filme é: resistente, amorfo, não deve ser fraturável termoplasticamente, com temperatura de transição vítrea superior a 50 °C da temperatura estimada de operação. Um alto peso molecular também é importante. Se o polímero é cristalino, a membrana resultante pode ser muito frágil. O polímero deve ser solúvel em um solvente miscível em água. Polímeros que possuem estas especificações incluem: acetato de celulose, polisulfona, poli (fluoreto de vinilidina), polieterimida e poliamidas aromáticas (BARKER, 2004).

A taxa de transporte de espécies através de uma membrana é inversamente proporcional à espessura da membrana. Altas taxas de transporte são desejáveis em processos de separação por razões econômicas; portanto a membrana deve ser tão fina quanto possível. A tecnologia empregada na fabricação de filmes é que limitará a espessura obtida, assim como a quantidade de defeitos (BARKER, 2004).

## MEMBRANAS FORMADAS DINAMICAMENTE

Membranas formadas dinamicamente foram pesquisadas por muitos anos

para osmose inversa devido a seus altos fluxos de água e relativamente boa rejeição de sais. Entretanto, estas membranas provaram ser instáveis e difíceis de serem reproduzidas confiavelmente. Por estas razões, ao mesmo tempo, caíram em desuso. Um pequeno nicho de aplicação permanece em ultrafiltração e nanofiltração a elevadas temperaturas (BARKER, 2004).

No procedimento geral de fabricação, é formada uma camada inorgânica ou de polímeros coloidais na superfície de um suporte microporoso por meio da filtragem de uma solução contendo colóides suspensos através do substrato. A camada coloidal fina na superfície do suporte atua como uma membrana semipermeável. Para o suporte, cerâmicas microporosas ou tubos de carbonos porosos tem sido os materiais mais comumente utilizados. Materiais coloidais típicos utilizados para confeccionar a camada seletiva da membrana são: éter polivinil metil, copolímeros de ácidos acrílicos ou óxidos metálicos hidratados, como o óxido de zircônio (BARKER, 2004).

## SINTERIZAÇÃO E REVESTIMENTO

Neste processo, um tubo de suporte cerâmico poroso é produzido através do derramamento de uma dispersão de um material cerâmico de granulação fina e um ligante, no interior de um molde e sinterizado a altas temperaturas. Os poros entre as partículas que compõem este suporte são largos. Uma superfície do tubo é então revestida com uma suspensão de partículas mais finas de um polímero celulósico ou álcool polivinílico, que atua como ligante e aumentador de viscosidade, com o objetivo de manter as partículas em suspensão. Quando a mistura é seca e sinterizada a altas temperaturas, uma superfície microporosa fina permanece. Usualmente diversas camadas de revestimento são aplicadas em série, cada qual formada por uma suspensão de partículas progressivamente mais finas, gerando uma estrutura anisotrópica (BARKER, 2004).

De acordo com Barker (2004), a camada formada deve ser seca cuidadosamente para evitar o trincamento do revestimento. No estágio final, o filme é sinterizado à temperatura em torno de 500 a 800 °C.

Geralmente estas membranas são confeccionadas na forma de tubos ou blocos perfurados (BARKER, 2004).

Segundo Barker (2004), com esta técnica de fabricação é possível confeccionar membranas com diâmetro de poros extremamente pequenos, na faixa

de 100 a 200 Å .

## TÉCNICA SOL-GEL

Segundo Barker (2004), geralmente o substrato a ser revestido por sol-gel é um tubo de cerâmica microporosa formado pela técnica de sinterização. A solução que reveste o suporte é um hidróxido inorgânico coloidal ou um gel polimérico.

Possibilita a obtenção de materiais com tamanhos controlados de poros e estruturas porosas tridimensionais altamente ordenadas. Inicialmente, as vacâncias intersticiais de arranjos esféricos monodispersos são preenchidas com precursores, geralmente monômeros. No passo seguinte, os precursores condensam e solidificam ao redor das esferas. Finalmente, as esferas são removidas por calcinação ou extração de solvente (GULIANTS, 2004).

De acordo com Guliants (2004), a estrutura porosa final após a remoção das esferas é ordenada porosa interconectada.

Dependendo do material inicial e do procedimento de revestimento, uma grande variedade de membranas pode ser produzida por esta técnica. O problema de trincamento dos filmes na secagem e na sinterização pode ser aliviado por adições de pequenas quantidades de um ligante polimérico para revestir a solução. O processo de revestimento pode também ser repetido diversas vezes para originar um filme livre de defeitos. Com as devidas precauções, membranas com tamanho de poros de 10 a 100 Å podem ser confeccionadas por este método (BARKER, 2004).

## REPARAÇÃO DE DEFEITOS NA MEMBRANA

Segundo Barker (2004), independente da camada seletiva ser densa ou porosa, é fundamental que seja isenta de defeitos.

Em membranas de boa qualidade, espessuras da camada seletiva podem ser tão finas quanto 500 a 1000 Å, mas em tais camadas, a formação de defeitos torna-se um problema. Os defeitos causados por bolhas de gases, partículas de poeira e imperfeições de fabricação do suporte, podem ser difíceis de eliminar. Tais defeitos podem não afetar significativamente o desempenho de membranas anisotrópicas utilizadas em processos de separação líquida, mas pode ser desastroso em aplicações de separações gasosas (BARKER, 2004). Browall solucionou este problema ao revestir membranas compostas com uma segunda

camada fina de um polímero altamente permeável para selar os defeitos, conforme mostra a Figura 2.7 (BROWALL apud BARKER, 2004).

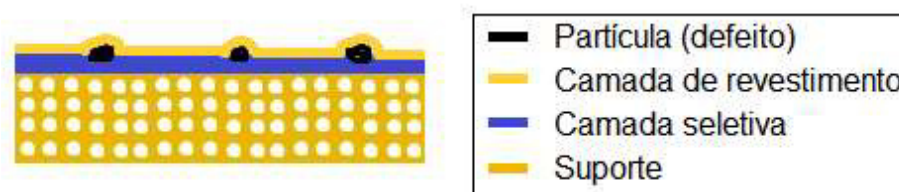


Figura 2.7 – Técnica de Browall para selar defeitos na superfície da membrana.

Later Henis e Tripodi mostraram que defeitos em membranas anisotrópicas de Loeb-Sourirajan podem ser corrigidos de maneira similar, ao revestir a membrana com uma camada fina de um material relativamente permeável como a borracha de silicone. Um revestimento suficientemente fino não altera as propriedades da camada seletiva subjacente mas liga os defeitos, por meio dos quais a convecção simples de fluxos gasosos pode ocorrer (LATER apud BARKER, 2004).

A borracha de silicone é diversas vezes mais permeável que a camada seletiva, sendo assim, não atua como uma barreira, mas apenas liga defeitos, o que reduz o fluxo de gases não difusivos. Entretanto, devido à área de defeitos da membrana ser muito pequena, o fluxo gasoso total através destes defeitos ligados pode ser desprezado. Quando esta técnica de revestimento é utilizada, a camada de polisulfona da membrana de Loeb-Sourirajan já não precisa mais ser completamente livre de defeitos; portanto, a membrana pode ser feita com uma pele tão fina quanto possível. O aumento no fluxo obtido pelo decréscimo da espessura da camada seletiva mais do que compensa a ligeira redução do fluxo devido à camada selante de borracha de silicone (BARKER, 2004).

### 2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS SINTÉTICAS

Normalmente são utilizados dois parâmetros para caracterizar as membranas: um de natureza morfológica e outro relativo à sua propriedade de transporte. No primeiro caso, para membranas porosas, geralmente utiliza-se distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. Já no segundo caso, independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, assim como sua capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros para caracterizar o processo (HABERT, 2006).

Segundo Habert (2006), o entendimento sobre a morfologia e sua relação com propriedades de transporte é essencial para melhor compreender os fenômenos envolvidos nos processos de separação.

Habert (2006) afirma que independente da técnica utilizada na confecção das membranas, é sempre importante a sua caracterização. Assim, será possível determinar quais aplicações serão adequadas para o material em questão.

Qualquer que seja a técnica utilizada para a caracterização, uma grande dificuldade apresentada é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. Os poros, em geral, são irregulares. Entretanto, algumas hipóteses são realizadas para que possam ser utilizados modelos conhecidos. Na Figura 2.8 é apresentado um diagrama comparando a morfologia real e a simplificação da geometria dos poros por meio de modelos (HABERT, 2006).

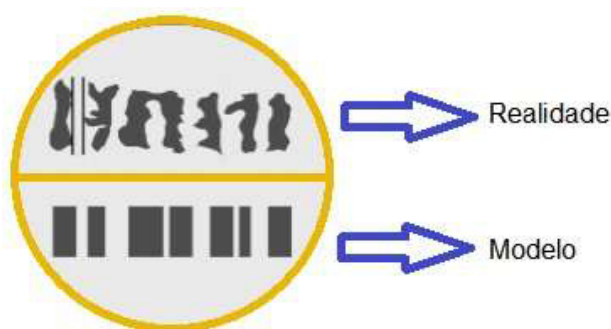


Figura 2.8 – Comparação entre a morfologia “real” e a idealizada dos poros de uma membrana (HABERT, 2006) *Adaptado*.

Porém, independente da forma dos poros, é essencial que sejam passantes, pois somente este tipo de poros contribui para o fluxo permeado. Mas, algumas técnicas de caracterização, indicam a presença de poros abertos e fechados, sem nenhuma distinção (HABERT, 2006).

Essencialmente, são adotadas duas abordagens: a observação direta da membrana e a determinação, por métodos indiretos de fatores relacionados ao tamanho e distribuição de poros. A observação direta da morfologia da membrana é geralmente realizada por microscopia eletrônica. Este método é bastante útil para analisar a morfologia real da membrana, sendo possível ainda, detectar defeitos. No entanto, a microscopia pode apenas auxiliar em análises qualitativas sobre o efeito de variáveis de processamento da membrana (HABERT, 2006).

Quando são utilizados métodos indiretos, parâmetros como dimensão média

e distribuição de tamanho dos poros, não irão possuir significado geométrico verdadeiro. Pois, estes parâmetros são calculados considerando poros cilíndricos paralelos hipotéticos. Outro aspecto a ser ressaltado é a existência de anisotropia. Neste caso, parâmetros relacionados à morfologia devem ser determinados em relação à camada superficial da membrana, que representa a principal resistência ao transporte (HABERT, 2006).

O desempenho das membranas é caracterizado em geral pelo fluxo e seletividade. Como o fluxo depende da composição da alimentação para membranas hidrofílicas, então a concentração de água na alimentação deve ser também indicada. Para a comparação de membranas distintas é também muito utilizado o fluxo de água pura (PEINEMANN, 2001).

Entretanto tem se tornado bastante comum estimar os valores numéricos da seletividade. Assim, a composição do permeado é plotada em um diagrama sobre o conteúdo de água na alimentação, conforme a Figura 2.9, similar ao diagrama de McCabe-Thiele em destilação. Usa-se tal diagrama para comparar diferentes tipos de membranas (PEINEMANN, 2001).

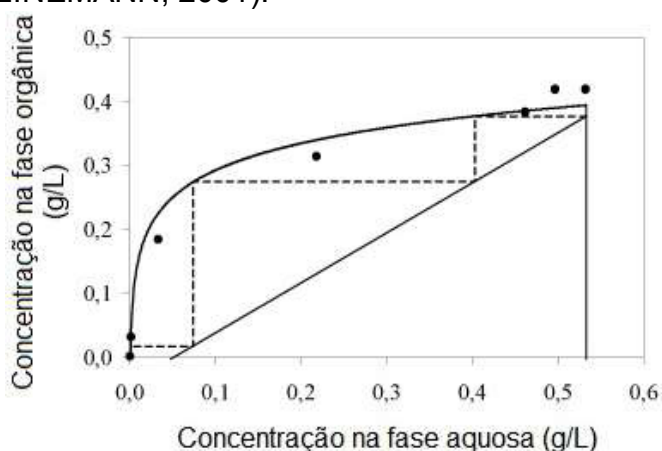


Figura 2.9 – Diagrama de McCabe-Thiele utilizado para a comparação do desempenho de membranas [1].

#### 2.2.4 MECANISMOS DE PERMEAÇÃO

A predominância de um mecanismo de permeação através da membrana ocorre em função das dimensões médias dos poros. Atualmente são dois os mecanismos mais conhecidos: difusional e fluxo através dos poros (BARKER, 2004).

A diferença entre os dois mecanismos encontra-se no tamanho relativo e permeabilidade dos poros. Para membranas em que o transporte é melhor descrito pelo modelo difusional, os elementos de volume livre (poros) na membrana são

minúsculos espaços entre grãos ou cadeias poliméricas, gerados por movimentos térmicos do material. Estes elementos de volume aparecem e desaparecem no intervalo de tempo conforme os permeantes atravessam a membrana. Para membranas em que o transporte é melhor descrito pelo modelo fluxo através dos poros, o volume livre dos elementos (poros) é relativamente largo e fixo, não flutua em posição ou volume durante o movimento do permeante, conectado uns aos outros. A transição entre poros transientes e permeantes é na faixa de 5 a 10 Å de diâmetro (BARKER, 2004).

### MODELO DIFUSIONAL

De acordo com este modelo, o soluto permeia a membrana por dissolução no material da membrana e difunde por um gradiente de concentração. A separação ocorre devido à diferença de solubilidade e mobilidade de solutos distintos na membrana. A esquematização deste modelo é apresentada na Figura 2.10 (BARKER, 2004).

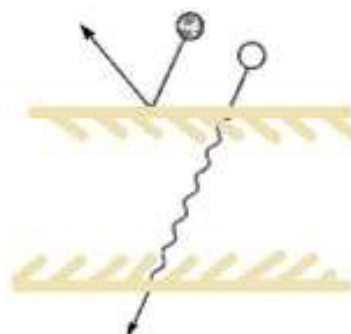


Figura 2.10 – Modelo difusional, ilustrando a permeação de partículas na membrana (BARKER, 2004) *Adaptado*.

A difusão é a base deste modelo, processo pelo qual a matéria é transportada de uma região à outra do sistema por um gradiente de concentração. As moléculas individuais no meio da membrana estão em constantes movimentos aleatórios moleculares, mas em um meio anisotrópico, as moléculas individuais não tem preferência de direção de movimento. Se o gradiente de concentração de moléculas permeáveis é formado em um meio, estatísticas simples mostram que um transporte em rede de matéria irá ocorrer da região de alta concentração para a de baixa. Este conceito foi reconhecido por Fick, teoricamente e experimentalmente em 1855 (BARKER, 2004).

Segundo Barker (2004), a difusão é um processo inerentemente devagar. Na prática, processos de separação controlados por difusão são obtidos ao produzir membranas muito finas e criando largos gradientes de concentração no material.

A pressão, temperatura e composição dos fluidos, não importando o lado da membrana, determinam a concentração das espécies difusivas em sua superfície em equilíbrio com o fluido (BARKER, 2004).

O ponto inicial da descrição matemática da difusão em membranas é baseada em termodinâmica, em que as forças motrizes de pressão, temperatura, concentração e potencial elétrico são interrelacionadas. Geralmente, forças motrizes que produzem o movimento de permeantes são baseadas no gradiente de seu potencial químico (BARKER, 2004).

Forças de arraste, como os gradientes de concentração, pressão, temperatura e potencial elétrico podem ser expressos como gradientes de potencial químico. Isto porque muitos processos envolvem mais do que uma força de arraste (BARKER, 2004).

Diversas considerações devem ser feitas para definir qualquer modelo de permeação. Usualmente, a primeira consideração está relacionada ao transporte através das membranas, em que os fluidos em ambos os lados, estão em equilíbrio com o material da membrana na interface. Esta consideração quer dizer que o gradiente no potencial químico de um lado a outro da membrana é contínuo. Implicitamente nesta consideração, as taxas de absorção e desorção na interface são muito maiores que a taxa de difusão através da membrana. Mas esta consideração pode falhar em processos envolvendo reações químicas (BARKER, 2004).

A segunda consideração preocupa-se com o gradiente de pressão e concentração na membrana. O modelo difusional assume que quando pressão é aplicada através de uma membrana densa, a pressão ao longo deste material é constante. Isto considera, conseqüentemente, que este modelo assume que a pressão na membrana é uniforme e que o gradiente de potencial químico através deste material pode ser expresso apenas como um gradiente de concentração (BARKER, 2004).

Embora os fluidos em ambos os lados da membrana possam estar a diferentes pressões e concentrações, em uma membrana difusional perfeita, não há um gradiente de pressão – apenas um gradiente de concentração (BARKER, 2004).



Segundo Barker (2004), a concentração na membrana no lado do permeado se aproxima de zero e o fluxo através da membrana atinge um valor limite conforme a pressão da alimentação é aumentada.

O fluxo do solvente tende para um valor limite a elevadas pressões. Este valor é atingido quando a concentração do solvente sorvido no lado do permeado da membrana atinge zero, o valor limite (BARKER, 2004).

Os resultados de Tanaka et al. mostraram que um material com o maior coeficiente de difusão para o metano também possui o mais alto coeficiente de difusão para o nitrogênio, dióxido de carbono e hidrogênio. A tendência para os coeficientes de solubilidade é similar (TANAKA apud BARKER, 2004). Como regra geral, mudanças na composição e estrutura dos materiais que alteram os coeficientes de difusão ou coeficientes de sorção de um gás, alteram as propriedades de outros gases da mesma forma (BARKER, 2004).

Este modelo é adequado para estruturas densas, onde as moléculas que atravessam a membrana, realizam a travessia por difusão após absorção e mistura homogênea (dissolução) com o material da membrana. Neste caso, do ponto de vista físico-químico o sistema espécies/membrana forma uma fase única (HABERT 2006).

O modelo de difusional foi menos sucedido ao tentar prover uma ligação entre a natureza do material da membrana e as propriedades de permeação. Esta ligação requer uma habilidade em calcular os coeficientes de difusão e sorção das membranas. Estes cálculos necessitam de conhecimento do nível de interação molecular de espécies permeantes e suas sorções no material da membrana. A melhor alternativa para o cálculo dos coeficientes de sorção e difusão dos permeantes está na simulação computacional de condições das dinâmicas moleculares (BARKER, 2004).

## MODELO DE FLUXO ATRAVÉS DOS POROS

O desenvolvimento desta teoria foi um dos sucessos da ciência de membranas. Infelizmente não há uma teoria unificada equivalente para descrever o transporte em membranas microporosas, devido à natureza extremamente heterogênea deste tipo. Apesar das membranas microporosas apresentarem desempenho próximo para a mesma separação, sua estrutura porosa e seu mecanismo de separação diferem significativamente (BARKER, 2004).

O fluxo convectivo guiado por pressão é a base deste modelo, sendo comumente utilizado para descrever fluxos em um meio capilar ou poroso. A equação básica que fornece suporte a este tipo de transporte é a Lei de Darcy (BARKER, 2004).

Neste modelo os permeantes são transportados por fluxos convectivos guiados por pressões através de poros minúsculos. A separação ocorre porque um destes permeantes é excluído por alguns dos poros na membrana através do qual outros permeantes movem, conforme ilustra o diagrama da Figura 2.11 (BARKER, 2004).

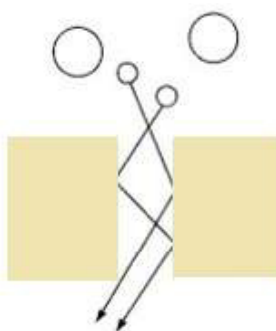


Figura 2.11 – Modelo de fluxo através dos poros, ilustrando a permeação de espécies através da membrana (BARKER, 2004) *Adaptado*.

Este modelo é adequado para membranas porosas, já que os sistemas são no mínimo bifásicos desde a sua origem, onde moléculas e partículas, em geral, interagem pouco com o material, trafegando por meio dos poros, por convecção e/ou difusão, dependendo da estrutura e dimensões dos poros (HABERT, 2006).

#### A TRANSIÇÃO ENTRE OS DOIS MODELOS

As simulações de dinâmica moleculares mostram a transição do mecanismo de transporte difusional para o modelo de fluxo através dos poros. Conforme as microcavidades se tornam largas, o mecanismo de transporte altera de difusional para o mecanismo de fluxo através dos poros. Os poros permeantes formam-se quando as microcavidades são maiores que aproximadamente 10 Å de diâmetro (BARKER, 2004).

Sendo assim, possivelmente a transição ocorre no campo da nanofiltração, com membranas possuindo boas rejeições para íons divalentes e muitos solutos orgânicos, e rejeitando íons monovalentes na faixa de 20 a 70 % (BARKER, 2004).

A teoria da permeação através de membranas microporosas em ultrafiltração e microfiltração é muito menos desenvolvida. A permeação através dessas membranas é afetada por uma variedade de efeitos difíceis de computar e é também mais uma função da estrutura da membrana e composição. Isso porque membranas industrializadas úteis possuem poros tortuosos não uniformes e são frequentemente anisotrópicas (BARKER, 2004).

### 2.2.5 APLICAÇÕES

Os PSM tem sido empregados nos mais diversos setores de atividade da indústria química, na área médica, na biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica, e também no tratamento de águas industriais e municipais. As principais aplicações estão resumidas no Quadro 2.4 (HABERT, 2006).

Quadro 2.4 – Principais aplicações dos PSM (HABERT, 2006).

Área	Aplicações
Tratamento de águas	Dessalinização de águas; eliminação de orgânicos; tratamento de esgotos; desmineralização de águas para caldeiras; água ultrapura para a indústria eletrônica.
Tratamento de despejos industriais	Separação água/óleo; indústria têxtil; indústria de papel e celulose.

Membranas de nanofiltração formadas por fosfazeno em suportes cerâmicos foram utilizadas com sucesso na separação de corantes orgânicos do isopropanol. O Departamento de Energia dos Estados Unidos, através de seu Escritório de Tecnologia Industrial, apoiou um grande espectro de pesquisa de membranas de polifosfazeno nas indústrias química e petroquímica. Um tópico de interesse, por exemplo, é a separação de hidrocarbonetos em água através da pervaporação (PEINEMANN, 2001).

## 2.3 ESTADO DA ARTE

### MEMBRANAS MESOPOROSAS

De acordo com a IUPAC, filmes macroporosos e mesoporosos ou membranas, referem-se a materiais com diâmetro de poros na faixa de 2-50 nm e maiores que 50 nm, respectivamente. Os poros destes filmes ou membranas estão

arranjados de forma ordenada (GULIANTS, 2004).

Os altos valores de área específica de superfície e a disposição precisa dos tamanhos dos poros estão entre as principais propriedades desejadas que fizeram com que estes materiais tivessem grande atenção por parte dos pesquisadores (GULIANTS, 2004).

O potencial tecnológico de materiais mesoporosos para separações químicas e catálise heterogênea foram reconhecidos à época do descobrimento destes materiais. Uma característica importante de materiais mesoporosos é a sua habilidade em formar filmes finos (da ordem de décimos de nanômetros a micrômetros de espessura) (GULIANTS, 2004).

Segundo Guliants (2004), materiais ordenados macroporosos são modelados por arranjos de esferas coloidais e outras formas receberam também atenção por parte da comunidade científica.

Materiais ordenados macroporosos podem ser produzidos pelo preenchimento dos espaços vazios com arranjos esféricos coloidais de nanopartículas. Este método oferece uma grande vantagem ao incorporar nanopartículas específicas de fases cristalinas desejáveis na estrutura interna do material. Outra grande vantagem deste método é um menor encolhimento e trincamento do arranjo tridimensional desenvolvido durante a remoção da matriz (GULIANTS, 2004). Subramania et. al. utilizaram esferas monodispersas para modelar dispersões coloidais de sílica e titânia que conduziram a estruturas tridimensionais com poros na faixa de 320 a 525 nm (SUBRAMANIA apud GULIANTS, 2004).

De acordo com trabalho de Guliants (2004),  $\text{TiO}_2$  macroporoso foi preparado utilizando *spray* de pirólise por deposição de titanil acetilacetato em esferas de sílica.

A habilidade em controlar a espessura da parede, tamanho de poro, composição de elementos e de fase, torna a modelagem por arranjos coloidais esféricos uma rota versátil, atrativa e flexível, para a síntese de materiais macroporosos altamente ordenados com estruturas finamente arranjadas. A espessura da parede de estruturas macroporosas pode ser controlada por taxas de hidrólise/condensação de precursores inorgânicos, pelo empacotamento de esferas de  $\text{TiO}_2$  e pela formação de estruturas em camadas na superfície das esferas. O tamanho dos poros pode facilmente ser manipulado na faixa do tamanho das

esferas, que tipicamente possuem de 100 nm a 50  $\mu$ m de diâmetro. Mesmo pequenas esferas (20 nm) podem ser preparadas e utilizadas para formar materiais com pequenos poros (GULIANTS, 2004).

Subramania et al. descreveram uma rota de fabricação cerâmica para formação de filmes finos de cristais fotônicos de  $\text{TiO}_2$ . A ordenação de esferas e a formação da rede de titânia foram executados simultaneamente. A suspensão coloidal foi espalhada em um vidro ou em suportes de silício e sob secagem lenta, produziu-se um filme fino de esferas ordenadas incorporadas na matriz de  $\text{TiO}_2$ , seguida por remoção através de tratamento térmico (SUBRAMANIA apud GULIANTS, 2004).

A síntese de filmes macroporosos de  $\text{TiO}_2$  pela técnica modificada de sol-gel usando esferas de sílica foi também reportada por Turner et al. Um filme típico com espessura de aproximadamente 3  $\mu$ m foi obtido. Os poros com aproximadamente 300 nm estavam altamente ordenados, e os filmes possuíam excelentes propriedades de difração ótica (TURNER apud GULIANTS, 2004).

Akin et al. publicaram a síntese de filmes de  $\text{TiO}_2$  macroporosos, apresentando diâmetro de poros de 0,5; 16 e 50  $\mu$ m. Os filmes com espessura de aproximadamente 1 mm foram formados a partir de misturas coloidais de esferas de latex de tamanho submicrométrico, que foram intercaladas por um pó ultrafino de  $\text{TiO}_2$  com tamanho médio de 50 nm. As medidas óticas do material indicaram que o filme exibia um comportamento típico de material fotônico com *bandgap*, comprovando a ordenação cristalina na amostra (AKIN apud GULIANTS, 2004).

Desde que os filmes macroporosos sintetizados utilizando modelos de esferas coloidais possuam tamanhos de poros largos (submicrométricos a micrométricos), a resistência à transferência de massa é muito menor que para membranas mesoporosas. Entretanto, filmes macroporosos mais espessos podem oferecer altas taxas de transporte para gases ou líquidos, podendo ser empregados nas mais diversas aplicações práticas, sem a necessidade de um suporte (GULIANTS, 2004).

A separação de metais pesados por materiais funcionais mesoporosos é de grande interesse para aplicação ambiental. Furuya et al. utilizaram sílica-Ti mesoporosa para oxidar ciclohexeno por t-BuOOH na presença de benzeno e ciclohexano para ciclohexeno com 99% de seletividade e 98% de conversão (FURUYA apud GULIANTS, 2004).

Ikeue et al. confeccionaram filmes porosos de sílica contendo Ti exibindo alta

atividade fotocatalítica na reação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}$  para produzir  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$  (IKEUE apud GULIANTS, 2004). Yusuf et al. demonstraram aplicações catalíticas de filmes de titânia mesoporosos. A alta área de superfície apresentada por estes filmes mesoporosos é responsável por seu melhor desempenho catalítico. Devido à distribuição fina dos tamanhos de poros e estruturas, a flexibilização da composição da matriz, altas áreas de superfície e melhorias na acessibilidade aos sítios de superfícies ativas, faz com que os materiais ordenados mesoporosos sejam altamente promissores não apenas em sistemas de membranas catalíticas (YUSUF apud GULIANTS, 2004).

Materiais ordenados mesoporosos são hospedeiros adequados para a incorporação de nanopartículas com propriedades dependentes de tamanho para aplicações em adsorção, detecção e catálise (GULIANTS, 2004).

Estruturas ordenadas macroporosas com poros de tamanho de poucos nanômetros são altamente atrativas para novas aplicações em cromatografia, catálise, separações e fotônica. Filmes macroporosos de  $\text{TiO}_2$  difratam a luz visível e podem também ser utilizados em fotocatalise e fotônica. Além disso, filmes macroporosos de  $\text{TiO}_2$  em superfícies de Ti podem encontrar aplicações em implante de tecidos ósseos (GULIANTS, 2004).

Além disso, a facilidade de funcionalização das superfícies internas dos poros nestes filmes e a deposição de nanopartículas nos poros, oferecem numerosas possibilidades para o projeto de materiais óticos, magnéticos e eletricamente ativos (GULIANTS, 2004).

## MEMBRANAS COMPOSTAS

O conceito de membranas compostas de Nafion® com óxido metálico foi sugerido inicialmente por Watanabe et al. (1996) e está baseado no desenvolvimento de membranas compostas auto-umidificantes (WATANABE, 1996 apud GIL, 2008). Estas membranas são fabricadas com nanopartículas de óxidos metálicos finamente distribuídos em uma membrana delgada de Nafion® (aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ ). As membranas fabricadas com base neste conceito, não necessitam de umidificação externa e podem remover a permeação de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . As partículas dispersas podem catalisar a oxidação e a redução de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , respectivamente e a água desta reação pode ser utilizada diretamente para umidificar a membrana (GIL, 2008).

No caso de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  (3% em peso comparado com o Nafion® seco) sob condições de elevada temperatura, os resultados foram mais interessantes como menciona Savadogo (2004) (SAVADOGO, 2004 apud GIL, 2008).

Saca et al. (2005) apresentaram resultados para uma célula de combustível operando com hidrogênio, utilizando uma membrana de Nafion® - dióxido de titânio, sendo o óxido preparado por sol-gel. A membrana apresentou melhor desempenho e uma maior capacidade de retenção de água que a comercial Nafion® e inclusive foi capaz de operar em temperaturas de até  $130^\circ\text{C}$ , na qual a membrana comercial já perde sua capacidade de transporte de íons (SACA, 2005 apud GIL, 2008). Baglio et al. (2005b) apresentaram uma membrana similar para operação com metanol, com partícula cerâmica variando entre 12 e 39 nm. Encontraram um bom desempenho da célula, ressaltando que as condições de pré-tratamento de  $\text{TiO}_2$  modificaram a capacidade deste (BAGLIO, 2005 apud GIL, 2008).

Liu et al. (2006) testaram uma membrana composta de Nafion® coberta com dióxido de titânio operando com metanol. A condutividade iônica da membrana diminuiu ao aumentar a quantidade de cerâmica depositada, porém houve uma diminuição da permeação. Efeito este mais apreciável a altas temperaturas. A combinação de ambos os fatores, um favorável e outro desfavorável ao desempenho da célula acarretou a existência de uma quantidade ótima de cerâmica cobrindo a membrana (LIU, 2006 apud GIL, 2008).

## A UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM NANOESCALA

Diversos materiais unidimensionais inorgânicos na forma de nanotubos, nanofios e nanofibras, foram extensivamente fabricados. Pesquisas recentes, focaram na síntese de materiais bidimensionais, como filmes, placas e membranas, utilizando materiais unidimensionais. Esses materiais bidimensionais geralmente estão na forma de nanomalhas, assim estes materiais são propensos a interagir entre si. A estrutura em malha é conjugada por materiais unidimensionais, e pode ser mais eficiente para filtração, pois provê aumento na seletividade e fluxo devido à elevada porosidade superficial e densidade de poros. Dos materiais utilizados para a preparação de membranas cerâmicas, o dióxido de titânio é único devido ao seu excelente desempenho sob radiação UV na decomposição de uma variedade de compostos orgânicos. As membranas de  $\text{TiO}_2$  podem prover filtração co-corrente e oxidação fotocatalítica (ZHANG, 2009).

Segundo Kim (2009),  $\text{TiO}_2$  em nanoescala é amplamente empregado na fabricação de membranas cerâmicas.

Especialmente no tratamento de águas naturais, a incrustação de materiais orgânicos naturais ozonados (NOM) é um problema que ainda persiste. Estes materiais são conhecidos por adsorver em suas superfícies, sólidos dispersos em água e modificar suas propriedades, incluindo carga e hidrofilicidade. A incrustação de NOM em membranas cerâmicas é esperado por ocorrer devido a interações com a membrana. Os NOM são também preocupação em sistemas de tratamento de água pois reagem com o cloro, o desinfetante mais comum utilizado, formando compostos clorados cancerígenos (KIM, 2009).

A combinação de um processo avançado de oxidação e separação por membranas – filtração híbrida ozônio-membrana – tem mostrado um potencial em mitigar a incrustação de NOM nas membranas e a formação de subprodutos de desinfecção. O efeito de mitigação é em parte devido à habilidade do ozônio de efetivamente e preferencialmente oxidar porções ricas de elétrons e carbono – carbonos duplamente ligados em moléculas orgânicas. A atividade catalítica das partículas de  $\text{TiO}_2$ , componente da estrutura de membranas em sistemas híbridos, pode melhorar a alta reatividade do ozônio com NOM e mitigar a incrustação destes materiais. Membranas cerâmicas, que são resistentes ao ozônio, podem ser utilizadas junto a este gás para obter altos fluxos de permeado sem danificar a membrana (KIM, 2009).

## MATERIAIS COM POROSIDADE CONTROLADA

Materiais macroporosos com porosidade controlada e bem definida têm atraído o interesse devido às suas propriedades óticas, catalíticas e mecânicas. Por exemplo, suportes macroporosos podem ser projetados para prover fluxo otimizado e melhorar a eficiência na catálise e em processos de separação de moléculas grandes, assim como permitir a imobilização e estabilização de grandes moléculas parasitas, incluindo moléculas biológicas (WANG, 2001).

Materiais macroporosos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foram preparados através da utilização de arranjos de esferas coloidais empacotadas na forma de matriz, infiltrando titânio (iv) isopropóxido nas esferas empacotadas, em seguida removendo os núcleos coloidais e polieletrólitos por calcinação. A espessura da parede do material macroporoso resultante aumenta com o número de multicamadas



depositadas sobre as esferas coloidais. A estrutura de poros depende da composição das multicamadas depositadas nas esferas coloidais: uma estrutura de poros aberta pode ser formada ao utilizar esferas coloidais aderidas com multicamadas (acima de 21 camadas) como matriz (WANG, 2001).

Barringer and Bowen sintetizaram pequenas partículas de  $\text{TiO}_2$  com alta superfície específica de área utilizando a técnica sol-gel (BARRINGER apud ANDERSON, 1988).

De acordo com Anderson (1988), diâmetros de poros de 2,5 nm conduzem a superfícies específicas com área de 200 a 300  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Tal revestimento cerâmico (com sílica) melhora as propriedades seletivas de filtros de leito profundo.

Ao controlar o pH da solução, a concentração de óxido e condições de calcinação, pode-se confeccionar membranas possuindo poros ultrafinos (3 a 5 nm) com distribuição de tamanho estreita (ANDERSON, 1988).

## SUPORTES ADSORVENTES

Foram realizados diversos estudos sobre a decomposição de poluentes orgânicos induzida pela luz através da utilização de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico para o desenvolvimento de uma nova tecnologia para a despoluição do ar e da água. Mesmo que a concentração dos poluentes esteja no nível de partes por milhão, em muitos casos, a sua baixa frequência de colisão com  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico faz com que a taxa de decomposição seja muito baixa. Então, tornou-se necessária a criação de uma técnica especial que permitisse que o fotocatalisador decompusesse os poluentes em altas taxas de reação. No entanto, deve haver cuidado para evitar poluição secundária que pode ser causada pela produção de compostos intermediários durante o curso da fotodecomposição dos poluentes. Os intermediários podem em alguns casos ser mais perigosos do que os próprios poluentes. Algumas vezes, torna-se essencial decompor as espécies orgânicas completamente sem o lançamento de intermediários a partir do fotocatalisador. Uma das mais promissoras abordagens para obter estas condições é através da utilização de adsorventes como suportes de materiais para  $\text{TiO}_2$  (TORIMOTO, 1996).

Tem sido reportado que as taxas de decomposição de gases  $\text{NO}_x$  e piridina utilizando fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  é melhorada pelo carregamento de partículas de  $\text{TiO}_2$  por adsorventes como carbono ativado e zeólita. A utilização de carvão ativado como suporte para  $\text{TiO}_2$  foi efetiva para a melhoria da taxa para a completa

decomposição da propizamida (TORIMOTO, 1996).

O uso de suportes adsorventes mostrou uma redução na concentração de soluções de fases intermediárias. Os intermediários são também retidos no suporte adsorvente e subsequentemente decompostos, assim reduzem a concentração de possíveis intermediários tóxicos no seio da solução (TORIMOTO, 1996).

### 3 MATERIAIS EM APLICAÇÕES NUCLEARES

Ao selecionar materiais para aplicações nucleares, deve-se considerar necessariamente características gerais e principalmente parâmetros especiais. Algumas aplicações não envolvem ambos os fatores, entretanto, em certas circunstâncias ainda devem ser considerados fatores adicionais (SMITH, 1967).

De acordo com Ma (1983), a mudança de algumas propriedades de materiais nucleares com o tempo de irradiação pode gerar efeitos benéficos no projeto, operação, desempenho e segurança destes materiais.

Assim, Smith (1967) afirma que os efeitos da radiação podem se tornar um novo método de alterar as propriedades dos materiais, consequentemente, materiais irradiados devem ser tratados como novos materiais.

Materiais com ligações metálicas são os mais resistentes à radiação, seguidos pelos que possuem ligações iônicas e covalentes. Materiais com ligações moleculares são os menos resistentes à radiação. Em materiais que possuem fases instáveis próxima à temperatura de exposição, deve-se adicionar elementos de liga ou compostos químicos para auxiliar na redução da instabilidade destas fases e seus efeitos anisotrópicos (SMITH, 1967).

#### 3.1 SELEÇÃO DE MATERIAIS

A seleção deve ser baseada no conhecimento das condições operacionais e nas características dos materiais, pois é impossível que um dado ajuste de regras seja completamente aplicável sob toda e qualquer circunstância (SMITH, 1967).

Existem materiais que possibilitam a quase inexistência de problemas durante a operação, enquanto estiverem em seu ciclo de vida. Esta característica é essencial para a especificação dos problemas em um dado projeto, possibilitando a seleção de materiais para determinadas condições operacionais (SMITH, 1967).

Segundo Smith (1967), o comportamento dos materiais é determinado pela composição, estrutura, condições de operação e interação entre estes fatores. Todos os materiais possuem limitações.

Assim, sendo conhecidas e compreendidas as condições de fabricação e operação, como: temperatura, ambiente e nível de tensão, haverá maior probabilidade de escolher o material correto (SMITH, 1967).

O custo de alguns materiais para aplicações nucleares é muito elevado quando comparado ao custo de materiais convencionais. Neste caso, é claro, o fator

primordial na escolha é devido a considerações nucleares e o custo se torna fator secundário (SMITH, 1967).

No entanto, nenhuma indústria (incluindo a nuclear) é imune a inovações através de uma aplicação mais efetiva de materiais. Estas inovações podem ser realizadas por: seleção de um material substituto, utilização do material sob outra forma e melhoria do projeto. Além disso, grandes inovações podem ser obtidas alterando procedimentos de fabricação ou a forma como os materiais são utilizados (SMITH, 1967).

Quanto mais informações sobre os materiais estiverem disponíveis e conforme testes não destrutivos forem aperfeiçoados, será possível aproximar da máxima eficiência da utilização de materiais em um dado projeto (SMITH, 1967).

### 3.2 REQUISITOS DE PROPRIEDADES EM MATERIAIS NUCLEARES

Segundo Ma (1983), os requisitos das propriedades em materiais nucleares podem ser divididos em duas categorias principais: propriedades gerais (ou considerações básicas) e propriedades especiais (ou considerações particulares).

Primeiramente, enfatiza-se o fato óbvio de que as propriedades físicas e mecânicas devem ser adequadas. Já as propriedades nucleares de principal interesse são: a absorção de nêutrons, espalhamento de nêutrons e radioatividade induzida (SMITH, 1967).

De acordo com Smith (1967), as propriedades gerais são similares às propriedades convencionais dos materiais de engenharia, conforme indicado no Quadro 3.1:

Quadro 3.1 – Propriedades gerais dos materiais nucleares (SMITH, 1967).

Propriedades Convencionais dos Materiais	
Resistência mecânica	Propriedades de transferência de calor
Ductilidade	Estabilidade térmica
Integridade estrutural	Compatibilidade
Fabricabilidade / Usinabilidade	Disponibilidade
Resistência à corrosão	Custo

Além disso, o material deve ser tratável termicamente de forma que se obtenha uma microestrutura estável por longos períodos operacionais sob radiação e imune à

corrosão na temperatura do processo (SMITH, 1967).

De acordo com Ma (1983), as propriedades especiais necessárias para os materiais em aplicações nucleares, fundamentam-se na radiação nuclear ou irradiação, fontes e circunstâncias da fonte nuclear, conforme indicado no Quadro 3.2:

Quadro 3.2 – Propriedades especiais dos materiais nucleares (MA, 1983).

Propriedades Especiais dos Materiais	
Propriedades neutrônicas	Interações químicas
Radioatividade induzida	Interdifusão das partículas
Estabilidade irradiativa	Facilidade de reprocessamento

## CONHECIMENTO REQUERIDO DO MATERIAL FINAL

No desenvolvimento do material deve-se primeiramente considerar as condições operacionais. Um grande número de características deve ser determinado para o desenvolvimento do material final, conforme indicado no Quadro 3.3 (MA, 1983):

Quadro 3.3 - Conhecimento requerido do material final (MA, 1983).

Conhecimento Requerido para a Fabricação de Materiais Nucleares	
Diagrama de fases	Efeitos e importância de impurezas
Transformações <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reações;</li> <li>• Cinética;</li> <li>• Produtos;</li> <li>• Mecanismos.</li> </ul>	Resistência à corrosão <ul style="list-style-type: none"> <li>• No meio de operação;</li> <li>• Durante a fabricação;</li> <li>• Morfologia;</li> <li>• Em diferentes meios.</li> </ul>
Efeitos de microestrutura em: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades físicas;</li> <li>• Propriedades mecânicas;</li> <li>• Resistência à radiação;</li> <li>• Resistência à corrosão;</li> <li>• Morfologia.</li> </ul>	Cronograma de fabricação e efeitos em: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades físicas;</li> <li>• Propriedades mecânicas;</li> <li>• Resistência à radiação;</li> <li>• Resistência à corrosão;</li> <li>• Morfologia.</li> </ul>
Propriedades físicas	Efeitos de tratamento térmico em: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades físicas;</li> <li>• Propriedades mecânicas;</li> <li>• Resistência à radiação;</li> <li>• Resistência à corrosão;</li> <li>• Morfologia.</li> </ul>
Propriedades mecânicas	
Propriedades nucleares	
Procedimentos metalográficos	
Procedimentos analíticos	

Reações de transformação e efeitos cinéticos em: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades físicas;</li> <li>• Propriedades mecânicas;</li> <li>• Resistência à radiação;</li> <li>• Resistência à corrosão;</li> <li>• Morfologia.</li> </ul>	Efeitos de variações do material e modificações em: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reações de transformação e mecanismos;</li> <li>• Transformações cinéticas e produtos;</li> <li>• Propriedades físicas;</li> <li>• Propriedades mecânicas;</li> <li>• Propriedades nucleares;</li> <li>• Resistência à radiação;</li> <li>• Resistência à corrosão;</li> <li>• Morfologia.</li> </ul>
Procedimentos de fabricação e efeitos em: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades físicas;</li> <li>• Propriedades mecânicas;</li> <li>• Resistência à radiação;</li> <li>• Resistência à corrosão;</li> <li>• Morfologia.</li> </ul>	

O diagrama de fases deve ser considerado na região próxima à composição final do material. As informações obtidas a partir deste diagrama fornecem uma base para determinar e interpretar reações de transformação, cinética de transformações e morfologia, e com isto, possibilita o projeto de procedimentos de fabricação, tempo de tratamento térmico e parâmetros de controle de qualidade (MA, 1983).

Além disso, de acordo com Ma (1983), isto também auxilia a entender: propriedades físicas, propriedades mecânicas, estabilidade radioativa, resistência à corrosão e morfologia.

Segundo Ma (1983), as propriedades mecânicas são influenciadas por: temperatura, composição, técnica de fabricação, microestrutura e procedimentos de tratamento térmico.

A resistência à corrosão tanto durante a manufatura, quanto durante a operação são igualmente importantes. A resistência à corrosão deve ser determinada para um projeto adequado e predição do ciclo de vida do material (MA, 1983).

A determinação da morfologia, macroestrutura e microestrutura, assim como a influência de tratamentos térmicos e outras variáveis, permitem que os materiais de engenharia sejam interpretados através de dados disponíveis na literatura (MA, 1983).

Procedimentos metalográficos, ou seja, técnicas e equipamentos necessários, fornecem aos engenheiros o conhecimento de métodos de exame para o controle, permitindo que sejam desenvolvidas soluções para eventuais problemas. Este aspecto é o mais importante, pois sem a correta revelação da microestrutura, pouca informação poderá ser obtida para guiar o restante do projeto, ou para correlacionar

os diversos efeitos encontrados em estudos sobre tratamentos térmicos, corrosão e propriedades mecânicas (MA, 1983).

### FLUXOGRAMA PARA A SELEÇÃO DE MATERIAIS

O material pode ser selecionado por programação de computadores, com base em propriedades gerais, propriedades especiais e compatibilidade requeridas no projeto. O fluxograma apresentado na Figura 3.1 ilustra esta etapa (MA, 1983).

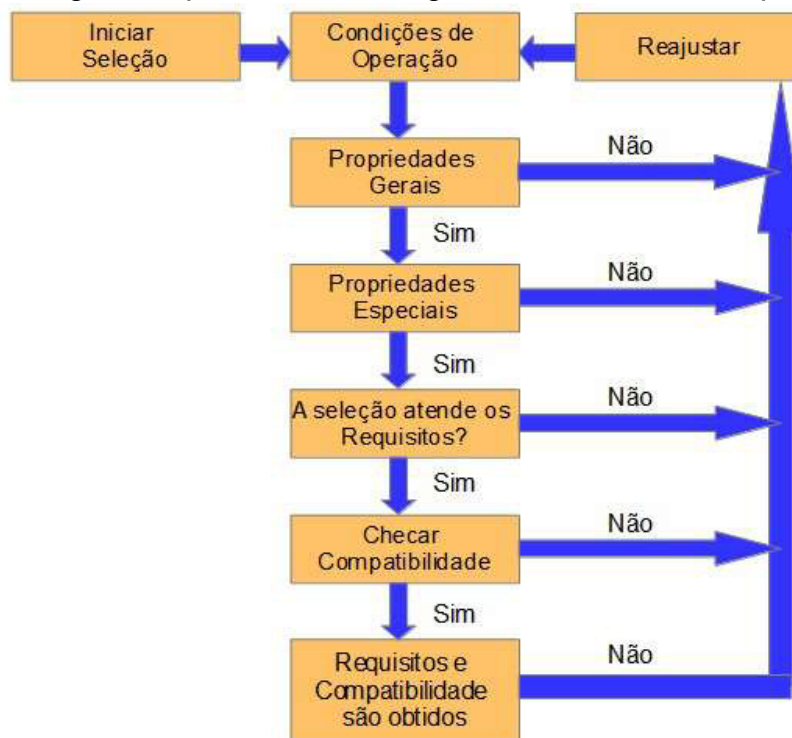


Figura 3.1 – Fluxograma de seleção de um material para uma aplicação específica (MA, 1983) *Adaptado*.

### 3.3 TEORIA DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO

Os efeitos da radiação nas propriedades dos materiais são principalmente devido a defeitos produzidos: efeitos estruturais e mecânicos associados com deformação localizada e mudanças nas frequências vibracionais de defeitos vizinhos; efeitos eletrônicos associados com aprisionamento de carga (elétrons ou interstícios) por defeitos; e efeitos em taxas de processos controlados por difusão. As alterações nas propriedades são geralmente devidas a uma combinação de causas (SMITH, 1967).

Em geral, os efeitos da radiação em materiais formados por metais e suas ligas são muito mais pronunciados em relação àqueles que ocorrem em cerâmicas e

compósitos. Por natureza, cerâmicas e compósitos possuem usualmente boa estabilidade térmica e radioativa, assim como resistência à corrosão, comparado a metais e suas ligas (MA, 1983).

### EFEITOS DA RADIAÇÃO NA ALTERAÇÃO DE PROPRIEDADES

Os efeitos da irradiação nas propriedades nucleares, físicas, térmicas e mecânicas aumenta com o tempo de irradiação para uma dada energia. Estas mudanças são atribuídas aos defeitos na estrutura cristalina produzidos por irradiação (MA, 1983).

O efeito da irradiação nas estruturas cristalinas comuns geralmente varia de uma estrutura para outra, assim como em relação a fases e elementos químicos. Algumas propriedades importantes afetadas estão listadas no Quadro 3.4 (MA, 1983):

Quadro 3.4 – Propriedades dos materiais afetadas pela radiação (MA, 1983).

Estrutural e Mecânica	Eletrônica e Física	Térmica e Taxas de Processos
Estrutura de defeitos de cristais	Decréscimo da condutividade elétrica	Condutividade térmica decresce.
Decréscimo da densidade	Redução do paramagnetismo	Aumento da difusão de partículas.
Decréscimo da ductilidade	Perda da absorção ótica	Ocorrência de transmutação nuclear
Aumento da dureza	Decréscimo da fotocondutividade.	Aumento da mudança de fases
Aumento da resistência à tração	Decréscimo da constante dielétrica.	Alteração da condutividade iônica
Aumento da tensão última		Afetação das reações químicas
Aumento da constante elástica	Alterações no diagrama de fases	Aumento de impurezas
Aumento da temperatura de transição dúctil-frágil		Aumento e aceleração de impurezas

Segundo Ma (1983), em geral, as interações entre os três efeitos básicos da radiação nas propriedades estruturais e mecânicas, eletrônica e física, térmica e processos controlados por difusão, são muito complexos.

A radiação pode efetivamente aumentar as taxas de difusão a temperaturas



em que essas taxas são normalmente baixas. Os nêutrons podem acelerar a difusão de forma a permitir a precipitação ou o crescimento de precipitados existentes. Podem também dissolver pequenas partículas de precipitados durante o rearranjo local de átomos em decorrência do bombardeamento. A altas temperaturas, entretanto, o efeito da radiação na taxa de difusão é pequeno (SMITH, 1967).

As transformações de fases são sensíveis à radiação. Porém foram realizados poucos estudos detalhados sobre este assunto e as condições do efeito da radiação não foram bem estabelecidas. No entanto, observa-se que o período de tempo induzido que precede a transformação é, aparentemente reduzido, devido a defeitos introduzidos pela radiação, os quais servem como núcleos (ou embriões de nucleação) para a subsequente transformação de fase (SMITH, 1967).

Os principais efeitos de radiação resultam da interação de partículas fundamentais, sendo os materiais ionizados eletronicamente e deslocados atômicamente. A ionização eletrônica (por elétron, fótons, prótons e partículas alfa) é temporária. O deslocamento atômico, por exemplo, provocado por nêutrons, é um dano permanente. Em razão dos nêutrons não possuírem carga elétrica, eles produzem dano radioativo apenas por interação energética com os núcleos dos materiais (MA, 1983).

## EFEITO DA RADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

O efeito da irradiação nas propriedades mecânicas dos materiais pode influenciar significativamente: projeto, operação, desempenho e segurança de materiais em aplicações nucleares (MA, 1983).

A Figura 3.2 apresenta a curva tensão-deformação de um material dúctil (MA, 1983).

Já a Figura 3.3 fornece a curva tensão-deformação de um material frágil. A diferença entre o comportamento dos materiais nas condições irradiado e não irradiado é claramente observada (MA, 1983).

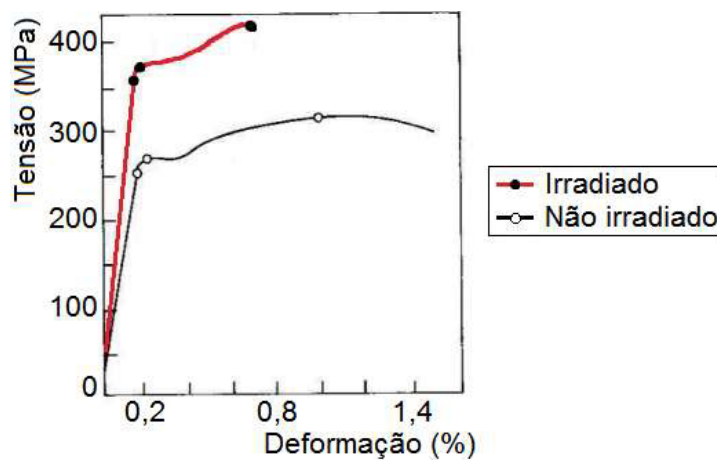


Figura 3.2 – Efeito da irradiação na curva tensão-deformação de um material dúctil (MA, 1983) *Adaptado*.

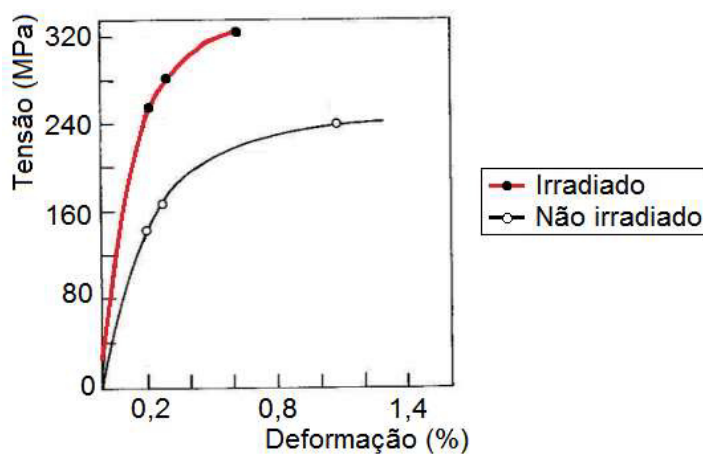


Figura 3.3 – Efeito da irradiação na curva tensão-deformação de um material frágil (MA, 1983) *Adaptado*.

Já o efeito combinado da temperatura e da irradiação na curva tensão-deformação do material é apresentado na Figura 3.4 (MA, 1983).

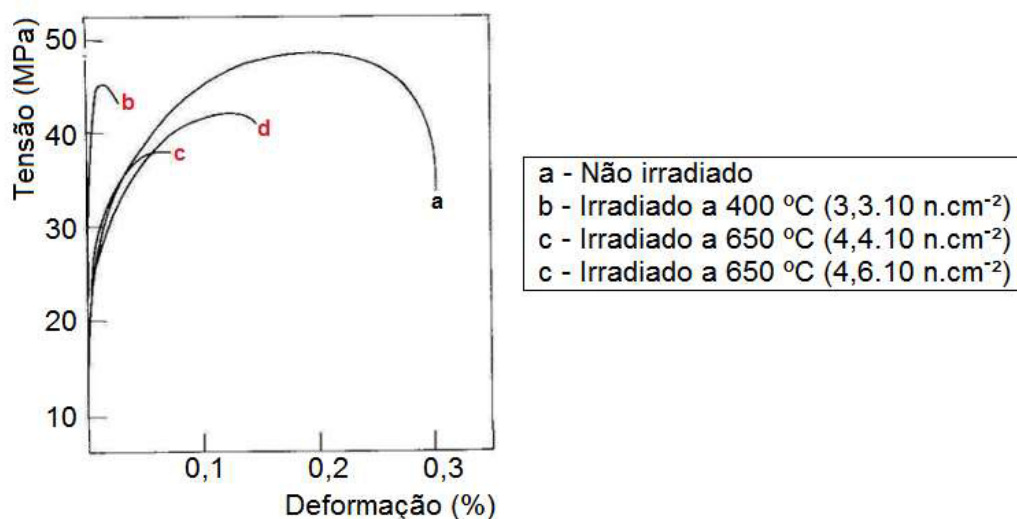


Figura 3.4 – Curva tensão-deformação para um material não irradiado e irradiado a diferentes temperaturas (MA, 1983) *Adaptado*.

A Figura 3.5 ilustra o efeito na mudança da elongação uniforme de ligas de Al-U, em função do fluxo de nêutrons (MA, 1983).

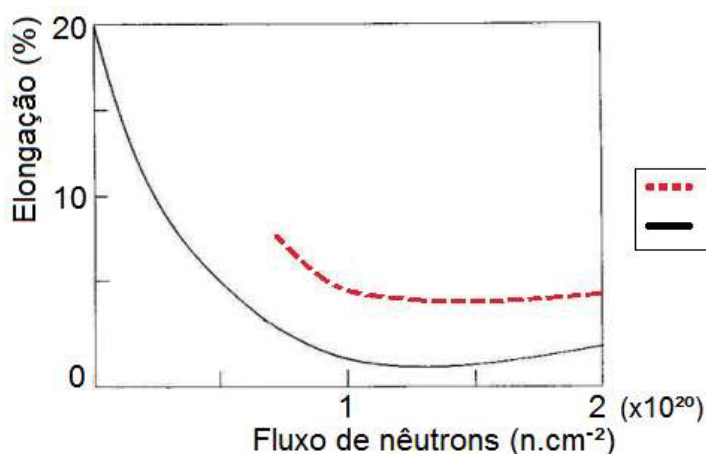


Figura 3.5 – Efeito da concentração (em peso) de urânio na ductilidade de uma liga Al-U (MA, 1983) *Adaptado*.

Pode ser notado a partir da Figura 3.5 que o decréscimo da ductilidade nos materiais sob irradiação é causado pelo aumento do fluxo de nêutrons (MA, 1983).

O decréscimo da ductilidade em materiais nucleares é uma consequência direta de endurecimento e fragilização. O endurecimento por irradiação pode resultar em aumento da resistência mecânica e tensão de escoamento, mas reduz a ductilidade. A fragilização por irradiação produzida por átomos de impurezas (He, H, N, entre outros) de transmutações nucleares, decomposição da radiação e outros

efeitos, pode causar fratura. A Figura 3.6 representa a tendência típica de endurecimento por irradiação (MA, 1983).

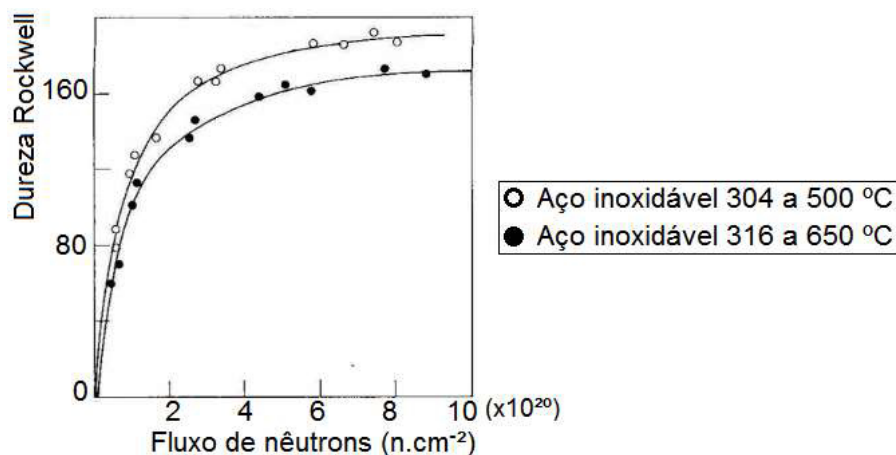


Figura 3.6 – Efeito da radiação no endurecimento do material (MA, 1983) *Adaptado*.

O endurecimento por irradiação e fragilização são atribuídos a vacâncias, intersticiais, discordâncias e átomos de impurezas em defeitos cristalinos básicos. Um material afetado por endurecimento e fragilização por radiação pode perder grande parte da ductilidade e tornar-se muito frágil. O gráfico apresentado na Figura 3.7 representa o endurecimento e fragilização por irradiação de materiais nucleares. O efeito da irradiação na alteração das propriedades mecânicas e no aumento da temperatura de transição dúctil-frágil pode também ser atribuído a vacâncias, intersticiais, discordâncias e átomos de impurezas (MA, 1983).

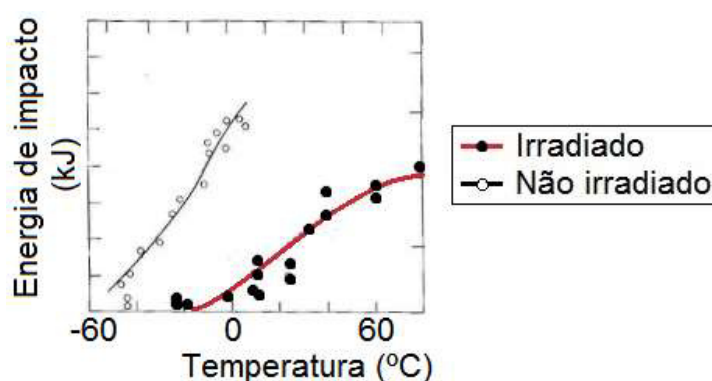


Figura 3.7 – Ensaio de impacto para um material nas condições não irradiado e irradiado (MA, 1983).

A fluência que é induzida por irradiação é acompanhada por elevada plasticidade. Em geral, é difícil prever a taxa de fluência e o tempo de ruptura de materiais nucleares. Por esta e outras razões, alguma inspeção simples e

programas de monitoramento devem ser frequentemente executados (MA, 1983). A Figura 3.8 ilustra o tempo de ruptura de um material (recozido a temperaturas distintas) sob as condições irradiado e não irradiado (MA, 1983).

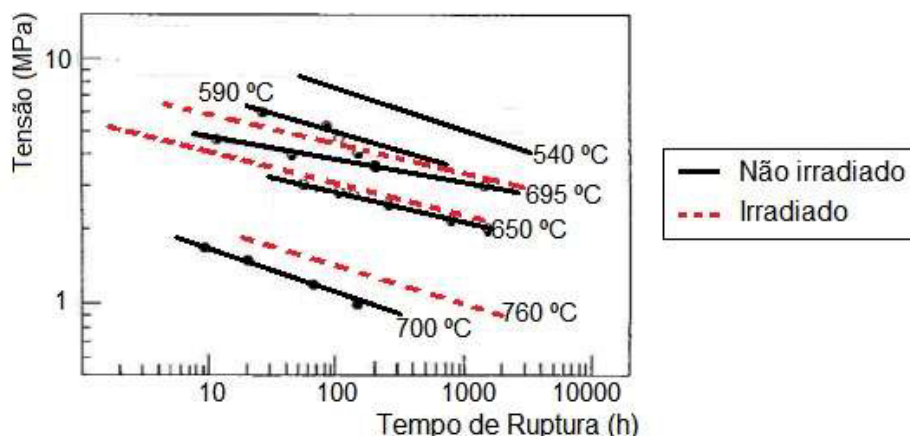


Figura 3.8 – Vida em fadiga de um metal nas condições não irradiado e irradiado, a diferentes temperaturas de recozimento (MA, 1983).

#### EFEITOS DA RADIAÇÃO EM PROCESSOS CORROSIVOS

A radiação tende a acelerar reações químicas e aumentar a atividade corrosiva em metais nucleares que encontram-se em meios aquosos. Há três mecanismos básicos de corrosão: (i) decomposição radiolítica ou decomposição pela radiação da água (e solutos); (ii) rompimento dos filmes protetores da superfície do metal, e (iii) alterações nas propriedades físicas, térmicas ou mecânicas, devido à irradiação (MA, 1983).

Neste caso, a corrosão consiste em dois componentes principais: (i) corrosão por oxidação (maior parte) e; (ii) corrosão por irradiação (menor parte). No entanto, o último mecanismo pode acelerar a taxa de corrosão do primeiro (MA, 1983).

Em geral, a taxa de corrosão de materiais nucleares depende primeiramente destes fatores: (i) tempo de exposição; (ii) temperatura de operação; (iii) tipos de meio e impurezas, e (iv) ambiente de irradiação e intensidade para induzir corrosão por irradiação. Na presença de ciclos de carregamento, a combinação de corrosão sob tensão e ruptura por fadiga ganham espaço (originada por corrosão e ciclos de tensões) (MA, 1983).

Em razão dos mecanismos básicos de corrosão em sistemas aquosos e em metal líquido serem diferentes, indica que suas respostas para o efeito da radiação na taxa corrosiva seja também distinto. Em geral, a irradiação por nêutrons pode

aumentar apreciavelmente a corrosão em sistemas aquosos. Mas em sistemas de metal líquido, há apenas ligeiro aumento na taxa de corrosão. A taxa de corrosão é intimamente relacionada às propriedades físicas, térmicas e mecânicas de materiais nucleares (MA, 1983).

De acordo com Ma (1983), os efeitos da corrosão em cerâmicas e compósitos são normalmente muito menores que em metais e suas ligas.

### 3.4 COMBINAÇÃO DOS DANOS POR RADIAÇÃO

Os efeitos discutidos não constituem um estado final, desde que os defeitos possuam considerável mobilidade e possam interagir entre si e alterar o dano total. Em outras palavras, eles podem rearranjar-se continuamente durante a irradiação. Quando a irradiação é realizada à temperaturas muito baixas, praticamente todos os danos podem ser evitados. Alguns efeitos são aliviados a temperaturas muito mais baixas que outros (SMITH, 1967).

Segundo Smith (1967), o processo de combinação é complexo, e não se sabe certamente como evolui ou em que extensão os defeitos individuais combinam ou agregam-se em defeitos maiores e mais complexos.

No entanto, sabe-se que a taxa de combinação aumenta quanto maior o número de defeitos. A taxa dos danos acumulados decresce conforme a dose de radiação aumenta, até um nível mínimo de danos, denominado dano de saturação. Este grau de saturação varia largamente entre os materiais, os metais por exemplo, permanecem utilizáveis quando atingem este nível, porém com as propriedades alteradas. Muitos materiais orgânicos, entretanto, são completamente alterados antes e após a saturação (SMITH, 1967).

Tratamentos térmicos podem ser utilizados para remover efeitos da radiação de muitos materiais. A taxa e quantidade de reparo necessária depende do material, tipo do dano, extensão e temperatura utilizada. Temperaturas extremamente elevadas podem ser necessárias para uma completa restauração (SMITH, 1967).

De acordo com Smith (1967), a combinação de radiação e calor é muito mais destrutiva que o último fator isoladamente.

### 3.5 EFEITOS DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS ORGÂNICOS

Segundo Smith (1967), o maior impedimento do uso de materiais orgânicos em aplicações nucleares é a sua deterioração sob exposição moderada a nêutrons e

radiação gama, sendo em torno de mil vezes mais sensíveis que metais.

As alterações dimensionais geradas nos materiais sólidos orgânicos, podem ser extremamente grandes. Geralmente, ocorre decréscimo na densidade com notável inchamento (SMITH, 1967).

As alterações nas propriedades mecânicas de sólidos orgânicos frequentemente ocorrem nos estágios iniciais de contato com a radiação. O aumento na tensão de escoamento e o aumento da temperatura de amolecimento são geralmente desejáveis. Entretanto, mudanças como aumento da dureza e decréscimo da ductilidade, podem não ser desejáveis (SMITH, 1967).

A exposição contínua à radiação produz alterações que são usualmente grandes o bastante para gerar sérios danos, que normalmente manifestam-se através do decréscimo na resistência mecânica e fragilização, podendo levar à fratura (SMITH, 1967).

Muitos polímeros tornam-se descolorados e alguns transparentes sob radiação intensa, principalmente os polímeros cristalinos, pois a radiação tende a destruir a cristalinidade. Mudanças na coloração normalmente não podem ser removidas por tratamento térmico (SMITH, 1967).

### 3.6 EFEITOS DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS

Cerâmicas são relativamente resistentes a danos por radiação, embora bem menos do que alguns metais e mais resistentes do que materiais orgânicos, havendo pequena perda de resistência sob radiação moderada. Um decréscimo na densidade é observado em muitas cerâmicas, embora alguns vidros aumentem em volume. Isto ocorre porque a radiação finaliza o recozimento incompleto durante o processamento (SMITH, 1967).

Segundo Ma (1983), alguns dados e a experiência operacional, indicam que os efeitos da radiação, especialmente a fluência por irradiação, em materiais cerâmicos são menores que aqueles em metais e suas ligas.

## 4 REJEITOS RADIOATIVOS

Rejeitos radioativos são gerados no ciclo do combustível nuclear, durante a produção e aplicação de radioisótopos, bem como durante o processamento de materiais com ocorrência natural de isótopos radioativos, por exemplo, o urânio (BASTOS, 2015).

De acordo com a norma CNEN NE-6.05, publicada em 1985, que trata sobre a gerência de rejeitos radioativos em instalações radioativas, estes empreendimentos devem: saber antecipadamente a destinação dos rejeitos provenientes do trabalho a ser executado, se houver; realizar o tratamento e a eliminação de rejeitos nucleares seguindo às normas da CNEN.

### 4.1 O CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

O ciclo do combustível nuclear compreende todos os processos e manuseios pelos quais o combustível nuclear é submetido, desde a mineração até a disposição do rejeito. O objetivo do ciclo do combustível pode variar consideravelmente pois cada tipo de reator necessita de um combustível distinto, que requer um tratamento diferenciado em sua produção (TAHUHATA, 2003).

Sendo assim, geralmente, é o conjunto de etapas do processo industrial que transforma o minério de urânio, desde a mineração, passando por sua utilização como combustível em uma usina nuclear (COCHRAN, 1999).

O ciclo inicia com as operações de mineração. Em seguida passa pelas operações de tratamento físico e tratamento químico (COCHRAN, 1999).

Após a colocação e queima no reator, o elemento combustível é reprocessado, surgindo como resultantes dos processos: produtos de fissão, urânio não consumido e elementos transurânicos (gerados nas reações de captura de nêutrons pelo U-238). A primeira porção é levada a operações de concentração e tratamento de rejeitos. A segunda volta ao ciclo, devendo ser previamente convertida a um dos compostos intermediários da conversão e adicionada à outra carga em tratamento. Por fim, a terceira porção é geralmente levada a uma usina de concentração e separação, na qual se recuperam os actínídeos (COCHRAN, 1999).

Um fluxograma representando o ciclo do combustível nuclear é apresentado na Figura 4.1:



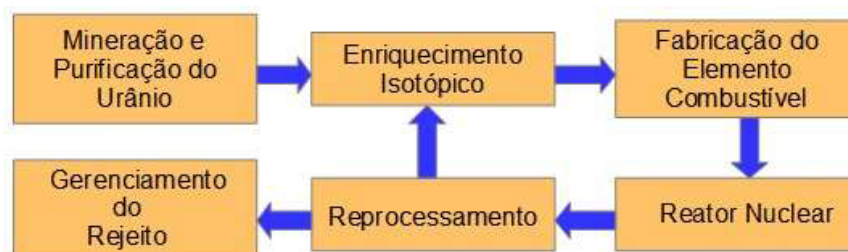


Figura 4.1 – Fluxograma básico do ciclo do combustível nuclear.

## 4.2 O REPROCESSAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

Depois de utilizado, o combustível queimado de um reator nuclear ainda contém material fissil (valores típicos para reatores à água leve são 0,7 – 0,8% de  $^{235}\text{U}$  e 0,6 - 0,7% de plutônio). O aproveitamento desse material para a fabricação de novos elementos combustíveis pode ser realizado através do seu reprocessamento. Nesse tratamento, os elementos combustíveis são dissolvidos e, através de um conjunto de operações de separação, os materiais utilizáveis são separados dos considerados definitivamente rejeitos (TAHUHATA, 2003).

O reprocessamento reduz significativamente a quantidade de rejeitos enviados para a disposição final e reduz a demanda de urânio minerado da natureza, no entanto, pode facilitar a fabricação de bombas atômicas. Poucos países como China, França, Índia, Japão, Rússia e Reino Unido, reprocessam o combustível e adotam o chamado “ciclo fechado” do combustível nuclear (FGV ENERGIA, 2016).

Países como EUA, Brasil e muitos outros, que adotam o “ciclo aberto”, não reprocessam seus rejeitos atômicos. Ainda não existem instalações de disposição final para rejeitos nucleares, o que não se caracteriza ainda como um problema. A maioria dos países ainda não tomou uma decisão quanto ao seu ciclo, e mantém os rejeitos em instalações de armazenamento “temporário” (projetados para durar dezenas ou até centenas de anos), em uma forma que possa vir a ser reprocessada no futuro e utilizada nos reatores mais modernos que estão em desenvolvimento (FGV ENERGIA, 2016).

Nos países que adotam o ciclo aberto do combustível nuclear, após o tempo de decaimento em que são mantidos nas piscinas, os rejeitos têm seu volume reduzido e são solidificados junto a outros materiais, resultando em barras de vidro. A vitrificação facilita o transporte e a estocagem, diminuindo os possíveis impactos sobre o meio ambiente. Uma das alternativas mais consideradas atualmente para a disposição final dos rejeitos de alta radioatividade após a vitrificação é o

armazenamento em estruturas geológicas estáveis com mais de 500 m de profundidade (FGV ENERGIA, 2016).

O Ministério da Saúde estabelece como seguro para consumo que a concentração de urânio seja de até 0,03 mg/L. O Conama fixa um limite ainda menor, de 0,015 mg/L (BRASIL NUCLEAR, 2015).

#### 4.3 REJEITOS RADIOATIVOS NO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

Segundo a norma CNEN NE-6.05, rejeito radioativo é todo e qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites estabelecidos, cuja reutilização é imprópria ou não prevista (SENEDA, 2001).

Os rejeitos radioativos são constituídos por material não aproveitado produzido em cada uma das fases do ciclo do combustível. Em todas essas fases, existe a produção de uma certa quantidade de material contaminado, como roupas, luvas, ferramentas, filtros e componentes de equipamentos substituídos. Esses tipos de materiais fazem parte dos rejeitos de baixa e média atividade (TAHUHATA, 2003).

Para estes resíduos, recomenda-se o reprocessamento e armazenagem em tambores especiais na própria central nuclear. Desde os últimos 50 anos, quando se começou a lidar com o material radioativo, as experiências com este tipo de resíduo têm sido bem-sucedidas (FGV ENERGIA, 2016).

O longo tempo de vida e a toxicidade de rejeitos nucleares oriundos de produtos de fissão, necessitam seu isolamento da biosfera por períodos de  $10^3$  a  $10^6$  anos. Um método ultrapassado para imobilizar estes rejeitos é consolidar estes resíduos em um sólido quimicamente estável, transportando este compactado a repositórios geológicos estáveis por longos períodos de armazenamento (CLARKE, 1983).

Um número de alternativas para formas sólidas de dispor os resíduos foram desenvolvidas para que seja incorporada de maneira adequada diversas composições de resíduos nucleares. Esta variedade de materiais incluem as formas atuais como os vidros borosilicatados, cerâmicas, betumes e vidros com altas concentrações de sílica. A seleção dos materiais específicos irá depender de características químicas e nível de radioatividade do resíduo envolvido. Em todos os casos, é previsto que estes resíduos sejam envoltos por diversos materiais de

armazenamento para prover barreiras adicionais (geralmente betume e concreto) para prevenir ou atrasar o lançamento de radionuclídeos (CLARKE, 1983).

O rejeito da extração do urânio consiste do estéril moído e lixiviado, contendo traços de urânio, algum tório, rádio e polônio. Há também o radônio liberado na atmosfera. Muitas vezes são adicionados compostos para a neutralização da massa de rejeitos (TAHUHATA, 2003).

Nos reatores de potência PWR, a maior quantidade de rejeito é constituída de rejeitos de baixa e média atividade. Os rejeitos de alta atividade são os que provém do reprocessamento do combustível queimado. No reprocessamento, além do material contaminado, é produzido como rejeito o material que é separado daquele que será reutilizado (TAHUHATA, 2003).

Os rejeitos de alta radioatividade, contidos no combustível utilizado, são estocados temporariamente em piscinas de água borada (misturada com o elemento boro), que inibe a reação em cadeia e absorve o calor liberado (FGV ENERGIA, 2016).

Como pode ser reprocessado no futuro, para a geração de mais energia, o combustível queimado não é considerado resíduo (ELETRONUCLEAR, 2015).

De acordo com Clarke (1983), também estão incluídos no alto nível, resíduos que contém altas concentrações de nuclídeos de actínídeos, também chamados de resíduos transurânicos.

Segundo Bastos (2015), métodos tradicionais como a precipitação química, evaporação e resinas de troca iônica são utilizados atualmente para tratar rejeitos radioativos líquidos de baixa e média atividade.

#### 4.4 TIPOS DE RESÍDUOS RADIOATIVOS

Alguns rejeitos comerciais podem conter altas concentrações de Zr, resultantes do revestimento de *zircaloy*. Outro fator que afeta a distribuição de concentração no resíduo é o tipo de processamento químico utilizado no tratamento do combustível nuclear e sua extensão (CLARKE, 1983).

Os resíduos geralmente variam em composição de um tanque ao outro e a estratificação frequentemente ocorre em um tanque para formar líquido (sobrenadante), lama e torta salina. E ainda, os resíduos podem conter material particulado variando em tamanho de micrômetros a milímetros (CLARKE, 1983).

#### 4.5 UTILIZAÇÃO DE CERÂMICAS PARA IMOBILIZAR REJEITOS NUCLEARES

Segundo Clarke (1983), a alteração pode ser estendida para produzir fases adicionais que não contenham radionuclídeos, e para prover isolamento microestrutural das radiofases, melhorando a resistência à lixiviação.

No entanto, misturas compatíveis de fases cristalinas que incorporem todos os radionuclídeos presentes no rejeito não são fáceis de serem obtidas. Entretanto, como os elementos críticos comportam-se como íons para formar óxidos, é possível utilizar os princípios da substituição química cristalina para prever as fases hospedeiras apropriadas. São requeridas estruturas cristalinas que tenham coordenação poliedra para a orientação normal dos íons constituintes do resíduo. Isto é facilitado pelo uso de aditivos irreduzíveis sob as condições de processo empregadas ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Terras Raras<sup>3+</sup>) (CLARKE, 1983).

De acordo com Clarke (1983), para o projeto de uma cerâmica polifásica adequada, é necessário conhecer os requisitos de todas as fases constituintes, garantindo que sejam quimicamente compatíveis entre si.

Uma das principais classes de cerâmicas oxidadas para a imobilização de resíduos nucleares são as cerâmicas à base de titânio, as quais incorporam elementos radioativos dos rejeitos na forma de soluções sólidas diluídas em fases ricas de titânio. Os carregamentos de resíduos devem ser baixos (aproximadamente 10% pp.) (CLARKE, 1983).

A fase holandita ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ ) é uma fase particular para acomodação na estrutura cristalina, exibindo extensos campos de solução sólida e possuindo sítios para uma grande variedade de tamanho de íons. Já a fase zirconolita ( $\text{CaTi}_2\text{ZrO}_7$ ) foi proposta como hospedeira para U e actínídeos, utilizada em cerâmicas para resíduos nucleares por exibir um largo campo de substituição sólida com substituições de Ca, Ti e Zr por combinações de elementos terras raras: Y, U, Th, Fe e Mg (CLARKE, 1983).

A terceira fase principal é a perovskita,  $\text{CaTiO}_3$ , conhecida também por acomodar uma grande variedade de elementos em solução sólida. Sua presença em cerâmicas é necessária principalmente para a contenção de  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{U}^{4+}$  em sítios da rede de Ca e Ti, respectivamente (CLARKE, 1983).

Em adição às três principais fases descritas, fases como rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) podem estar presentes, principalmente quando as condições de processamento e as adições de elementos não são bem controladas. É uma fase resistente à lixiviação.

Além disso, podem estar presentes fases metálicas e diversas fases amorfas (CLARKE, 1983).

A cerâmica *Synchron C* possui as fases zirconolita, perovskita e holandita, e foi proposta por Ringwood para acomodar fluxos nucleares relativamente simples (RINGWOOD, 1978). Conforme o desenvolvimento das cerâmicas *Synchron* prosseguiram, as quantidades das fases foram sendo modificadas ao incorporar certos resíduos combinados a alguns núclídeos (RINGWOOD, 1979).

Em colaboração, o *Lawrence Livermore National Laboratory* e *Rockwell International Science Center* desenvolveram uma cerâmica melhorada polifásica. Essencialmente, foram combinadas as cerâmicas mais resistentes à lixiviação com base na alumina e na titânia. Ao utilizar adições de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TR}_2\text{O}$  (terras raras) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e processando sob condições suavemente redutoras, produziu-se uma cerâmica possuindo cinco fases principais. As fases cristalinas foram: zirconolita, perovskita, magnetita espinela, magnetopumblita e nefelina, exibindo a distribuição de elementos apresentada no Quadro 4.1 (CLARKE, 1983).

Quadro 4.1 – Distribuição de elementos químicos em uma cerâmica RSC-LLNL (CLARKE, 1983).

Fase	Elementos presentes
Espinela (tipo magnetita)	Fe, Ti, Mn, Al, Ni, traços de Ca.
Zirconolita	Zr, Ti, Ca, U, Fe, Mn, Al.
Perovskita	Ti, Ca, Fe, Mn, Zr, U, Sr, Si, Al, Na, terras raras.
Magnetopumblita	Fe, Al, Ti, Mn, Ca, Si, Na, Ni, Sr.
Nefelina	Si, Al, Na, Ca, Fe, K, Ti, Cs.

Segundo Clarke (1983), a zirconolita atua como a maior fase hospedeira de urânio e outros transurânicos tetravalentes e trivalentes.

## PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS PARA A DISPOSIÇÃO DE REJEITOS

Dito de forma simples, o objetivo dos procedimentos de consolidação da cerâmica é converter o licor do resíduo nuclear (ou pasta) em uma cerâmica polifásica, formada pelas fases cristalinas adequadas. O pequeno tamanho de grão é desejável para prevenir microtrincamento durante a fabricação, devido à contração

térmica diferencial ou transformações de fases. Fases intergranulares contínuas são indesejáveis, pois podem atuar como curto-circuitos para a lixiviação. Outra consideração importante no processo de consolidação, é a necessidade de fabricação à temperaturas baixas o bastante para minimizar a perda de espécies voláteis durante o processo (CLARKE, 1983).

O processo previsto requer que os aditivos, juntamente com qualquer agente químico redutor, sejam incorporados na forma líquida no fluxo de alimentação do resíduo. Adições neste estágio, facilitam a mistura molecular, um requisito básico para a uniformidade microestrutural. Após a mistura e secagem em um compartimento apropriado, este deve ser selado à vácuo para subsequente consolidação (CLARKE, 1983).

Segundo Clarke (1983), conforme o processo ocorre em um compartimento selado, tem-se a vantagem de que qualquer volátil excessivo produzido à temperatura, permanecerá no compartimento.

Adições de boro promovem a densificação de cerâmicas à base de titânio para gerenciamento de resíduos nucleares. Outra abordagem para controlar o ciclo de resfriamento após a densificação, é favorecer a cristalização de fases vítreas intergranulares presentes em algumas cerâmicas (CLARKE, 1983).

## EFEITOS NUCLEARES DOS RESÍDUOS IMOBILIZADOS

Segundo Clarke (1983), os principais efeitos da radiação que geram preocupação são aqueles que afetam o comportamento de dissolução a longo prazo das cerâmicas.

Ainda de acordo com Clarke (1983), é altamente provável que qualquer fase intergranular em torno dos grãos irá ser exposta aos danos do recuo da partícula alfa, com um possível efeito na taxa de dissolução desta fase.

Algumas propriedades são alteradas, como o índice de refração ou termolumiscência. As fases propostas para as cerâmicas utilizadas em rejeitos nucleares são selecionadas parcialmente com base em seus análogos naturais, sendo combinadas à irradiação e condições de lixiviamento (CLARKE, 1983).

Embora os núclídeos concentrados em determinadas posições da rede cristalina sejam estáveis nestas regiões, os elementos originados por decaimento radioativo podem não ser. Os efeitos de transmutação nas estruturas cristalinas podem produzir íons por transmutação que podem também ser acomodados pela

mesma fase cristalina hospedeira do nuclídeo pai. Deste ponto de vista, os efeitos de transmutação possuirão menor importância. No entanto, os danos por transmutação em cerâmicas podem aumentar a tendência à lixiviação. Então, uma estratégia para minimizar os possíveis efeitos da transmutação é diluir a concentração de nuclídeos radioativos (CLARKE, 1983).

A ênfase dada ao desenvolvimento de cerâmicas para a disposição de resíduos nucleares tem sido focada para acomodar cátions de radionuclídeos. No entanto, em cerâmicas utilizadas para imobilizar resíduos nucleares, aparecem ânions como impurezas nos materiais iniciais. Os ânions encontrados com maior frequência (Cl, S e P) estão invariavelmente presentes em fases intergranulares vítreas, quando estas forem formadas. A principal exceção é quando S e Cl estão presentes em fases silicatadas de sódio. Entretanto estas fases cristalinas quando formadas, são lixiviadas preferencialmente (CLARKE, 1983).

A formação de iodo pode ser um problema quando este elemento é acomodado por uma fase vítrea intergranular. Em minerais, formam-se compostos iodatos ( $\text{IO}_3^-$ ). Estes compostos são todos ligeiramente solúveis em água e facilmente solúveis em soluções de baixo pH. A alternativa é incorporar o íon  $\text{I}^-$  em uma matriz silicatada, que apesar de estar presente em cerâmicas à base de titânio, é preferencialmente lixiviada nestes materiais (CLARKE, 1983).

## CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DAS CERÂMICAS DE IMOBILIZAÇÃO

Segundo Clarke (1983), os resultados da literatura sugerem que cerâmicas dopadas para resíduos nucleares devem possuir tamanho de grãos submicrométricos para prevenir o microtrincamento durante a fabricação.

Um tamanho fino de grão é também desejado para evitar microtrincamento como resultado do inchamento induzido por radiação de uma ou mais fases constituintes. Este evento é muito provável de ocorrer em cerâmicas utilizadas para a imobilização de resíduos comerciais de alto nível e resíduos de actínídeos (CLARKE, 1983)

A grande maioria das cerâmicas para a disposição de rejeitos nucleares são formadas pela consolidação de fases líquidas durante a densificação, que aumenta a possibilidade (especialmente quando contém alta concentração de silício) da formação de fases amorfas intergranulares. A exceção são cerâmicas à base de alumina e cerâmicas com adições de terras raras (CLARKE, 1983).

Segundo Clarke (1983), a existência de uma fase intergranular vítrea gera numerosas consequências, a principal é que a fase intergranular pode atuar como um curto-circuito para a difusão ou dissolução através da microestrutura.

Estimam-se consequências particularmente severas se a fase intergranular contiver radionuclídeos perigosos, como  $\text{Cs}^+$ , e for preferencialmente lixiviada. Isto foi observado em uma pesquisa sobre a dissolução de cerâmicas dopadas por  $\text{SiO}_2$  em  $\text{TiO}_2$  (CLARKE, 1983).

A redução da quantidade de fases intergranulares é um fator importante para a fabricação de cerâmicas para disposição de rejeitos nucleares, se as características reais de dissolução dos componentes das fases cristalinas forem conhecidas (CLARKE, 1983).

#### 4.6 INSTALAÇÕES NUCLEARES DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NO BRASIL INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL (INB)

No interior da Bahia, na cidade de Caetité, encontram-se as instalações da Mina e Usina de beneficiamento de urânio da INB (TAHUHATA , 2003). Recentemente a INB recebeu do Ibama a licença de instalação para implantar a lavra a céu aberto da futura mina do Engenho, nesta cidade. A mina terá capacidade de produzir 340 toneladas anuais de urânio a partir de 2017. A empresa executará também, programas de gerenciamento de resíduos e monitoração de ruído e poeira (BRASIL NUCLEAR, 2015).

Já em Resende, devido ao acordo de Cooperação Nuclear com a Alemanha, foi acertada a transferência de tecnologia de diversas etapas da fabricação do elemento combustível nuclear. Assim, foram construídas nesta cidade, com tecnologia alemã, as instalações da INB referentes à fabricação de pó e das pastilhas e à fabricação de componentes e montagem do elemento combustível (TAHUHATA , 2003).

Em Poços de Caldas, ocorriam as atividades de mineração da mina de urânio, que atualmente estão definitivamente suspensas. No entanto existem projetos de uso de suas instalações para o processamento de minério com urânio e tório associados, como por exemplo, a produção de terras raras (TAHUHATA , 2003).

#### USINAS NUCLEARES

Nas usinas de Angra dos Reis, os rejeitos são classificados pelo seu teor de



radioatividade. Depois de coletados e separados, estes materiais sofrem um processo de descontaminação para reduzir esses níveis. Os resíduos de baixo teor são triturados e prensados, para ocuparem menos espaço, e acondicionados em recipientes especiais até que seus níveis de radiação baixem e permitam um descarte adequado (ELETRONUCLEAR, 2015).

Já os resíduos de média radioatividade (filtros, efluentes líquidos solidificados e resinas) são acondicionados em uma matriz sólida de cimento ou betume e mantidos dentro de recipientes de aço apropriados (ELETRONUCLEAR, 2015).

No Centro de Gerenciamento de Resíduos da Central Nuclear, os rejeitos de baixo e médio teor ficam armazenados dentro da área da Central Nuclear, sob total monitoração, até que a CNEN construa um repositório definitivo para estes e outros materiais radioativos usados pela indústria ou pela medicina (ELETRONUCLEAR, 2015).

Por fim, os rejeitos de alta radioatividade ficam armazenados em piscinas especiais no interior dos prédios de segurança das usinas. Este material é devidamente blindado e resfriado, podendo ser reaproveitado no futuro para gerar mais energia, como já acontece em outros países (ELETRONUCLEAR, 2015).

#### 4.7 COMPARAÇÃO ENTRE REJEITOS NA GERAÇÃO DE ENERGIA

Ao contrário dos rejeitos gerados em outras atividades humanas, como na geração de energia por fontes fósseis, que são muitas vezes, lançados nas águas ou na atmosfera sem fiscalização, o rejeito nuclear é controlado constantemente (FGV ENERGIA, 2016).

Nos EUA, por exemplo, estima-se que 2200 toneladas de rejeitos nucleares são gerados por ano, pouco em comparação às 115 milhões de toneladas anuais de rejeitos provenientes de fábricas e geradores a carvão no país (WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, 2016).

No entanto, os resíduos de uma usina a carvão são lançados no ar e as tecnologias de captura ainda são caras e não utilizadas amplamente. Por outro lado, todo o rejeito nuclear é armazenado em condições controladas e, por ainda possuir um grande potencial de geração de energia, pode vir a ser reciclado e utilizado por reatores da Geração IV no futuro (FGV ENERGIA, 2016).

## 5 SISTEMAS DE MEMBRANAS MODULARES

Plantas de membranas industriais frequentemente requerem entre 100 a 1000 m<sup>2</sup> de área de membranas para desempenhar a separação requerida em uma escala útil. Sendo assim, métodos econômicos e eficientes de empacotar grandes áreas de membranas tornaram-se necessários. Estes empacotamentos são chamados de módulos de membranas (BARKER, 2004).

A escolha do tipo de módulo de membrana mais adequado para uma separação particular é função de alguns fatores, dentre os quais estão (BARKER, 2004):

- Custo: é difícil quantificar pois o preço para um mesmo projeto de módulo varia largamente em função da aplicação. Geralmente módulos para altas pressões são mais caros que módulos de baixas pressões ou vácuo (BARKER, 2004);
- Controle de parâmetros operacionais: particularmente importante em separações líquidas (BARKER, 2004);
- Material empregado na fabricação: considera a estabilidade do módulo para altas pressões de operação e a magnitude da diferença de pressão nos lados da alimentação e permeado da membrana (BARKER, 2004). Perdas de pressão em arranjos de multiestágios irão eventualmente limitar o número de estágios aplicáveis (PEINEMANN, 2001).

Os requisitos principais para os módulos são: controle de escoamento, facilidade de limpeza, elevada relação entre a área da membrana e o volume do módulo e, baixo custo de fabricação (HABERT, 2006).

Diversos fatores contribuíram para o sucesso da fabricação de módulos de membranas de alto desempenho. Primeiro, os materiais das membranas com propriedades químicas, mecânicas e de permeação apropriadas foram selecionados (BARKER, 2004). Os principais módulos utilizados em escala industrial serão descritos em detalhes (PEINEMANN, 2001).

### MÓDULOS PREPARADOS A PARTIR DE MEMBRANAS PLANAS

Geralmente, são projetados para que contemplem uma melhor eficiência de escoamento da solução de alimentação. A inclusão de espaçadores possibilita o aumento de fluxos secundários e a melhoria da transferência de massa. A

concepção deste módulo mais empregada tem sido a espiral, conforme ilustra a Figura 5.1 (HABERT, 2006).

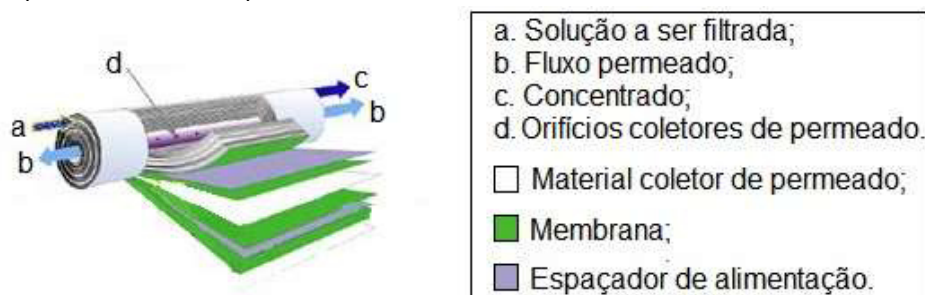


Figura 5.1 – Módulo de membranas em espiral [2] *Adaptado*.

No módulo espiral apresentado na Figura 5.1, nota-se a utilização de dois espaçadores nas duas faces da membrana. Um destes elementos funciona como um canal coletor de fluxo permeado, enquanto o outro, cria um espaço para o escoamento da solução de alimentação. As membranas juntamente com os espaçadores são enroladas em torno de um tubo perfurado, no qual o permeado escoar. O conjunto é selado externamente com resina *epóxi*. O custo de fabricação deste módulo é baixo e apresenta uma relação entre área de permeação e volume do módulo mais elevado (entre 800 a 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>). O fator que influencia o fluxo de alimentação é o tipo de espaçador empregado (HABERT, 2006).

Já o módulo em placas é utilizado principalmente para aplicações de desidratação, com canais de permeação tão abertos quanto possível. Este módulo é apresentado na Figura 5.2 (PEINEMANN, 2001).

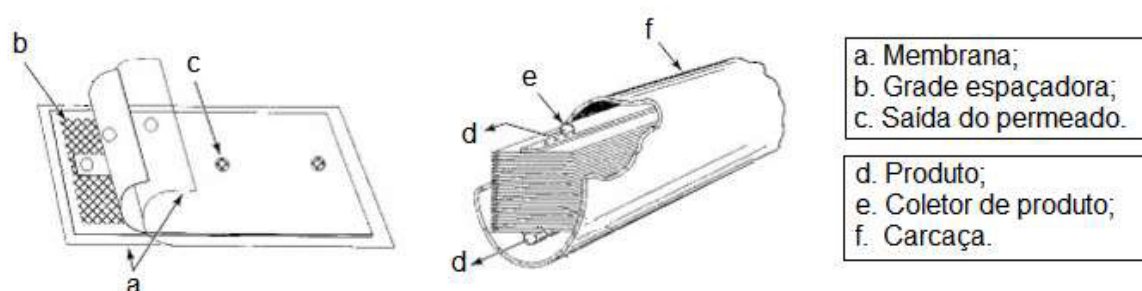


Figura 5.2 – Módulo de membranas em placas paralelas (BARKER, 2004) *Adaptado*.

Uma placa de suporte retangular atua como distribuidora dos canais. O lado do permeado de cada membrana é suportado por uma placa perfurada; entre duas placas perfuradas, uma grade espaçadora é colocada. Cada câmara de alimentação é assim adjacente a uma câmara de permeado. Alternadamente câmaras de

alimentação e permeado são arranjadas neste módulo (PEINEMANN, 2001).

Segundo Peinemann (2001), de forma a manter a massa e manuseabilidade destes módulos em um intervalo razoável, o tamanho máximo não pode exceder 30 a 40 m<sup>2</sup> de área em membranas ou exceder 100 placas por suporte.

Ainda de acordo com Peinemann (2001), trocadores de calor intermediários e condensadores de permeado podem ser instalados no interior do suporte.

Fluxos em série são desejáveis para permitir altas velocidades lineares de permeado, porém a perda por pressão no lado da alimentação será muito alto (PEINEMANN, 2001).

Peinemann (2001) afirma que estas unidades tem sido empregadas em pequena escala, já que são caras comparadas a outras alternativas, e vazamentos através das juntas entre as placas são um problema sério.

## GEOMETRIA CILÍNDRICA

Membranas na forma de fibras ocas e capilares podem ser confeccionadas por meio de diversas técnicas. No entanto, a secagem das fibras deve ser realizada de forma a minimizar o colapso dos poros, devido à contração (HABERT, 2006).

Assim, Habert (2006) diz que a relação entre a morfologia e as variáveis envolvidas no preparo deste tipo de membrana é muito mais complexa, quando comparada às membranas planas.

A distinção entre fibras e capilares baseia-se no diâmetro, considerando fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm e capilar quando o diâmetro externo estiver no intervalo de 0,5 a 3,0 mm. A principal vantagem desta geometria é dispensar a utilização de suporte, reduzindo drasticamente o custo de produção do módulo (HABERT, 2006).

A relação área/volume é elevada; membranas capilares possuem esta relação entre 800 a 1200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, já as fibras possuem valor em torno de 10000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Em relação às aplicações, membranas capilares são empregadas em processos de ultrafiltração, já fibras ocas são empregadas principalmente em processos de diálise, osmose inversa e permeação de gases (HABERT, 2006).

A Figura 5.3 ilustra o esquema de módulos que possuem fibras ocas ou capilares.

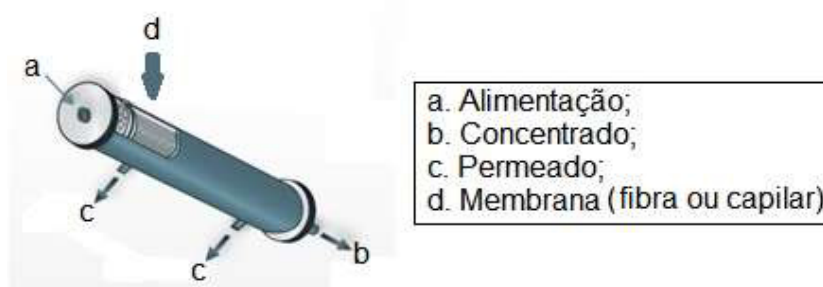


Figura 5.3 – Diagrama esquemático ilustrando um módulo de fibras ocas ou capilares [3] *Adaptado*.

Já membranas em formatos tubulares são produzidas por meio do depósito de um filme de solução polimérica sobre um duto poroso e levando este filme à precipitação. O tubo poroso pode ser um material cerâmico ou um tipo de papel poroso (*non-woven*) (HABERT, 2006).

O modelo óbvio é portanto, um pacote de tubos similares a trocadores de calor, conforme ilustra a Figura 5.4 (PEINEMANN, 2001).

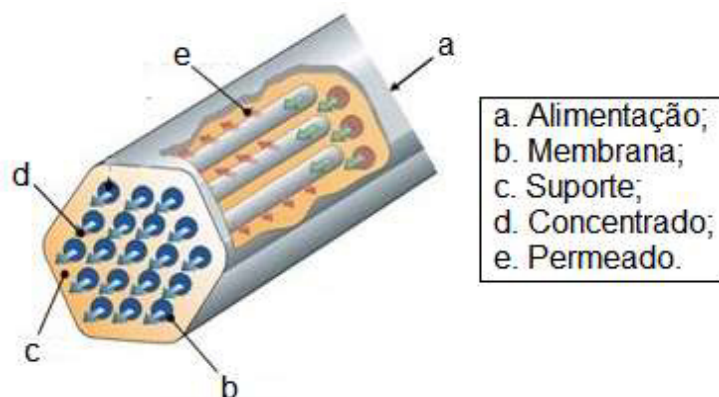


Figura 5.4 – Módulo de membranas tubulares [4].

O módulo preparado é similar ao de membranas capilares e fibras ocas. Porém, devido ao maior número de etapas para a fabricação, o emprego de um suporte para fornecer resistência mecânica e a baixa relação entre a área de permeação e o volume do equipamento (entre 20 e 30 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), o custo de fabricação torna-se muito elevado (HABERT, 2006).

Assim, a sua utilização só é justificada quando condições de escoamento muito bem controladas são necessárias ou quando a alimentação contiver materiais suspensos, os quais poderiam danificar outros tipos modulares. Atualmente este módulo é utilizado em pequena a média escala, em processos de: microfiltração,

ultrafiltração e osmose inversa (HABERT, 2006).

De acordo com Peinemann (2001), o arranjo detalhado deste módulo depende se as camadas de separação da membrana estão no interior ou exterior do tubo.

Pode-se ainda, inserir cada tubo de membrana em trocador de calor. Os fluxos de alimentação ocorrerão através do *gap* anular formado pela superfície externa da membrana e a superfície interna do tubo trocador de calor (PEINEMANN, 2001).

Peinemann (2001) afirma que altas velocidade lineares podem ser obtidas por arranjos tubulares, sem altas razões volume por superfície.

Em sistemas típicos de membranas tubulares, um grande número de tubos são colocados em série, através dos quais a solução é bombeada. O permeado, removido a partir de cada tubo, é enviado para uma canal central (BARKER, 2004).

## MÓDULO DE ENVELOPES

Este projeto de módulo pode ser considerado híbrido entre o módulo em placas e o módulo em espiral, desenvolvido na Alemanha. Nele, duas placas de membranas são soldadas para formar uma estrutura em “sanduíche” (unidade) com um espaçador de permeado entre duas membranas. Uma grande quantidade destas unidades, cada uma com um canal central, são arranjadas em um tubo perfurado que coleta o permeado (PEINEMANN, 2001).

Um grande número de unidades pode ser arranjado em grupo, com o fluxo paralelo a cada unidade, mas em série para o grupo. Originalmente estes módulos foram desenvolvidos para o tratamento de água (PEINEMANN, 2001).

## MÓDULO VIBRACIONAL E ROTATÓRIO

Em todos os módulos descritos anteriormente, o fluido a ser separado é bombeado através da superfície da membrana a altas velocidades para evitar a formação de camada sólida na superfície da membrana (BARKER, 2004).

Para solucionar este problema, a *New Logical International* criou um novo tipo de módulo, denominado módulo vibratório e rotacional, em que a membrana move relativamente muito mais rápido que o fluxo através de sua superfície.

Estes módulos foram testados para ultrafiltrar concentrados de soluções extremamente viscosas. No entanto, estes módulos são demasiadamente caros,

comparados a outras alternativas de projetos. Isto limita sua aplicação a altos valores de separação que não poderiam ser obtidos por outros processos (BARKER, 2004).

### 5.1 COMPARAÇÃO ENTRE TIPOS DE MÓDULOS

Membranas em forma de fibras ocas receberam atenção especial devido à vantagens como: relação entre a área de permeação e o volume do módulo mais elevado, possibilitando uma melhor utilização do espaço; são auto-suportadas, reduzindo o custo de fabricação do módulo. Porém, a maior probabilidade de entupimento do orifício interno das fibras (quando a alimentação ocorre no interior das fibras e contém material em suspensão) é uma das limitações desta geometria (HABERT, 2006).

Como as paredes das fibras ocas são relativamente grossas, em comparação ao seu diâmetro, fluxos específicos da membrana são muito baixos, então suas vantagens sobre as membranas planas não são muito elevadas (PEINEMANN, 2001).

Peinemann (2001) afirma que membranas tubulares geralmente são difíceis de revestir com uma camada muito fina, densa e livre de defeitos, sobre a estrutura.

Vantagens e desvantagens de cada tipo de módulo apresentado nesta seção estão resumidas na Tabela 5.1 (PEINEMANN, 2001).

Tabela 5.1 – Principais características dos módulos de membranas (PEINEMANN, 2001).

Tipo	Custo de Manufatura * (US\$.m <sup>-2</sup> )	Área do Módulo Padrão ** (m <sup>2</sup> )	Densidade de Empacotamento (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> ) (HABERT, 2006)	Características
Fibra oca	2-10	300-600	10000	Baixo custo por m <sup>2</sup> da membrana, mas são altamente susceptíveis à formação de camada sólida. Adequados para tratamento de fluidos “limpos”.

Fibra capilar	5-50	50-150	1000	Limitado a baixas pressões de operação (<200 psi). Boa resistência à formação de camada sólida, pode ser retrolavado. Importante em aplicações de ultrafiltração e microfiltração.
Espiral	10-50	20-40	900	Muito utilizado em ultrafiltração e na separação de gases.
Planos e tubulares	50-200	5-10	500 (planos) 30 (tubulares)	O alto custo limita as aplicações.

\* O preço de venda é tipicamente de duas a cinco vezes superior ao custo de produção.

\*\* Um módulo padrão é definido por 20 cm de diâmetro e 100 cm de comprimento.

## 5.2 MODOS DE OPERAÇÃO

Uma das características mais importantes dos PSM é que eles podem ser operados por meio da filtração frontal ou em escoamento tangencial. Para o caso do solvente puro e sem interação com o material da membrana, a uma dada pressão operacional, o fluxo permeado deve ser constante (HABERT, 2006).

### FILTRAÇÃO FRONTAL (CONVENCIONAL)

No método de filtração convencional, a corrente de alimentação flui em direção perpendicular à superfície da membrana, e com o passar do tempo, há formação de camada sólida, que irá reduzir o fluxo e consequentemente, a eficiência da filtração. A interação da membrana com a solução pode ocorrer: por retenção física simples, ligações iônicas, forças de *Van der Waals* ou formação de pontes de hidrogênio (DELCOLLE, 2010).

Para uma solução sendo filtrada no modo convencional, o permeado atravessa a membrana e os materiais sólidos são retidos em sua superfície, acumulando-se. Sendo assim, este modo operacional é tipicamente transiente, pois a concentração de soluto próximo à superfície da membrana aumenta com o decorrer do tempo. Este acúmulo pode formar um depósito ou uma torta de filtração, conforme ilustra a Figura 5.5 (HABERT, 2006).



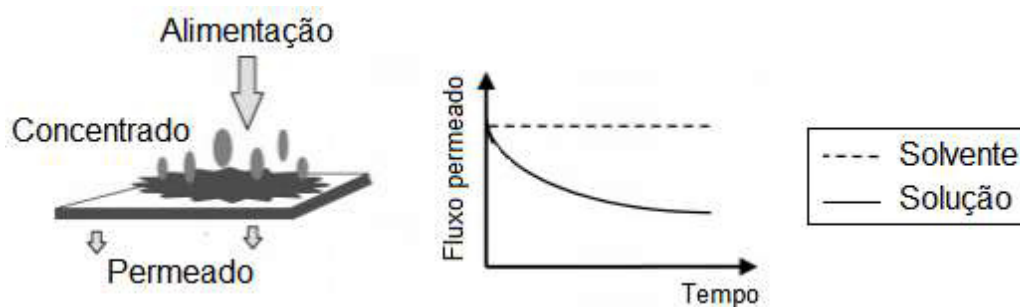


Figura 5.5 – Diagrama esquemático da filtração frontal (convencional) (HABERT, 2006).

### FILTRAÇÃO EM ESCOAMENTO TANGENCIAL

Na filtração em escoamento tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana, enquanto as espécies são transportadas transversalmente à mesma. Nesta situação, limita-se o acúmulo de material sobre a membrana, pois o escoamento ocorre paralelamente à sua superfície, conforme ilustra a Figura 5.6 (HABERT, 2006).



Figura 5.6 – Diagrama esquemático da filtração em escoamento tangencial (HABERT, 2006).

Neste caso, o fluxo permeado pode permanecer constante, mas a um valor inferior do que o obtido com o solvente puro, em uma mesma pressão operacional, já que o aumento da concentração de espécies retidas junto à superfície da membrana gera uma resistência adicional à transferência de massa. Não é possível extinguir o aumento da concentração de fração sólida na superfície da membrana, mas pode-se minimizar seus efeitos ao alterar a hidrodinâmica do fluxo de alimentação (HABERT, 2006).

No entanto, o fluxo limite apresentado na Figura 5.6 só é atingido quando uma solução de maior massa molar é processada, ou seja, aquelas que geram um maior nível de fração sólida na superfície da membrana, sem obstruir os poros (HABERT, 2006).

Quando o único fenômeno responsável pela queda de fluxo permeado é a formação de camada sólida, a permeabilidade das membranas ao solvente puro antes e após serem utilizadas com as soluções, não são alteradas. Porém em aplicações industriais, este comportamento é difícil de ocorrer, verificando-se uma queda acentuada da permeabilidade das membranas ao solvente puro após sua utilização, indicando que a membrana sofre alterações durante o processo (HABERT, 2006).

### 5.3 FENÔMENOS OPERACIONAIS

#### POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

O fenômeno conhecido como polarização de concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo. Em escoamento frontal, este fenômeno se manifesta rapidamente, e gera também uma resistência ao transporte de massa, com consequente queda de fluxo permeado em relação ao solvente puro (HABERT, 2006).

Ocorrerá sempre um aumento da concentração de massa sólida na superfície da membrana. No entanto, o fato de a concentração próxima à superfície ser superior a do seio da solução, gera um movimento difusivo do soluto no sentido de retornar ao seio da solução. No caso da filtração frontal, mesmo havendo este mecanismo, a tendência predominante será o aumento da concentração de sólidos na região próxima à membrana, e o processo será portanto transiente (HABERT, 2006).

Já para o sistema em operação tangencial, é possível obter um equilíbrio entre a quantidade de soluto que é transportada em direção à membrana, e a quantidade que se difunde em direção ao seio da solução. O resultado será um perfil de concentração de soluto próximo à superfície, estacionário, possibilitando que o sistema seja operado por meio de fluxo permeado constante (HABERT, 2006).

Este fenômeno é fortemente afetado por condições operacionais. Ao passo que se aumenta a velocidade tangencial da alimentação, a espessura da região polarizada irá reduzir. Consequentemente, o nível de polarização diminui e o fluxo permeado aumenta. Obviamente, a concentração na solução de alimentação afeta o nível de polarização (HABERT, 2006).

Dessa forma, Delcolle (2010) afirma que um declínio acentuado e reversível no fluxo transmembrana caracteriza o efeito de polarização por concentração. Altera

também as propriedades seletivas.

Cabe ressaltar que o fenômeno de polarização de concentração é reversível, ou seja, ao realizar a limpeza da membrana após a operação, recupera-se a permeabilidade ao solvente puro (HABERT, 2006).

## INCRUSTAÇÃO

Nos PSM, mesmo em operação de fluxo tangencial, observa-se frequentemente a queda contínua no fluxo permeado, indicando a existência de outros fenômenos além da polarização de concentração. Este fenômeno transiente é geralmente acompanhado por uma queda na rejeição das espécies. Em escoamento tangencial, a estabilização do fluxo permeado, se ocorrer, pode demorar de minutos a dias. Esta variação contínua do fluxo permeado é devida possivelmente a alterações na membrana provocadas por espécies presentes na solução. O conjunto destas alterações é denominado incrustação (*fouling*) da membrana, que pode levar a fluxos permeados excessivamente baixos, inviabilizando certas aplicações. Este fenômeno é representado na Figura 5.7 (HABERT, 2006).

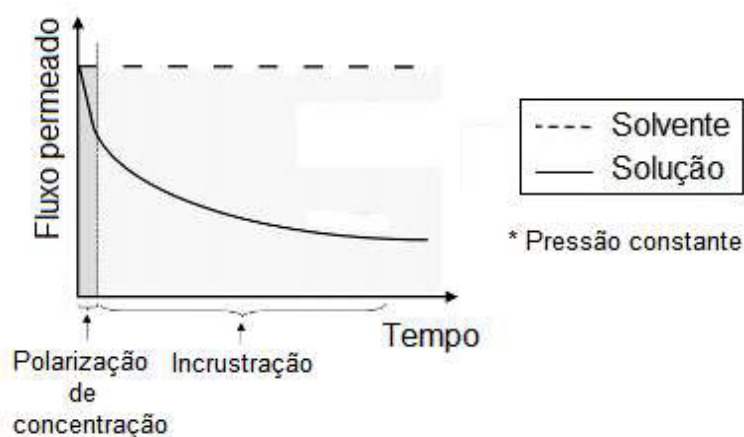


Figura 5.7 – Variação esquemática do fluxo permeado com o tempo de operação ocasionado por polarização de concentração e incrustação (HABERT, 2006).

Ao contrário dos fenômenos responsáveis pela polarização de concentração, os fenômenos responsáveis pela incrustação são parcial ou totalmente irreversíveis, como (HABERT, 2006):

- Adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior dos poros devido a interações físico-químicas com o material (HABERT, 2006);

- Entupimento de poros por partículas ou moléculas: ação de natureza mecânica de bloqueio dos poros, podendo ocorrer tanto na superfície como no interior da membrana, em função de sua morfologia (HABERT, 2006);
- Depósito de material sobre a superfície da membrana, formando torta de filtração: no caso de soluções de macromoléculas, em região próxima à superfície, pode ser atingida uma concentração elevada, de forma a possibilitar a gelificação da solução nesta região (HABERT, 2006).

Como mencionado, a adsorção de solutos pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no interior de seus poros. Geralmente, quando a adsorção ocorre no interior dos poros, as modificações são mais severas, tanto na capacidade seletiva da membrana como no valor do fluxo permeado. Isso porque a adsorção de moléculas na parede dos poros gera uma redução efetiva do diâmetro destes poros, provocando queda no fluxo permeado e aumento da rejeição da membrana (HABERT, 2006).

A utilização de altas velocidades tangenciais, com pressão transmembrana relativamente baixa, favorece a minimização da incrustação. O aumento da velocidade gera ainda uma redução da espessura da camada limite de polarização. Operações sob baixas pressões, por diminuir o fluxo permeado, reduzem o arraste de soluto (convecção) em direção da superfície da membrana (HABERT, 2006).

Pesquisas mostram que a cinética de adsorção é mais lenta em concentrações elevadas. Além disso, a massa de sólido adsorvida na membrana em equilíbrio (tempos longos), aumenta também com a concentração. Entretanto, este aumento é cada vez menor, proporcionalmente (HABERT, 2006).

Dependendo da natureza e extensão do *fouling*, a restauração do fluxo pode requerer agentes potentes de limpeza, que podem reduzir a vida útil da membrana (DELCOLLE, 2010).

## MEDIDAS DE CONTROLE OPERACIONAL

Num primeiro momento operar em baixas pressões, e conseqüentemente, gerando baixos valores de fluxo permeado, parece uma ideia contraditória. Porém, resultados para tempos de operação longos se mostram bem melhores. Sob condições menos polarizadas, a incrustação será bem menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rápido e em valores maiores ao dos fluxos estáveis (condições mais

severas de pressão). Para pressões mais elevadas, o fluxo inicial é maior, mas decresce rapidamente com o decorrer da operação, conforme mostra a Figura 5.8 (HABERT, 2006).

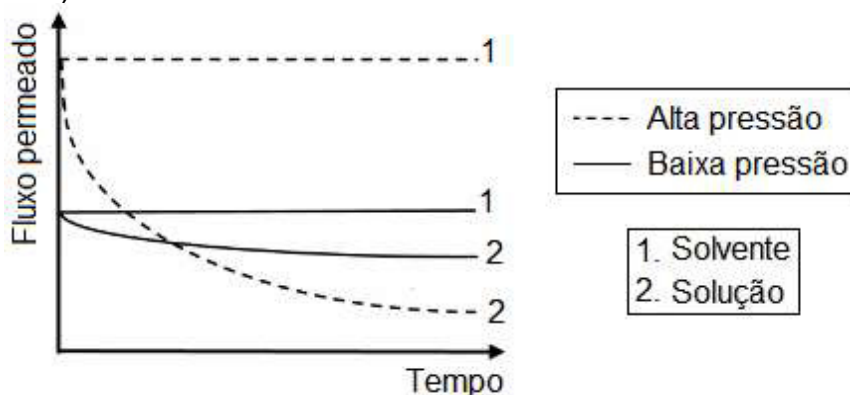


Figura 5.8 – Fluxo permeado em função do tempo para membranas operando sob alta e baixa pressão (HABERT, 2006).

A Figura 5.8 também mostra que o fluxo permeado se aproxima de um valor constante à medida que a pressão operacional é aumentada. Quando este comportamento ocorre, um aumento no valor da pressão não irá gerar um aumento no fluxo permeado, atingindo o que se chama de fluxo limite (HABERT, 2006).

O valor desta pressão será função da concentração de soluto na alimentação, da capacidade seletiva da membrana e da hidrodinâmica do escoamento. Para um mesmo valor de pressão, ao passo que se aumenta a massa molar do soluto, o fluxo permeado reduz, o que indica um aumento do nível de polarização, devido à maior capacidade de reter moléculas maiores. Constatou-se também que o fluxo limite só é atingido quando soluções de maior massa molar são processadas (HABERT, 2006).

#### 5.4 REATORES DE MEMBRANAS INDUSTRIAIS

O termo reatores de membranas é utilizado quando combina-se processos de separação com reações químicas. Como o objetivo de separação da membrana é diversificado, isto conduz a uma ampla variedade de processos nestes equipamentos. As principais vantagens de reatores de membranas, comparados a sistemas de separação de reações sequenciais, são: aumento das taxas de reação, redução da formação de subprodutos, baixa demanda por energia e possibilidade de integração a fontes de calor. Além disso, estes equipamentos são compactos e

podem ser operados com alto grau de flexibilidade (PEINEMANN, 2001).

As primeiras aplicações de reatores de membranas podem ser encontradas no campo da engenharia de bioprocessos. O desenvolvimento de materiais para membranas inorgânicas possui um potencial de aplicação amplo em reatores de membranas em direção à indústria química e petroquímica, já que muitos destes materiais podem ser aplicados a elevadas temperaturas, possibilitando sua aplicação em processos catalíticos (PEINEMANN, 2001).

As funções básicas das membranas nestes reatores podem ser divididas em: adição seletiva ou não-seletiva de reagentes, remoção seletiva ou não-seletiva de produtos de reação e retenção de catalisadores. Sendo assim, a distinção mais genérica entre os reatores de membranas pode ser realizada de acordo com as possíveis funções das membranas no reator (PEINEMANN, 2001).

O processo de separação utilizando a técnica de pervaporação representa a maior parte dos processos industriais utilizando reatores de membranas. Na pervaporação, uma mistura líquida entra em contato com um lado da membrana, e o permeado é removido na forma de vapor pelo lado oposto. A força motriz para o processo é a baixa pressão de vapor no lado do permeado da membrana, gerado por resfriamento e condensação do vapor (BARKER, 2004).

## 6 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia utilizada para a caracterização dos suportes cerâmicos obtidos. Uma breve descrição sobre processamento cerâmico será realizada, sendo discutido em maiores detalhes no APÊNDICE A.

Conforme discutido, um dos principais parâmetros do suporte cerâmico é a porosidade, pois o material deve permitir o livre fluxo de solvente durante a filtração. Desta forma, é necessário para sua caracterização e avaliação, um método rápido, acurado, de baixo custo e preferencialmente não destrutivo, já que trata-se de uma importante propriedade de materiais em aplicações como membranas.

Muitas técnicas utilizadas na determinação da porosidade envolvem a imersão de amostras em líquidos. No entanto, para materiais altamente porosos, a impregnação da amostra por líquido faz com que o volume do material medido seja menor, e consequentemente a densidade será superestimada (PENNING, 1989).

A permeabilidade do suporte, outro parâmetro importante, pode ser considerada como uma medida da facilidade que o material oferece à passagem de um dado solvente (ou solução). Este parâmetro pode ser calculado indiretamente a partir de medidas do fluxo permeado (HABERT, 2006).

De acordo com Oliveira (2013), a caracterização morfológica, geralmente realizada por microscopia, é fundamental para se obter informações adicionais sobre a estrutura das membranas.

### 6.1 OBTENÇÃO DOS SUPORTES CERÂMICOS

A primeira etapa consiste em preparar uma suspensão cerâmica em que compostos orgânicos são adicionados com o objetivo de melhorar algumas propriedades (DELCOLLE, 2010).

Entre os aditivos mais utilizados, cabe destacar os lubrificantes e plastificantes, que são incorporados à mistura com a finalidade de aumentar a plasticidade e reduzir o atrito das partículas com as paredes do molde no processo de prensagem (NORTON, 1973).

Partículas cerâmicas são geralmente submicrométricas, o que acarreta em inconvenientes para a conformação por prensagem devido à baixa fluidez, o que faz com que estas partículas se aglomerem de forma irregular, gerando baixo empacotamento. Para contornar este problema, o pó cerâmico é submetido a um processo de granulação, que consiste na formação de grânulos esféricos e de

composição homogênea. O principal método empregado para esta finalidade é a secagem por *spray-dryer* (Figura 6.1), no qual uma suspensão aquosa de pós cerâmicos é pulverizada em uma câmara aquecida, ocorrendo rápida evaporação da água e formação de grânulos do pó cerâmico. As variáveis envolvidas na secagem por *spray-dryer* são: umidade, grau de defloculação, características dos grânulos (distribuição de tamanho e fluidez), grau de deformação, densidade e resistência mecânica dos grânulos (SANTOS, 2012).

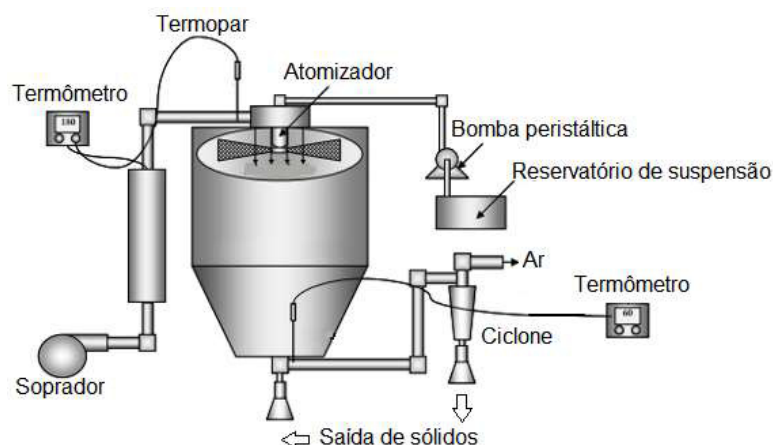


Figura 6.1 – Diagrama esquemático do equipamento *spray-dryer* (MAZZA, 2001).

Suspensões bem defloculadas ao serem submetidas à secagem por *spray-dryer* originam grânulos contendo elevado empacotamento de partículas e resistentes à deformação. Já soluções parcialmente defloculadas, apresentam grânulos menos densos, provocando a eliminação da porosidade intergrânulos. Por outro lado, grânulos altamente densos são mais resistentes, nos quais a persistência da porosidade intergranular irá originar defeitos nos corpos sinterizados, reduzindo a resistência mecânica do material (SANTOS, 2012).

Uma programação de secagem adequada deve ser executada para que a água seja removida antes da operação de queima, uma vez que sua evaporação no forno pode provocar trincas ou até mesmo, a explosão da peça (KOSHIMIZU, 2008).

Como citado, um importante resultado da secagem por *spray-dryer* é a obtenção de grânulos esféricos e de composição homogênea, que melhoram a fluidez e o empacotamento do pó cerâmico, características necessárias para o processo subsequente: a conformação por prensagem a seco (SANTOS, 2012).

O preenchimento da matriz é um processo fundamental para a prensagem. Os grânulos devem fluir de forma que o preenchimento seja uniforme e reprodutível,



propiciando alta densidade solta (*loose density*). Grânulos maiores fluem melhor que os mais finos (5  $\mu\text{m}$ ). A fluidez de um pó é analisada pelo tempo que determinada massa de pó leva para escoar através de um orifício com diâmetro padronizado (SANTOS, 2012).

Como o nome indica, no método de prensagem a seco, o teor de água (umidade) deve ser baixo (até 15% em peso). A faixa de pressão aplicada pode variar de acordo com a densidade requerida, que pode atingir centenas de quilogramas-força por centímetro quadrado ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) (NORTON, 1973).

A compactação ocorre quando um processo de compressão induz um decréscimo no volume de poros, com um consequente aumento da densidade, causando modificações na estrutura e na distribuição espacial de poros. O processo de compactação influencia propriedades físicas como: densidade, porosidade e a distribuição de tamanho de poros (PIRES, 2004).

Um dos problemas na prensagem a seco quando a força é aplicada apenas sobre um eixo, é a obtenção de uma densidade não-uniforme, em decorrência da distribuição de pressão apresentar um comportamento conforme mostrado na Figura 6.2 (NORTON, 1973).

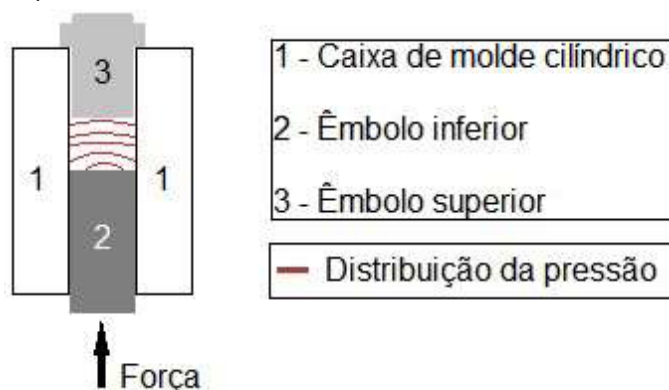


Figura 6.2 – Distribuição da pressão no interior de um molde cilíndrico.

Por esse motivo, para a produção de pequenas peças geralmente adiciona-se um lubrificante no interior do molde. Além disso, este aditivo permite a utilização de pressões mais elevadas, para que sejam minimizadas as quantidades de trincas nas peças. No entanto deve-se observar que há um limite máximo para a pressão aplicada no processo, uma vez que o ar preso nos poros não terá tempo para sair; aliviando a pressão interna, esse ar muito comprimido expande e produz trincas ao redor das superfícies externas da peça, que são chamadas laminações por pressão.

Com a finalidade de evitar este problema, aplica-se uma carga inicial baixa, em seguida, alivia-se a pressão e aguarda um tempo que permita o escape do ar e, então, aplica-se a pressão desejada (NORTON, 1973).

Na etapa de extração da peça, deve-se levar em consideração o acúmulo de energia elástica resultante da compactação, o que pode ocasionar defeitos. Esta energia começa a ser dissipada quando a carga aplicada cessa e a peça é extraída, havendo um pequeno aumento de suas dimensões, efeito conhecido como expansão de extração. Este efeito facilita a extração da peça do êmbolo, mas quando as variações nas dimensões são excessivas, a mesma pode vir a ser danificada. Os motivos que podem levar ao aumento excessivo da expansão de extração são: carga aplicada superior à necessária para o processo e elevada concentração de aditivos (SANTOS, 2012).

Por fim, a etapa de sinterização é uma das mais importantes, pois as peças a verde serão consolidadas, isto é, onde as propriedades do produto cerâmico serão desenvolvidas. A sinterização deve ocorrer abaixo da temperatura de fusão, possibilitando o crescimento de grãos e a densificação do material (KOSHIMIZU, 2008).

Na sinterização, é recomendado aplicar baixas taxas de aquecimento, para garantir a eliminação total dos materiais orgânicos, os quais não são removidos durante a secagem. Posteriormente, pode-se utilizar maiores taxas de aquecimento até atingir a temperatura de sinterização do material, com a finalidade de evitar tensões térmicas durante o processo (KOSHIMIZU, 2008).

Durante a queima são produzidos gases, que podem escapar da peça através da superfície, por meio de poros interconectados. Para algumas composições cerâmicas, pode ocorrer formação de fase líquida, a qual pode bloquear os poros antes dos gases serem eliminados, gerando trincas na peça (KOSHIMIZU, 2008).

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INICIAL

A caracterização do pó cerâmico e do agente formador de poros é uma etapa fundamental, tanto no que diz respeito à distribuição do tamanho de partículas, quanto à composição química.

A caracterização química pode ser realizada por meio de raios-X, podendo ser melhor aplicada quando o elemento sob análise encontra-se disperso em matriz constituída por átomos de peso atômico baixo, pois absorverão pouco da radiação

incidente (CANEVAROLO, 2002).

A geração de raios-X ocorrerá pelo bombardeamento de um alvo (denominado fonte) por elétrons de alta energia. Uma vez que cada camada possui vários subníveis, diversas emissões serão possíveis em termos de energia. Assim como outras técnicas espectroscópicas, é necessário que o feixe de radiação seja monocromático. Para que seja obtido este feixe monocromático, pode-se utilizar um cristal, chamado monocromador (CANEVAROLO, 2002).

O detectores mais utilizados fundamentam-se na cintilação, baseada no fato de que materiais irradiados por raios-X emitem fótons, os quais podem ser analisados quantitativamente por uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico resultante é representado em gráfico *Intensidade do sinal x Ângulo de espalhamento (2 $\theta$ )* (CANEVAROLO, 2002).

## DECOMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura (ou tempo) enquanto esta, geralmente em pó, é submetida a um programa de aquecimento. Ao sofrer degradação, o material perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra esta perda de massa (LUCAS, 2001).

O resultado da análise é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido (ou ganho). Em geral, as análises são realizadas sob fluxo de um gás inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) onde a amostra é termicamente mais estável em relação ao ar atmosférico (LUCAS, 2001).

Para o cálculo de perda de massa, deve-se utilizar a Equação 6.1 (OLIVEIRA, 1995):

$$\delta = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \% \quad (6.1)$$

Onde: m<sub>i</sub> - massa do corpo cerâmico a verde (g); m<sub>f</sub> - massa do corpo cerâmico após a sinterização (g).

## 6.3 POROSIDADE DOS MATERIAIS SINTERIZADOS

A porosidade do material pode ser expressa como uma razão de volume de vazios em relação ao volume total, ou seja, é uma quantidade adimensional,

geralmente expressa em porcentagem, conforme a Equação 6.2 (Al-SAADIAND, 2012).

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \cdot 100 \% \quad (6.2)$$

Onde:  $V_p$  – volume total de poros ( $\text{cm}^3$ );  $V$  – volume total do material ( $\text{cm}^3$ ).

#### POROSIDADE POR MEDIDAS FÍSICAS (POROSIDADE GEOMÉTRICA)

Alternativamente a porosidade pode ser determinada em função da densidade do material. É uma técnica rápida, que permite o cálculo da porosidade total através de medidas das dimensões físicas. Inicialmente deve-se determinar a densidade do material analisado, através da Equação 6.3:

$$\rho_m = \frac{m}{V} \quad (6.3)$$

Onde:  $m$  – massa do material (g);  $V$  – volume do material ( $\text{cm}^3$ ).

Segundo o Sistema Internacional de Unidades, a densidade é expressa em  $\text{kg.m}^{-3}$ , entretanto é mais comumente expressa em unidades de  $\text{g.cm}^{-3}$ . A densidade é uma propriedade específica, isto é, cada substância pura possui uma densidade própria (MONTANHEIRO, 1990).

Em seguida, de posse ao valor da densidade do material totalmente denso, é possível calcular a porosidade do material através da Equação 6.4 (BARBOSA, 1999):

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_f}\right) \cdot 100 \% \quad (6.4)$$

Onde:  $\rho_m$  - densidade do material sinterizado ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $\rho_f$  - densidade do material utilizado na fabricação ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

#### POROSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES

O Princípio de Arquimedes pode ser enunciado da seguinte maneira: “Um fluido em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado (MAZALI, 2010). O valor em módulo do empuxo é

dado pela Equação 6.5 (SEARS, 2008):

$$F_e = \rho_L \cdot V_L \cdot g \quad (6.5)$$

Onde:  $\rho_L$  – densidade do fluido ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) ;  $V_L$  – volume do fluido deslocado ( $\text{cm}^3$ );  $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{cm.s}^{-2}$ ) .

Segundo Costa (2009), como a densidade está relacionada à porosidade do material, é possível determinar este parâmetro em função do volume de líquido deslocado.

Se for submerso em líquido um monólito (corpo sólido) de forma e volume idênticos ao da porção líquida considerada, não se alteram as condições de equilíbrio para o líquido. Então, as forças hidrostáticas, cuja resultante é o empuxo, continuarão a equilibrar o peso do líquido que agora foi deslocado pelo monólito. Dessa forma, o empuxo estará agindo sobre o monólito, equilibrando o peso do corpo, dado pela Equação 6.6 (MAZALI, 2010):

$$P_m = \rho_m \cdot V_m \cdot g \quad (6.6)$$

Onde:  $\rho_m$  – densidade do monólito ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $V_m$  - volume do monólito ( $\text{cm}^3$ ).

Assumindo que o monólito esteja totalmente imerso no líquido, o volume do líquido deslocado é igual ao volume do monólito, assim (MAZALI, 2010):

$$F_e \cdot \rho_m = P_m \cdot \rho_L \quad (6.7)$$

Como  $\rho_m > \rho_L$  , resulta que  $P_m > F_e$ . Em consequência, o monólito fica sujeito a uma força resultante, denominada peso aparente, cuja intensidade é dada pela Equação 6.8 (MAZALI, 2010):

$$P_{AP} = P_m - F_e \quad (6.8)$$

Assim:

$$\rho_m = \frac{P_m}{P_m - P_{AP}} \cdot \rho_L \quad (6.9)$$

A Equação 6.9 pode ser reescrita como (MAZALI, 2010):

$$\rho_m = \frac{m_m}{m_m - m_{AP}} \cdot \rho_L \quad (6.10)$$

Onde:  $m_m$  – massa do monólito (g);  $m_{AP}$  - massa aparente do monólito (g).

No entanto, a Equação 6.10 é utilizada apenas para determinação da densidade de monólitos não porosos. Dessa forma, para monólitos que apresentam certa porosidade, ao medir-se o peso aparente do monólito poroso deve-se considerar o volume de líquido deslocado para preencher os poros. Assim, o peso aparente de um monólito poroso será dado pela Equação 6.11 (MAZALI, 2010):

$$P_{AP}^P = P_U - \rho_a \cdot V_L^P \quad (6.11)$$

Onde:  $P_U$  - peso do monólito com os poros preenchidos pelo líquido (g);  $V_L^P$  - volume de líquido utilizado para preencher os poros (cm<sup>3</sup>).

Portanto, para monólitos porosos, a densidade aparente é calculada através da Equação 6.12 (MAZALI, 2010):

$$\rho_{AP}^P = \frac{P_m^P}{V_L^P} \quad (6.12)$$

Assim, a densidade de um monólito poroso pode ser calculada através da Equação 6.13 (MAZALI, 2010):

$$\rho_S^P = \frac{m_m^P}{m_U - P_{AP}^P} \cdot \rho_L \quad (6.13)$$

Onde:  $m_m^P$  - massa do monólito poroso seco (g);  $m_U$  - massa do monólito poroso com os poros preenchidos por líquido (g);  $m_{AP}^P$  - massa aparente do monólito poroso, com os poros preenchidos pelo líquido, imerso no líquido.

Dessa forma, o método necessita da realização de três pesagens (incluindo a correção para a densidade do ar), conforme mostram as Equações 6.14 – 6.16 (PENNING, 1989):

$$m_1 = m_m - \rho_{ar} (V - V_p) \quad (6.14)$$

$$m_2 = m_m - \rho_L (V - V_L^P) + \rho_{ar} (V - V_L^P) \quad (6.15)$$

$$m_3 = m_m + \rho_L \cdot V_L - \rho_{ar} (V - V_p + V_L^P) \quad (6.16)$$

Onde:  $m_m$  – massa do material seco (g);  $\rho_{ar}$  – densidade do ar;  $V_L^P$  – volume do líquido que preenche o material;  $V_p$  – volume dos poros.

Um diagrama esquemático ilustrando estas situações é apresentado na Figura 6.3:

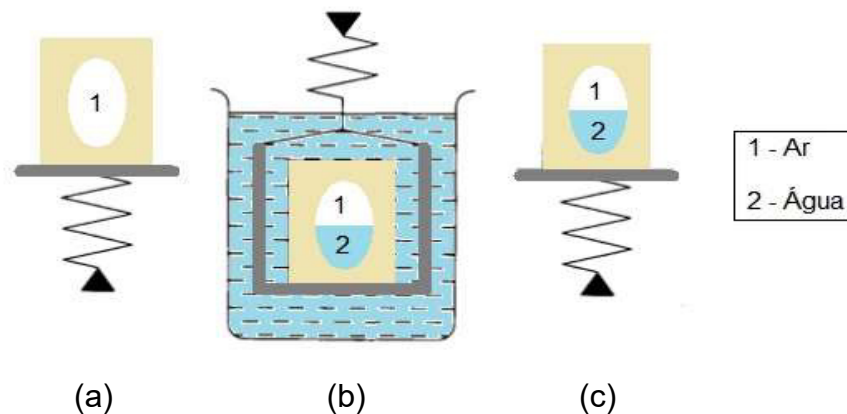


Figura 6.3 – Pesagem do material nas situações: (a) seco; (b) suspenso em líquido; (c) saturado de líquido (PENNING, 1989) *Adaptado*.

A combinação das Equações 6.15 e 6.16, permite o cálculo da densidade da amostra, conforme indicado através da Equação 6.17 (PENNING, 1989):

$$\rho = \frac{m}{V} = \rho_{ar} + \frac{(\rho_L - \rho_{ar}) \cdot (m_1 - \rho_{ar} \cdot V_p)}{m_3 - m_2} \quad (6.17)$$

A Equação 6.17 pode ser simplificada, pois a densidade do ar é muito menor em comparação às outras densidades (PENNING, 1989):

$$\rho^0 = \rho_L \cdot \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad (6.18)$$

A determinação da porosidade será obtida utilizando-se a Equação 6.19 (AL-SAADIAND, 2012):

$$\varepsilon = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \% \quad (6.19)$$

No entanto, o método depende da constância de volume do líquido durante a

segunda e a terceira pesagem. Este requisito pode ser obtido ao escolher um líquido apropriado com alta viscosidade em combinação com más propriedades de molhamento, isto porque o tempo necessário para o líquido preencher um poro depende linearmente da viscosidade do fluido. Sendo assim, uma alta viscosidade irá garantir que o processo de infiltração seja muito lento (PENNING, 1989).

A Tabela 6.1 mostra os valores de alguns parâmetros relevantes para água e mercúrio (PENNING, 1989):

Tabela 6.1 – Propriedades físicas para água e mercúrio a 20 °C (PENNING, 1989).

Propriedades Relevantes da Água e Mercúrio a 20 °C		
Propriedade	Água	Mercúrio
Tensão superficial (mN.m <sup>-1</sup> )	72,75	475
Viscosidade ((mN.s).m <sup>-2</sup> )	1,0025	1,589
Pressão de vapor (Pa)	2333,5	0,1627
Capacidade calorífica (J.(kg.K) <sup>-1</sup> )	4181,6	139,5
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,99823	13,546
Coeficiente de expansão térmica (.10 <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,21	0,18

A Tabela 6.1 revela algumas vantagens da água, como: a baixa tensão superficial reduz forças associadas a meniscos formados ao redor do fio da balança suspensa; inércia química e pode ser removida da amostra facilmente; o baixo coeficiente de expansão térmica e uma alta capacidade calorífica reduz a influência de perturbações mecânicas e térmicas na densidade do líquido. Por outro lado, a água apresenta algumas desvantagens, como: a baixa viscosidade impossibilita que o processo de infiltração seja extremamente lento; a baixa densidade reduz a diferença entre a massa seca e a massa úmida e consequentemente, a precisão; a alta pressão de vapor favorece a formação de bolhas na interface do material com o ar (PENNING, 1989).

Então conclui-se que é inadequado determinar microporosidade utilizando a água devido à sua baixa tensão superficial. Obviamente independente do fluido utilizado, será possível apenas determinar a porosidade aberta (COSTA, 2009).

## POROSIDADE POR TRANSMISSÃO DE RAIOS GAMA

Segundo Moreira (2009), metodologias nucleares se tornam técnicas



alternativas para caracterização estrutural de materiais porosos.

Especificamente, a técnica de transmissão de raios gama permite a determinação de porosidade sem interferir na integridade física da amostra (Al-SAADIAND, 2012) e também sem necessitar de uma preparação prévia (PIRES, 2006).

Segundo Pöttker (2001), a técnica permite caracterizar vários aspectos, tais como: densidade, perfil e distribuição espacial dos poros.

Baseia-se na atenuação que um feixe de radiação gama sofre ao atravessar um material (COSTA, 2009). Então, para a determinação da porosidade total por este método, é necessário calcular o coeficiente de atenuação linear do material analisado (Al-SAADIAND, 2012). Uma descrição mais detalhada sobre conceitos de física nuclear encontra-se no APÊNDICE B.

Entretanto é apenas necessário compreender que os fótons que não sofrem interação seguem a lei de Beer-Lambert. Dessa forma, a intensidade de um feixe estreito e colimado de radiação gama que atravessa o material é obtido através da Equação 6.20 (Al-SAADIAND, 2012):

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (6.20)$$

Onde:  $I$  – intensidade do feixe que atravessa o material (contagens.s<sup>-1</sup>);  $I_0$  – intensidade do feixe incidente no material (contagens.s<sup>-1</sup>);  $\mu$  – coeficiente de atenuação linear (cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>);  $x$  – espessura do material (cm).

Geralmente é utilizado um coeficiente mais acurado para caracterizar o material, denominado coeficiente de atenuação de densidade independente (PIRES, 2006). O coeficiente de atenuação linear pode ser escrito em função deste parâmetro através da Equação 6.21 (MOREIRA, 2009):

$$\mu = \mu' \cdot \rho \quad (6.21)$$

Onde:  $\mu'$  - coeficiente de atenuação mássico (cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>);  $\rho$  - densidade do material (g.cm<sup>-3</sup>).

Por fim, o cálculo da porosidade do material em relação ao coeficiente de

atenuação linear é obtido através da Equação 6.22 (MOREIRA, 2009):

$$\varepsilon = \left( \frac{\mu_f - \mu_m}{\mu_f} \right) \cdot 100 \% \quad (6.22)$$

Onde:  $\mu_f$  – coeficiente de atenuação linear para o material isento de poros ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ );  
 $\mu_m$  – coeficiente de atenuação linear do material analisado ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

#### CÁLCULO DA CONEXÃO ENTRE POROS

Devido à porosidade interconectada ser a porosidade efetiva de filtração, a sua estimativa é fundamental. A fração volumétrica de poros conectados é determinada através da Equação 6.23 (BARBOSA, 1999):

$$F_i = \varepsilon \cdot \tau \quad (6.23)$$

Onde:  $\varepsilon$  – porosidade geométrica do material;  $\tau$  - tortuosidade, calculada pela Equação 6.24 (BARBOSA, 1999):

$$\tau = \frac{\rho_h - \rho_f}{\rho_L - \rho_f} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_h} \quad (6.24)$$

Onde:  $\rho_h$  - densidade hidrostática ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );  $\rho_f$  - densidade do material isento de poros ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Para a determinação da densidade hidrostática deve-se utilizar um líquido que não penetre nos poros interconectados (BARBOSA, 1999).

#### 6.4 FLUXO PERMEADO

Segundo Delcolle (2010), o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão, calculado através da Equação 6.25:

$$J = a \cdot \Delta p \quad (6.25)$$

Onde:  $a$  – constante que depende de características da membrana e da solução.

Considerando o transporte de massa perpendicular à superfície da membrana, a

Equação 6.26 pode ser escrita como (DELCOLLE, 2010):

$$J = a \cdot \frac{\Delta p}{x} \quad (6.26)$$

Onde: x – espessura do material (cm).

A constante “a” que aparece nas Equações 6.25 e 6.26 depende de características físicas da solução como densidade e viscosidade; e de características físicas da membrana: porosidade, permeabilidade e tortuosidade (DELCOLLE, 2010).

De acordo com Pontes (2010), em relação às características físicas da solução, a de maior importância é a densidade. O fluxo de massa pode então ser escrito conforme a Equação 6.27 (PONTES, 2010):

$$J = \frac{m}{\Delta t \cdot A} \quad (6.27)$$

Onde: m – massa de fluido que cruza a superfície da membrana (g); A – área da membrana (mm<sup>2</sup>); Δt – intervalo de tempo (s).

Além disso, a Equação 6.26 demonstra que o fluxo de massa é mantido por um gradiente de pressão (PONTES, 2010). Lembrando que a pressão atua perpendicularmente à superfície do material, geralmente expressa em N.m<sup>-2</sup>, ou quando for conveniente utiliza-se a relação dada pela Equação 6.28 (SEARS, 2008):

$$1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \quad (6.28)$$

Em relação às características da membrana, destaca-se a permeabilidade, seja o coeficiente de permeabilidade viscosa, α, ou o coeficiente de permeabilidade inercial, β. Neste caso, a descrição clássica de passagem de um fluido através de um sólido poroso é dada pela Equação 6.29, conhecida como a Lei de Darcy (BARBOSA, 1999):

$$J = \alpha \cdot \frac{A \cdot \Delta p}{\eta \cdot x} \quad (6.29)$$

Onde: J – fluxo de massa (mm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>); A – área da superfície da membrana (mm<sup>2</sup>); Δp – diferença de pressão (bar); α – coeficiente de permeabilidade (mm.s<sup>-1</sup>);

$\eta$  - viscosidade do fluido ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ );  $x$  – espessura do filtro ou comprimento do tubo (mm).

A Equação 6.29 é válida apenas para baixas velocidades de escoamento e pressões moderadas, que corresponde à região do fluxo laminar (BARBOSA, 1999).

Por outro lado a Equação de Poiseuille pode ser considerada a expressão recíproca da resistência ao fluxo oferecido por uma membrana. É também escrita em termos do coeficiente de permeabilidade, dada pela Equação 6.30 (BARBOSA, 1999):

$$J = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \alpha \cdot x} \quad (6.30)$$

Onde:  $r$  – raio do filtro (mm);  $x$  – espessura do filtro ou comprimento do tubo (mm).

No entanto, devido à complexidade da geometria dos poros do material sinterizado, a forma das Equações 6.29 e 6.30 normalmente não é satisfatória (BARBOSA, 1999).

Assim, considerando que em materiais porosos, os poros sejam capilares cilíndricos em série, o fluxo líquido através de um poro é dado pela Equação 6.31, conhecida como lei de Poiseuille (BARKER, 2004):

$$j = \frac{(\pi \cdot (2r^4))}{(128 \cdot \eta \cdot x)} \cdot \Delta p \quad (6.31)$$

Onde:  $\Delta p$  – diferença de pressão através do poro (bar);  $\eta$  – viscosidade do fluido ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ );  $x$  – comprimento do poro ou espessura da membrana (mm).

O fluxo por unidade de área da membrana, é a soma dos fluxos através dos poros individuais, dado pela Equação 6.32 (BARKER, 2004):

$$J = y \cdot \frac{(\pi \cdot (2r^4))}{(128 \cdot \eta \cdot x)} \cdot \Delta p \quad (6.32)$$

Onde:  $y$  – número de poros por milímetro quadrado da membrana.

Para membranas com poros de aproximadamente mesma dimensão e distribuição

homogênea, o número de poros por milímetro quadrado é dado pela Equação 6.33 (BARKER, 2004):

$$y = \frac{\varepsilon}{\pi \cdot r^2} \quad (6.33)$$

Se os poros possuírem formato cilíndrico, a equação de Hagen-Poiseuille (Equação 6.34) pode ser utilizada (DELCOLLE, 2010):

$$J = \alpha \cdot \Delta p \quad (6.34)$$

Sendo:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_s \cdot r_m^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau \cdot x} \quad (6.35)$$

Onde:  $\varepsilon_s$  – porosidade superficial da membrana;  $r_m$  – raio médio dos poros (mm);  $\eta$  – viscosidade da solução ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $\tau$  - tortuosidade dos poros;  $x$  – espessura da membrana (mm);  $\alpha$  – permeabilidade da membrana à solução ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

No entanto, se o material poroso possuir poros com formato semelhante à esferas que se tocam tangencialmente, característico de materiais sinterizados, a Equação 6.35 pode ser reescrita conforme a Equação 6.36 (DELCOLLE, 2010):

$$\alpha = \frac{\varepsilon_s^2}{k \cdot \eta \cdot \tau \cdot S^2 (1 - \eta^2)} \cdot \frac{1}{x} \quad (6.36)$$

Onde:  $k$  – constante de Kazemi-Carman;  $S$  – área superficial por unidade de volume do meio poroso ( $\text{mm}^{-1}$ ).

As Equações 6.35 e 6.36 admitem que a membrana é inerte ao solvente e que a mesma não se deforma (DELCOLLE, 2010).

A permeabilidade também é influenciada pela forma e tamanho médio de poros, que dependem da granulometria do pó utilizado na confecção do filtro e das variáveis de processamento, como por exemplo, a pressão de compactação: quanto maior for, menor será a permeabilidade obtida após sinterização (BARBOSA, 1999).

Um dos problemas em prever a permeabilidade das membranas é devido ao fato da permeabilidade ser igual ao produto do coeficiente de difusão e o coeficiente de sorção. O coeficiente de sorção é o termo que liga o componente de

concentração da fase fluida com sua concentração na fase da membrana, sendo um termo de equilíbrio, então princípios termodinâmicos podem ser utilizados. Entretanto, o coeficiente de difusão é um termo cinético que reflete o efeito do meio envolvido no movimento molecular dos componentes permeantes. O cálculo do coeficiente de difusão no líquido e no gás é possível, mas o cálculo dos coeficientes de difusão em sólidos é muito mais difícil. Uma alternativa é através do cálculo de dinâmicas moleculares (BARKER, 2004).

Além disso, segundo Soares (1998), o pH e a força iônica exercem efeito sobre a permeabilidade da membrana.

Contrastando com a permeabilidade, tem-se a medida da resistência ( $\Omega$ ) que o meio poroso oferece ao fluxo. No entanto, qualquer que seja o modelo utilizado para o cálculo do fluxo do solvente, parte do fluxo permeado do soluto, pode ser calculado com o auxílio da lei de Fick da difusão, expressa pela Equação 6.37 (HABERT, 2006):

$$J_s = j_c \cdot C_m - D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (6.37)$$

Onde:  $j_c$  – taxa de transferência do componente ou fluxo ( $\text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $dC/dx$  – gradiente de concentração do componente ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_m$  – concentração média do soluto entre os dois lados da membrana ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $D$  – coeficiente de difusão do soluto na fase líquida ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Na Equação 6.37, o primeiro termo é atribuído à contribuição convectiva ao fluxo do soluto em decorrência do fluxo do solvente. Já o segundo termo caracteriza a parcela difusiva do fluxo do soluto. No entanto, a contribuição difusiva ao fluxo de soluto é desprezível, face à parcela convectiva, em processos cuja força motriz é o gradiente de pressão (HABERT, 2006).

## MODELO DAS RESISTÊNCIAS

Como consequência da polarização de concentração e da incrustação, são geradas resistências adicionais à transferência de massa através da membrana. Cada fenômeno corresponde a uma resistência adicional ao transporte, conforme mostra a Figura 6.4 (HABERT, 2006).

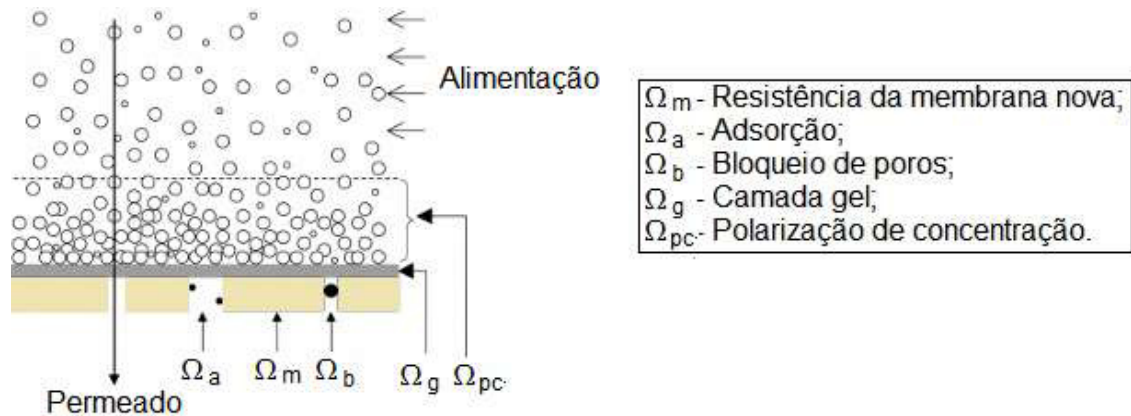


Figura 6.4 – Resistências à transferência de massa em PSM (HABERT, 2006)  
*Adaptado.*

Segundo Habert (2006), a relação entre a diferença de pressão aplicada e o fluxo permeado entre os dois lados da membrana pode ser expressa conforme a Equação 6.38:

$$J = \frac{1}{\eta \cdot \Omega_T} \cdot \Delta p \quad (6.38)$$

Onde:  $\Omega_T$  – resistência total à transferência de massa ( $m^2 \cdot kg^{-1}$ );  $\eta$  – viscosidade da solução que permeia a membrana ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

A resistência geralmente possui a forma da Equação 6.39 (HABERT, 2006):

$$\Omega = \frac{1}{(\eta \cdot \alpha)} \quad (6.39)$$

## MODELO OSMÓTICO

Assume que a queda no valor de fluxo em relação ao solvente puro, é devido à pressão osmótica do soluto na solução, nas condições operacionais do sistema. Então, o fluxo permeado seria equivalente ao valor do fluxo de solvente puro, se o sistema fosse operado a uma pressão, ou diferença de pressão dada pela Equação 6.40 (HABERT, 2006):

$$\Delta P - \Delta \pi = [\pi(C_m) - \pi(C_p)] \quad (6.40)$$

Onde:  $\Delta \pi$  - diferença entre a pressão osmótica de uma solução em contato com a membrana (em uma concentração  $C_m$  de soluto) e a pressão osmótica da solução permeada (a concentração  $C_p$  do soluto).

Por este modelo, o fluxo permeado pode ser expresso pela Equação 6.41 (HABERT, 2006):

$$J = \alpha \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (6.41)$$

Segundo Habert (2006), a força motriz para o transporte, neste caso será:  $(\Delta p - \Delta \pi)$ .

## 6.5 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO FÍSICA

O tamanho de sólido retido pelo filtro pode ser determinado utilizando uma suspensão de partículas sólidas com distribuição granulométrica conhecida. A eficiência será obtida medindo-se a distribuição granulométrica das partículas antes e após a filtração (BARBOSA, 1999).

Segundo Oliveira (2013), este método é conhecido como retenção nominal ou *cut-off*, em que uma alta eficiência de filtração requer que a rejeição seja superior a 99% .

De acordo com Bastos (2015), valores superiores a 95% já são adequados para o tratamento de alguns tipos de rejeitos.

Fraca interação entre as espécies e a membrana, concentração baixa de soluto, fluxo de alimentação entre laminar-turbulento e valor de fluxo permeado baixo, são as principais recomendações para a obtenção de bons resultados nesta análise (HABERT, 2006).

Existe também uma grande influência da pressão operacional nos resultados obtidos. Este fato é representado pela menor rejeição da membrana de moléculas de dada massa molar à medida que a pressão é aumentada, devido à deformação da macromolécula provocada pela tensão de cisalhamento na entrada do poro (HABERT, 2006).

A seletividade é definida de acordo com o processo aplicado: quando a força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva é medida através do coeficiente de rejeição (BARBOSA, 1999). Este parâmetro é definido a partir da Equação 6.42 (OLIVEIRA, 2013):

$$R = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100 \% \quad (6.42)$$

Onde:  $A_1$  – parâmetro característico da solução de alimentação;  $A_2$  – parâmetro característico da solução permeada.



A Figura 6.5 apresenta a fração relativa para cada tamanho de partícula para a solução inicial, solução retida e solução permeada (BARBOSA, 1999).

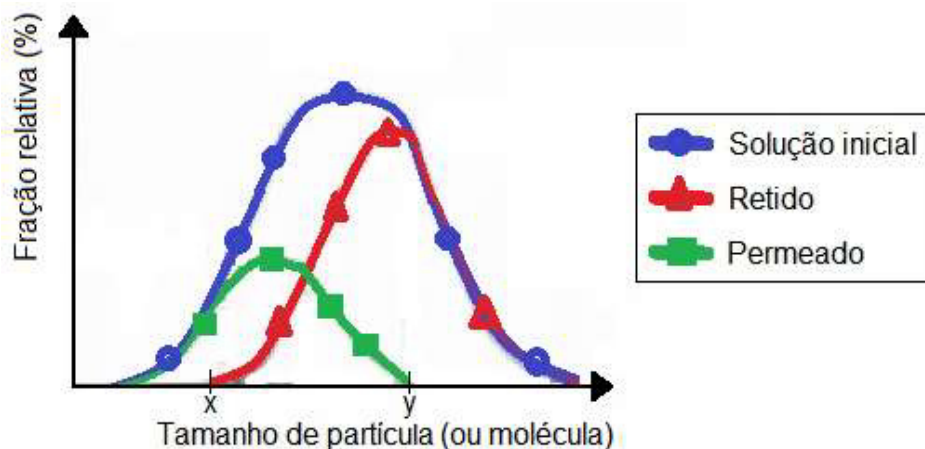


Figura 6.5 – Quantidade relativa em função do tamanho de partícula para as soluções: inicial, retida e permeada (BARBOSA, 1999) *Adaptado*.

Os valores denotados por x e y na Figura 6.5 indicam o intervalo de tamanho que a membrana é capaz de separar (BARBOSA, 1999). Entretanto, na maioria das vezes, leva-se em consideração apenas o valor denotado por y, indicando o tamanho de corte, mais conhecido por *cut-off* (OLIVEIRA, 2013).

É evidente por meio da conservação de massa que:

$$\int \text{inicial} = \int \text{retido} + \int \text{permeado} \quad (6.43)$$

De acordo com Oliveira (2013), o *cut-off* das membranas de nanofiltração situa-se entre 100 e 1000 Da, com poros inferiores a 2 nm.

Porém, como não há uma relação unívoca entre a massa molar das moléculas e suas dimensões principais, não é possível a caracterização completa da membrana utilizando apenas a massa molar como parâmetro. Assim, deve ser levado em consideração também, a forma e flexibilidade das macromoléculas, bem como, possíveis interações com o material da membrana (HABERT, 2006).

## 6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), permite uma caracterização rápida e precisa de uma estrutura porosa. O limite de resolução de microscópios eletrônicos de varredura varia em função do modelo do equipamento. Em geral, é

possível uma caracterização satisfatória de membranas que possuam poros na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  (HABERT, 2006).

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para o estudo de microestrutura e microanálise de raios-X de amostras metálicas, poliméricas, cerâmicas e materiais biológicos (SOARES, 1998).

Os elétrons primários, emitidos pela fonte, atingem a amostra e a sua reflexão é o principal fator de formação de imagem. Elétrons espalhados são os principais formadores de contraste em imagens de campo claro e padrões de difração (CANEVAROLO, 2002).

Os elétrons estão continuamente bombardeando a amostra e pode haver carregamento negativo nas áreas da amostra sob o feixe e em caso de ser elevado, irá defletir os elétrons incidentes e emitidos, arruinando a imagem. Para prevenir este efeito, a amostra deve ser eletricamente condutora para que a corrente depositada sobre o material tenha passagem para um terra elétrico através do porta-amostra (SOARES, 1998).

A imagem é formada pela varredura do feixe na amostra em sincronismo com o feixe de varredura no interior do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo. As bobinas de varredura para defletirem o feixe através da amostra, estão em geral, localizadas no interior das lentes objetivas durante a obtenção da imagem (SOARES, 1998).

De acordo com Canevarolo (2002), o volume de interação aumenta com a voltagem de aceleração e com a diminuição do número atômico dos elementos que constituem a amostra.

Canevarolo (2002) afirma que a resolução espacial de imagens formadas por elétrons retroespalhados é sempre menor que a de elétrons secundários e contém informações sobre as camadas mais profundas da amostra.

Materiais não condutores requerem revestimentos condutivos ou uso de baixa voltagem de aceleração do feixe, com o objetivo de evitar acúmulo de carga negativa sobre a superfície da amostra. O revestimento deve possuir pequena espessura e o material utilizado será função do tipo de sinal que será empregado na análise (CANEVAROLO, 2002). Para esta finalidade, os materiais mais utilizados são: ouro ou carbono (SOARES, 1998). O recobrimento com uma película fina de ouro é realizado em um equipamento denominado *sputtering* (HABERT, 2006).

Segundo Canevarolo (2002), para a análise de pós, efetua-se a deposição

direta sobre uma grade revestida com filme fino de carbono.

Canevarolo (2002) afirma que a observação sem ataque químico é adequada para observar inclusões, trincas e porosidades.

Para a percepção correta da estrutura de uma amostra, é necessário que se produzam variações de intensidade luminosa ou de cor de imagem. Os principais parâmetros para esta finalidade são (CANEVAROLO, 2002):

- Resolução: é função principalmente da voltagem de aceleração do feixe de elétrons. A resolução também é afetada pela espessura da amostra, sendo diretamente proporcional aos efeitos de multiespalhamento do volume excitado (CANEVAROLO, 2002);
- Contraste: as regiões mais claras da imagem são regiões transparentes aos elétrons, conforme ilustra o diagrama esquemático da Figura 6.6 (CANEVAROLO, 2002):

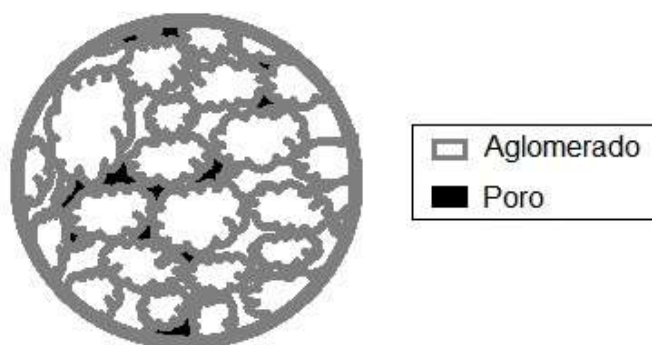


Figura 6.6 – Diagrama esquemático ilustrando a geração de contraste na MEV para um material cerâmico.

## ANÁLISE QUANTITATIVA DE IMAGENS

É possível quantificar a proporção relativa entre as fases ou calcular o diâmetro médio equivalente das partículas. Deve-se ter cautela nesta etapa, pois a maioria das regiões observadas são na verdade projeções das partículas (CANEVAROLO, 2002).

A análise pode ser realizada por raios-X, os quais possuirão uma energia característica, específica do átomo do qual ele foi originado, possibilitando que sejam obtidas informações sobre a composição química da amostra (CANEVAROLO, 2002).

## METALOGRAFIA QUANTITATIVA

Utilizada para acompanhar determinado processo e correlacionar comportamento mecânico com microestrutura. A análise normalmente é realizada utilizando o método de determinação de fração volumétrica em 2D, com o auxílio de uma grade formada por pontos (CANEVAROLO, 2002).

Neste método, conta-se o número de pontos que interceptam a fase de interesse e a partir da Equação 6.44 calcula-se a fração desta fase (CANEVAROLO, 2002).

$$\Phi = \frac{P}{P_T} \quad (6.44)$$

Onde: P – pontos da grade sobre a fase de interesse;  $P_T$  – número total de pontos da grade.

Obviamente quanto menor a grade maior será o desvio padrão. No entanto, atualmente existem *softwares* para análise de imagens, utilizados em metalografia quantitativa (CANEVAROLO, 2002).

## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

O principal objetivo desta seção é descrever as etapas realizadas na caracterização dos suportes cerâmicos obtidos. A escolha do dióxido de titânio comercial como matéria-prima foi em razão de sua disponibilidade e a faixa granulométrica indicada pelo fabricante.

### 7.1 OBTENÇÃO DOS SUPORTES CERÂMICOS

Neste trabalho utilizou-se dióxido de titânio comercial TIONA R-KB-2/BR distribuído pelo fabricante *B'Herzog* com particulados na faixa micrométrica. Foram preparadas três suspensões, duas das quais continham teores de 5 % e 10 % pp. de fécula de batata da marca *Yoki*.

O preparo da suspensão consistiu em inicialmente pesar a quantidade de fécula de batata necessária para a concentração desejada ( $7,500 \pm 0,001$  g ou  $15,000 \pm 0,001$  g), considerando que seriam utilizadas  $150,000 \pm 0,001$  g de dióxido de titânio. Em um béquer graduado mediu-se  $1,00 \pm 0,05$  L de água destilada, adicionando-se o material sólido progressivamente ao béquer, o qual era misturado ao líquido com o auxílio de um misturador mecânico em rotação constante de  $510 \pm 10$  rpm.

Em seguida, realizou-se a adição da quantidade de fécula de batata referente a cada concentração em peso citada. Posteriormente procedeu-se o preparo do algomerante, utilizando para esta finalidade o Álcool Polivinílico (PVA) da marca VETEC, dissolvendo  $10,000 \pm 0,001$  g em  $90 \pm 5$  mL de água MiliQ em um agitador magnético com placa de aquecimento (modelo CERAMAG Midi, da marca IKA) à temperatura de  $67,5 \pm 22,5$  °C. Adicionou-se  $20 \pm 2,5$  mL da solução de PVA formada à polpa no béquer que estava sob agitação mecânica. Adicionou-se  $0,500 \pm 0,001$  g de dispersante DISPERSAM LA da marca Lamberti, de forma cautelosa para não gerar aumento da viscosidade. Por fim, adicionou-se  $500 \pm 5$  mL de água destilada à suspensão e após certa agitação, foi adicionada uma gota ( $\approx 0,035 \pm 0,001$  g) de anti espumate ANTIESPUMA SE 47, da marca Lamberti à polpa, conforme mostra a Figura 7.1.



Figura 7.1 – Preparo da suspensão cerâmica em misturador mecânico.

A agitação contínua é necessária para gerar elevado cisalhamento entre os aglomerados, com a finalidade de quebrá-los em partículas menores. A estabilidade da suspensão preparada foi julgada qualitativamente por alterações na viscosidade, indicando que a adição de DISPERSAM LA garantiu a dispersão dos aglomerados.

Cada solução preparada foi submetida à secagem no *spray-dryer*, do fabricante APV Anhydro AS, modelo Pilot Spray Drying Plant nº 52, com capacidade de evaporação máxima de  $9,3 \text{ kg.h}^{-1}$  (considerando a temperatura de entrada igual a  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de saída de  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), potência total de  $14 \text{ kW}$  e aquecedor elétrico com potência de geração de  $12 \text{ kW}$ . O equipamento está ilustrado na Figura 7.2.

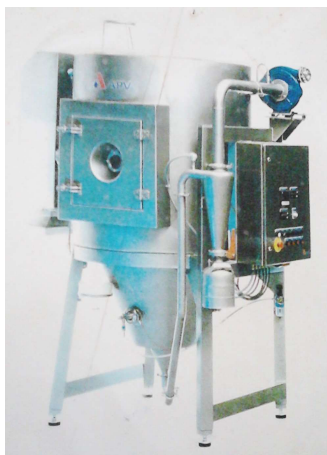


Figura 7.2 – Modelo de equipamento *spray-dryer* utilizado [5].

O equipamento possui um atomizador centrífugo capaz de operar em até  $50000 \text{ rpm}$ . Utiliza-se um moderador de pulso, já que a bomba responsável pela alimentação do equipamento opera de forma peristáltica, sendo posicionada em

relação à entrada de ar de forma a conferir ao sistema, configuração co-corrente.

Aquecido por uma série de resistências, o ar entra na câmara de secagem, com temperatura controlada por um dispositivo micro-processado, onde ajustou-se a temperatura de entrada para  $150 \pm 0,1$  °C. A temperatura é medida na entrada e na saída do equipamento por termômetros digitais. A vazão da suspensão utilizada foi de aproximadamente  $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , determinada pelo tempo de residência necessário para promover a completa secagem dos aglomerados.

A suspensão, atomizada em gotículas, foi dispersada na fase gasosa aquecida através de um disco distribuidor, com rotação de  $1,00 \pm 0,01$  A para ser transformada em material seco (grânulos). Parte dessas partículas, de granulometria grosseira ( $> 1 \mu\text{m}$ ), deixa o secador por gravidade, depositando-se no coletor localizado no fundo do equipamento. O restante é carregado pela corrente gasosa e separado por um ciclone, de granulometria mais fina ( $< 1 \mu\text{m}$ ), conforme ilustra a Figura 7.3.

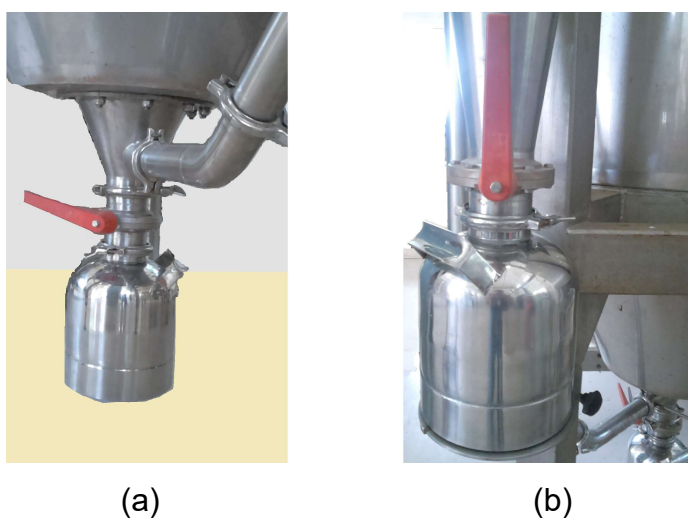


Figura 7.3 – Recolhimento do pó no *spray-dryer* de grânulos (a) grosseiros; (b) finos.

A temperatura do ar na saída do secador, é considerada a variável mais importante no controle do processo. Neste caso foi de  $108 \pm 0,1$  °C, antes da injeção da polpa, e  $93,0 \pm 0,1$  após.

É importante ressaltar que deve haver umidade residual no sólido (em torno de 4%), para que o processo não se desestabilize (MAZZA, 2001).

O tempo aproximado de secagem foi de 35 minutos, quando foi fechada a saída de produto, no entanto continuou-se a injeção de água no equipamento,

enquanto a temperatura de entrada era maior que 100 °C; ao mesmo tempo em que era reduzida progressivamente a rotação do disco distribuidor de polpa (Figura 7.4). Quando a temperatura de entrada reduziu pela metade, o aquecimento foi desligado. Ao observar que a temperatura de saída era menor que 50 °C, a bomba pôde ser desligada. Finalmente, o equipamento foi desligado. A observação da eficiência da secagem foi verificada através da inspeção da parede interna do equipamento, onde não havia material aderido, concluindo-se que a secagem foi satisfatória.

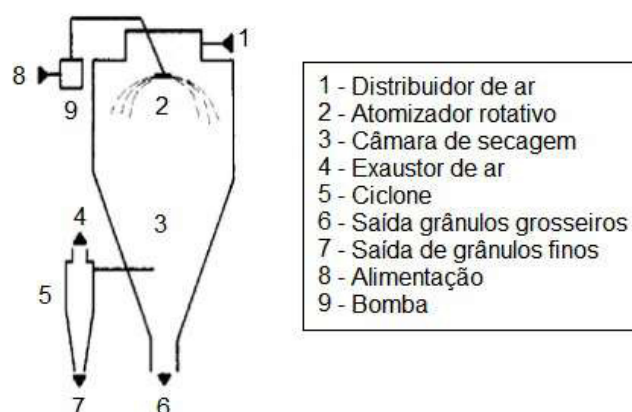


Figura 7.4 – Diagrama esquemático dos principais componentes do *spray-dryer* (SANTOS, 2012) *Adaptado*.

Para análise da morfologia do pó granulado, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura, depositando pequenas quantidades de pó sobre fita de carbono em suporte próprio para o equipamento, retirando o excesso cuidadosamente.

A partir dos grânulos atomizados, foram conformados discos com diâmetro médio de 25 mm e espessura média de 2 mm, a partir de prensagem uniaxial em matriz cilíndrica, conforme ilustra a Figura 7.5.



Figura 7.5 – Prensa uniaxial utilizada na compactação dos suportes cerâmicos.



Para cada prensagem utilizou-se aproximadamente  $1,500 \pm 0,001$  g de pó pulverizado, com pressão de compactação de  $1,5 \pm 0,1$  kgf.cm<sup>-2</sup>. A cada conformação de suporte, a prensa foi limpa para a remoção do pó residual no interior do equipamento, o qual dificultaria o deslocamento do punção. No entanto, foi utilizado apenas um papel seco, pois a umidade poderia favorecer a oxidação da matriz e também propiciar a aderência do pó que seria introduzido posteriormente. O punção móvel foi revestido por fita antiaderente para facilitar a extração do suporte verde. Por fim, as peças tiveram suas rebarbas aparadas por lixa 320. A eliminação de rebarbas após a prensagem foi fundamental, pois estas regiões atuam como concentradores de tensão, podendo propagar trincas na peça durante a sinterização.

Neste processo foram produzidos 54 suportes, sendo 18 para cada concentração de fécula de batata. Os suportes compactados foram pesados.

Para a sinterização dos suportes cerâmicos, utilizou-se um forno de resistência elétrica da marca EDG, modelo 3P-S, sob ar atmosférico, nas temperaturas finais de 1050 °C, 1100 °C e 1150 °C. Os suportes foram dispostos sobre placas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), material muito utilizado em cadinhos para fusão, para evitar reação com o forno, o que iria resultar na contaminação das cerâmicas, conforme ilustra a Figura 7.6.

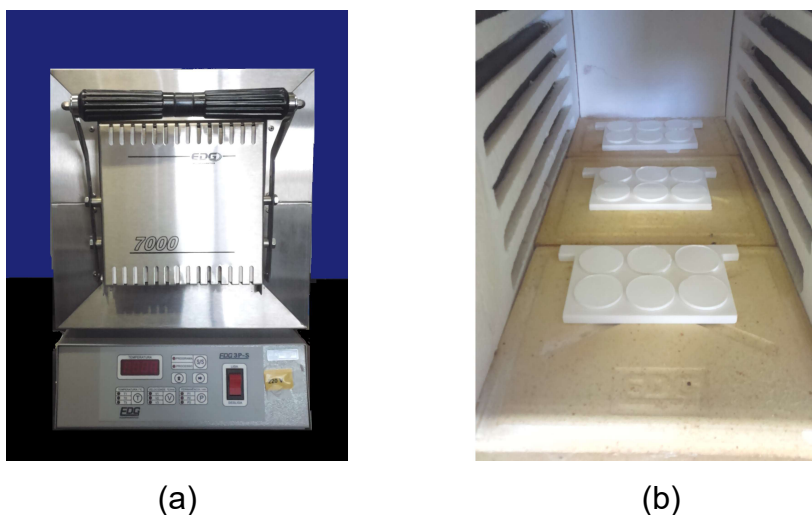


Figura 7.6 – Forno EDG, modelo 3P-S em vista (a) frontal; (b) interna.

Para cada uma das três temperaturas utilizadas, os suportes de mesma composição, devidamente identificados, foram dispostos na mesma posição do forno, para que fossem submetidos ao mesmo gradiente térmico, conforme diagrama esquemático apresentado na Figura 7.7.

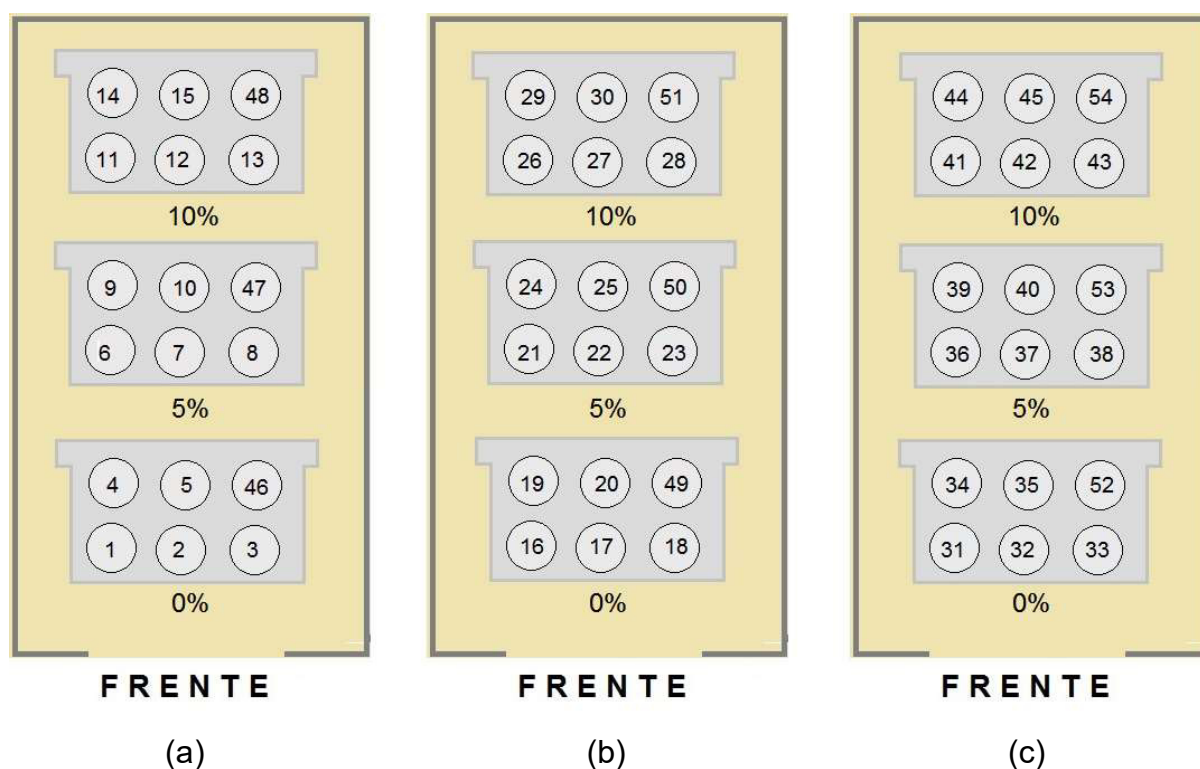


Figura 7.7 – Disposição dos suportes no interior do forno de sinterização a (a) 1050 °C; (b) 1100 °C; (c) 1150 °C.

Utilizou-se o mesmo programa de aquecimento, com controle automático, para as três temperaturas empregadas, conforme ilustrado na Figura 7.8.

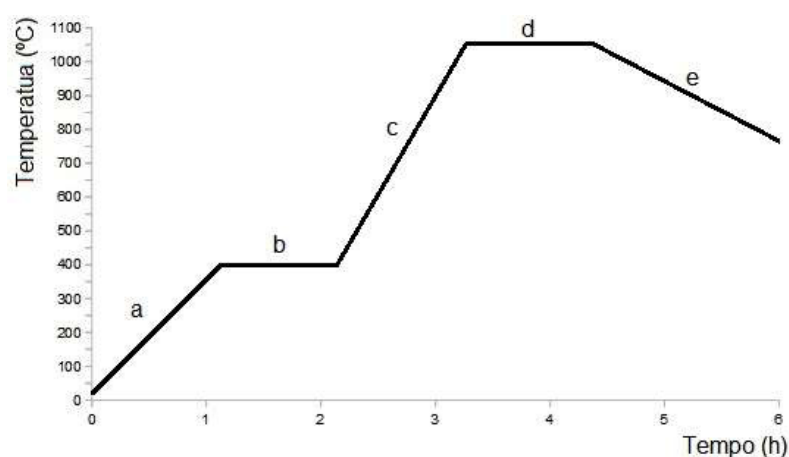


Figura 7.8 – Programa de aquecimento do forno EDG, modelo 3P-S, para a temperatura final de 1050 °C.

Primeiramente optou-se por utilizar taxa de aquecimento baixa para garantir a eliminação total dos compostos orgânicos. Em seguida, a taxa de aquecimento foi aumentada, mas não muito superior à primeira taxa, para não serem introduzidas

tensões térmicas.

Foi importante certificar de que o forno iria ser ligado à temperatura ambiente (e não por padrão, a 0 °C), caso contrário não ocorreria a partida. No intervalo da temperatura ambiente a 400 °C (reta a), a taxa de aquecimento foi programada para 5 °C.min<sup>-1</sup>, impondo a permanência na temperatura máxima deste intervalo por 1 hora (reta b). Em seguida, para o intervalo de 400 °C até 1050 °C (reta c) empregou-se a taxa de aquecimento de 8 °C.min<sup>-1</sup>, impondo a permanência na temperatura final por 1 hora (reta d). Decorrido este tempo, o forno desliga-se automaticamente e o resfriamento ocorreu com o equipamento fechado, o qual só foi reaberto à temperatura ambiente, para não danificar as resistências e os suportes cerâmicos, em decorrência de choque térmico. Como dito, para as outras temperaturas a programação de aquecimento foi a mesma, alterando-se apenas o valor da temperatura existente na interseção das retas c e d da Figura 7.8 (1100 ou 1150 °C).

Para as três programações de aquecimento utilizadas sentiu-se um forte odor entre o intervalo de temperatura de 300 a 365 °C, indicando a completa volatilização do composto orgânico utilizado (fécula de batata) e aditivos.

Após a sinterização, os suportes foram pesados em balança analítica e tiveram as suas dimensões medidas por micrômetro da marca MITUTOYO (Figura 7.9). Para cada suporte cerâmico, foram efetuadas três medidas de diâmetros em regiões distintas, para ser calculada a média, pois o material não é perfeitamente regular. O mesmo foi feito para a espessura da peça.



Figura 7.9 – Micrômetro utilizado na medida das dimensões dos suportes.

## 7.2 MEDIDAS DE POROSIDADE

### POROSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES

Os valores de porosidade dos suportes sinterizados foram determinados pelo método de Arquimedes utilizando água destilada à temperatura ambiente. Devido ao fato do método envolver unicamente medidas de massa, a porosidade pode ser

determinada com grande precisão e exatidão empregando-se balança analítica, conforme aparato experimental ilustrado na Figura 7.10.



Figura 7.10 – Aparato experimental para a determinação da porosidade pelo método de Arquimedes.

Deve-se notar na Figura 7.10 que somente a haste na qual está pendurado o porta-amostra deve permanecer sobre o prato da balança, sendo assim ao realizar a montagem, a haste não pode tocar o béquer nem a placa na qual este esteja suportado. A utilização de uma cesta como porta-amostra, visou facilitar o preenchimento do suporte pelo líquido e evitar a formação de bolhas de ar.

Em princípio qualquer líquido pode ser utilizado para a determinação da porosidade. No entanto, optou-se pela água devido à sua disponibilidade e características físico-químicas, devendo ser destilada e recém fervida. Para o total preenchimento dos poros abertos, deixou-se os suportes em béquer por 48 h imersos em água, observando que ocorreu a total infiltração devido à formação de bolhas de ar no recipiente.

Inicialmente, a balança foi zerada (tarada) com a cesta vazia e imersa no líquido, onde tomou-se o cuidado de que não encostasse no béquer durante todo o procedimento.

Posteriormente, transferiu-se os suportes para o béquer situado na balança ilustrada na Figura 7.10. Como a densidade da água varia em função da temperatura, utilizou-se um termômetro para a medida deste parâmetro. Para os suportes denominados 1.1 (praticamente isento de poros), 2, 7, 15, 23, 35, 38, 45, 49 e 51, determinou-se o valor da massa aparente, deixando cada um por um período de 30 min, para que fosse garantida a estabilização do sistema.

Para a medida da massa úmida, cada suporte foi retirado do líquido, e antes da pesagem, as gotas aderidas foram removidas da superfície por um papel umedecido, que evita a absorção do líquido pelo papel, tornando o método menos tendencioso.

Por fim, os suportes foram cuidadosamente secos, e deixados em estufa por 48 h, para garantir a total remoção da água. Através de pesagens, verificou-se que todo o líquido foi removido.

## POROSIDADE POR TRANSMISSÃO DE RAIOS GAMA

Com o objetivo de empregar a técnica de medida de porosidade por transmissão de raios gama, deve-se utilizar o valor da porosidade de materiais certificados obtidos pelo mesmo método. Entretanto, atualmente existem apenas valores de porosidade de materiais cerâmicos certificados por outros métodos, como a porosimetria por mercúrio e o método de Arquimedes. Dessa forma, o principal objetivo do emprego desta metodologia será investigar a sua sensibilidade como um método que possibilite caracterizar diferentes tipos de materiais cerâmicos.

O arranjo experimental utilizado constituiu-se por uma fonte pontual de radiação gama de  $^{137}\text{Cs}$ , com energia de fotopico de aproximadamente 662 keV, um detector 2"x2" de cristal cintilador NaI(Tl) e eletrônica padrão para detecção de radiação gama (pré-amplificador, amplificador e fonte de alta voltagem – HV) conectada ao analisador multicanal. Um diagrama esquemático é mostrado na Figura 7.11.

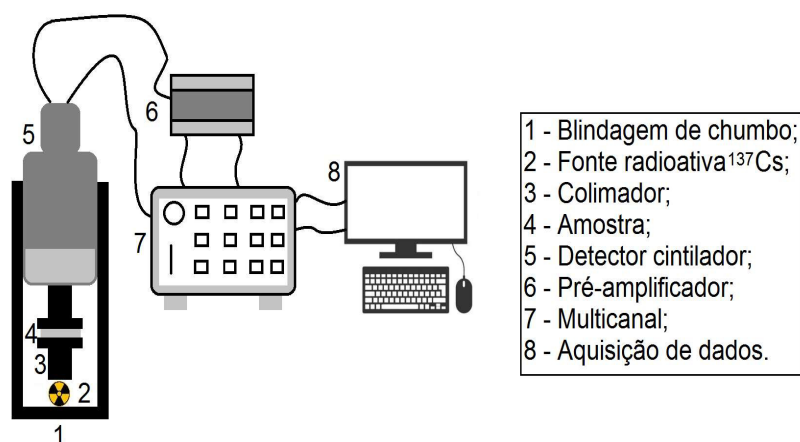


Figura 7.11 - Arranjo experimental do sistema de transmissão de radiação gama. Observação: A ilustração é esquemática, portanto não está em escala.

Como pode ser observado na Figura 7.11, o detector foi acoplado a um pré-amplificador, amplificador, fonte de energia de alta tensão e analisador multicanal. Através do *software* Gamma Acquisition & Analysis, produzido por Genie 2000 VDM, foi possível realizar a aquisição e interpretação dos dados.

Além disso, para atender às normas de proteção radiológica, todo o conjunto fonte-detector foi blindado por blocos de chumbo com espessura de aproximadamente 8 cm, conforme ilustra a Figura 7.12.



Figura 7.12 – Arranjo experimental, evidenciando a blindagem de chumbo.

Para a obtenção de um feixe estreito de fótons, utilizou-se dois colimadores cilíndricos com orifício de 2 mm de diâmetro, ilustrado na Figura 7.13.

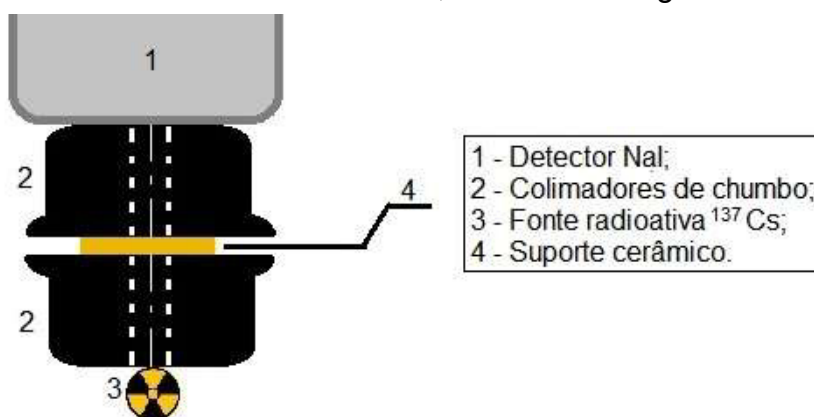


Figura 7.13 – Detalhe da medida de porosidade por radiação gama. Observação: A ilustração é esquemática, portanto não está em escala.

Sendo assim, o detector registrou a atenuação de um feixe altamente colimado que atravessou o suporte cerâmico. A resolução espacial pode ser aumentada ou reduzida, ao alterar o diâmetro do colimador. Além disso, a montagem foi realizada de forma que durante as medidas de transmissão de radiação gama, não

ocorressem desvios significativos devido a problemas de alinhamento do feixe e a posição do suporte cerâmico, pois a fonte e o colimador inferior permaneceram em posições fixas.

Antes de iniciar as medidas, todo o instrumental de espectroscopia por transmissão de radiação gama foi ligado com antecedência mínima de 24 horas, com a finalidade de atingir a estabilização eletrônica do sistema e o espectro de energia obtido não apresentar alterações significativas no decorrer das medidas. O detector operou na faixa de 1300 V. A calibração do sistema consistiu no levantamento da curva de operação do detector (Figura 7.14) e na medida dos coeficientes de atenuação linear de materiais certificados.

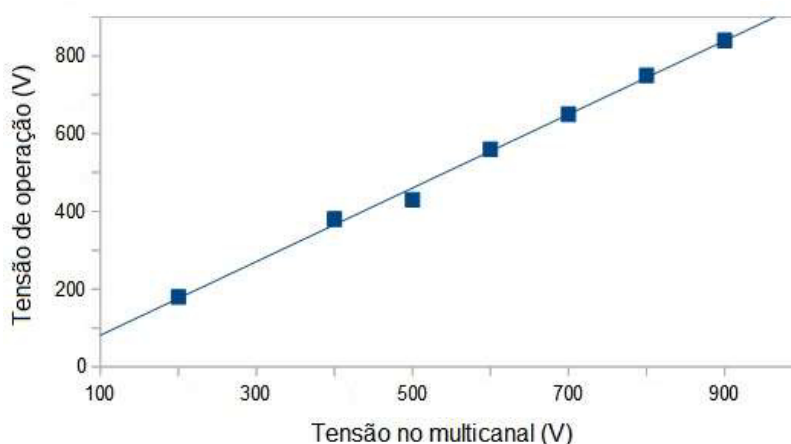


Figura 7.14 - Curva de operação do detector NaI utilizado.

Esta técnica requer alinhamento geométrico dos colimadores em relação ao feixe de radiação gama, por esta razão antes de realizar cada medida verificou se não ocorreu o deslocamento do fotopico. A descrição sobre este parâmetro e o princípio de funcionamento de detectores são apresentados no APÊNDICE C.

Além disso, conforme a Lei de Beer-Lambert (Equação 6.20) evidencia, há grande dependência do valor da espessura do material para o correto cálculo da porosidade. Por esta razão, cada região medida foi cuidadosamente marcada e teve sua espessura determinada através do micrômetro.

Para cada suporte realizou-se a medida de transmissão de raios gama em três regiões distintas, com espaçamento aproximado de 2 mm, por meio de deslocamento horizontal. Os suportes analisados foram: 1.1, 2, 7 e 15.

Cada espectro foi registrado por um período de contagem de 3 h, para reduzir os erros estatísticos associados às medidas. Também foi registrado o espectro de



*background*, para a sua subtração das medidas obtidas.

O coeficiente de atenuação linear da cerâmica densa foi determinado por medidas em um suporte de dióxido de titânio na fase anatase, com porosidade certificada pelo método de Arquimedes de aproximadamente 2%, produzido em uma pesquisa do grupo de Materiais Nucleares do IEN, denominado 1.1.

Na aquisição dos espectros, inicialmente foram realizados os ajustes no programa *Gamma Acquisition & Analysis*, a partir da opção *Analyze*, sub-opção *B Peak Locate, 2 User Specified*, para delimitar a região de interesse a ser registrada. Escolheu-se o valor de 1 keV para o canal inicial e o valor de 6000 keV para o canal final. Através do *software*, o sistema foi colocado para iniciar a medição.

Encerrada a contagem, selecionou-se a opção *Analyze*, sub-opção *E Reporting, Execute*, para agrupar os dados em uma tabela. Em seguida através da opção *Options, Report Window, Copy Contents to Clipboard*, para que os dados tabelados pudessem ser transferidos para um programa editor de texto.

Ao transferir os dados obtidos para o programa editor de texto, excluiu-se as linhas que não continham dados. Em seguida o documento foi salvo no formato \*.txt. Este arquivo foi aberto no programa de planilha eletrônica, selecionando-se as opções: *Delimitado* e *Espaço/Tabulação*. Foram excluídas as linhas que não continham dados, assim como as duas primeiras colunas, uma não continha dados e a outra, indicava o número do canal.

Na primeira linha da planilha foi inserido: o número de dados (1025x8 e não 1024x8, pois a primeira linha também foi considerada entrada para o próximo programa), o valor do tempo vivo igual a 1 e o valor do tempo de contagem em segundos. Em seguida todas as células foram formatadas para apresentarem apenas números inteiros; escolheu-se também a opção *Formatar coluna*, para ajustar a largura das colunas para um tamanho fixo igual a 10. Por fim, o arquivo foi salvo no formato \*.prm.

Executou-se o programa elaborado pelo grupo de pesquisa de Traçadores Radioativos do IEN, fornecendo como entrada, o arquivo \*.prm salvo e inserindo os dados solicitados. O programa retornou uma tabela em planilha eletrônica, contendo na primeira coluna a energia do fóton transmitido e na segunda, o valor da contagem.

A partir dessa planilha, foi gerado o gráfico *Contagem x Energia do fóton*, obtendo-se o espectro, no qual a curva pôde ter a integral calculada.



### 7.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A principal finalidade desta etapa é determinar a composição química do pó granulado, além de poder verificar se houve contaminação durante a etapa de secagem no *spray-dryer*.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo 800HS2, equipado por colimador de fonte de raios-X, com 10 mm de diâmetro.

Os pós foram depositados sobre filmes de polipropileno, sob atmosfera ambiente. Foi utilizada fonte de radiação X de alta energia para excitar os átomos da amostra. Os fótons emitidos pela fonte foram absorvidos pelos átomos da amostra, através do efeito fotoelétrico, tornando-os excitados. Quando o átomo relaxou, houve a emissão de raios-X fluorescentes. Como o espectro de energia correspondente às transições eletrônicas é único para cada elemento, foi possível realizar sua identificação e a partir da intensidade, sua fração relativa na amostra.

### 7.4 TESTES DE PERMEAÇÃO

Para avaliar a resistência mecânica e permeação dos suportes foram realizados testes de permeação com água destilada, através da adaptação de equipamento para medidas de fluxo em membranas poliméricas. Foi utilizado um sistema de permeação com célula de deslocamento frontal (*dead-end*) com agitador magnético da Milipore, modelo XFOFU7601 Amicon, com capacidade de 350 mL (pressão máxima de 6 bar) e tanque de alimentação de 800 mL. A Figura 7.15 mostra o suporte inserido na célula da Milipore.



Figura 7.15 – Vista superior da célula da Milipore, com o suporte inserido (região branca).

O sistema foi pressurizado por ar comprimido seco, denominado ar sintético zero X50S, cuja função é carrear a água do reservatório para a célula que contém o suporte, permeando-o. Variou-se a pressão de  $(1,0 \text{ a } 5,0) \pm 0,5$  bar. A Figura 7.16 ilustra um diagrama esquemático deste sistema.

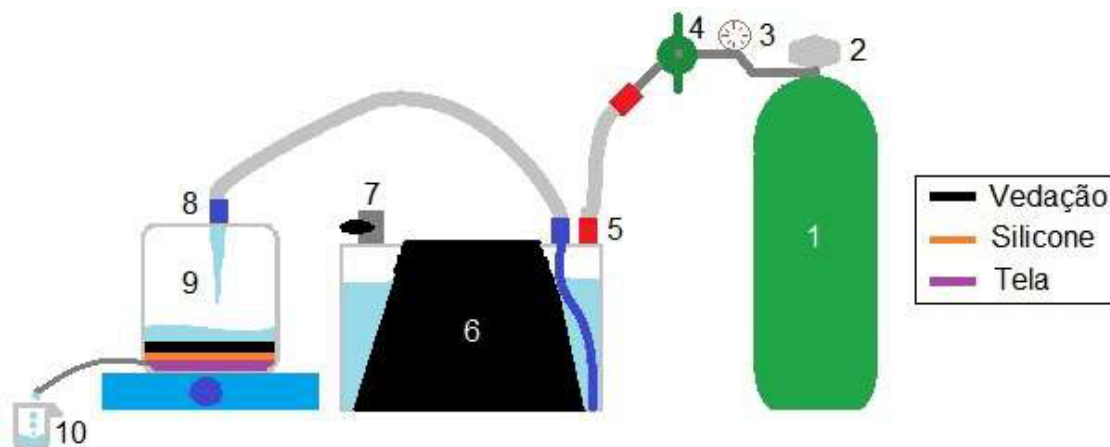


Figura 7.16 – Sistema de permeação de fluxo frontal: (1) cilindro de ar sintético; (2) registro; (3) manômetro; (4) válvula de controle de pressão; (5) entrada de ar; (6) reservatório de água; (7) registro de alívio de pressão; (8) entrada de água; (9) célula; (10) bécquer. Observação: A ilustração é esquemática, portanto não está em escala.

A tela espaçadora apresentada na Figura 7.16, tem a função de permitir que a corrente de alimentação entre em contato com o suporte e possibilite a permeação.

Não foi necessário nenhum pré tratamento antes de inserir os suportes no sistema. No entanto, alguns suportes foram lixados em suas bordas com lixa 400, para remover as rebarbas, pois não foi possível medir o fluxo, devido à criação de uma camada de ar abaixo do suporte que o deslocava quando ocorria a injeção de água na célula. Os suportes que foram submetidos a esta operação foram: 6, 10, 18, 21, 33, 38, 40, 41, 52 e 53.

Ao fechar a célula, teve-se o cuidado de submeter cada parafuso à mesma pressão, para não haver concentração de tensão em determinada região, o que poderia danificar o equipamento, conforme mostrado na Figura 7.17.

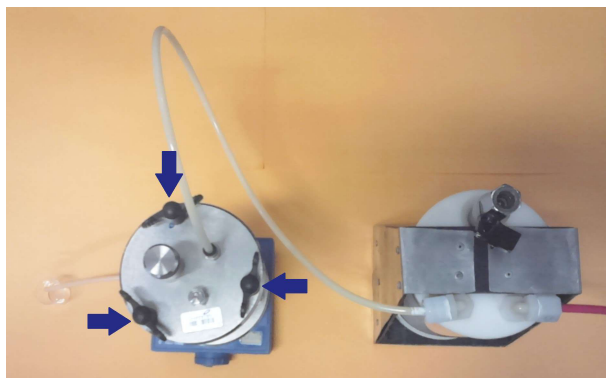


Figura 7.17 – Indicação dos parafusos que realizam a vedação da célula.

Como medida de segurança, antes de abrir o registro do cilindro de ar, observou-se o mesmo estava despressurizado, através do manuseio da válvula reguladora de pressão.

A área efetiva de permeação foi variável, pois dependeu do tamanho de orifício do silicone utilizado ou da adição do anel de PVC sobre o suporte, mas estes valores foram registrados para cada situação, para serem considerados no cálculo do fluxo. O fluxo de água destilada que permeou o suporte foi determinado através da coleta em béquer graduado e medindo o intervalo de tempo para o seu enchimento.

Quando o volume de água coletado era considerável (aproximadamente 3 mL), observou-se quando caiu a última gota de água e parou-se o cronômetro. Os valores foram anotados e em seguida coletava-se os dados aumentando-se a pressão ao passo de  $1,0 \pm 0,5$  bar, até o máximo  $5,0 \pm 0,5$  bar, ou até a pressão em que o material suportou neste intervalo.

Ao encerrar as medidas em um mesmo suporte, depressurizava-se o tanque de alimentação reduzindo a pressão através da válvula reguladora, até o momento que ela se tornava ligeiramente frouxa, fechando o registro logo em seguida. Posteriormente, abria-se a válvula de alívio de pressão do reservatório, para despressurizar a linha. Quando a linha estava totalmente despressurizada, retirou-se o suporte da célula.

## 7.5 RETENÇÃO FÍSICA

Para avaliar a retenção física dos suportes foram utilizadas soluções de polietileno glicol (PEG) de tamanhos moleculares conhecidos. Estas moléculas não

possuem carga, desta forma, a rejeição ocorre exclusivamente devido ao tamanho.

O polietileno foi escolhido pois representa um dos polímeros orgânicos mais simples, possuindo uma cadeia de átomos de carbono interligados através de ligações simples, e saturados com átomos de hidrogênio. Cada uma destas ligações atômicas permite rotação, pois a junção é bastante móvel, o que torna a cadeia individual do polietileno bastante flexível (HABERT, 2006).

Apesar de existirem limitações quanto à aplicação e uso de solutos polidispersos como referência para determinar o tamanho de poro de membranas, é um método fácil e rápido, amplamente utilizado pelos fabricantes de membranas para dimensionar poros para nanofiltração, relacionando o tamanho do poro com a massa molar do soluto.

Para o preparo das soluções na concentração de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  de PEG, pesou-se aproximadamente  $1,000 \pm 0,001 \text{ g}$  de PEG, adicionando-se em seguida a  $1,00 \pm 0,05 \text{ L}$  de água destilada em béquer graduado, realizando a mistura em agitador magnético (modelo CERAMAG Midi, da marca IKA) à velocidade de  $7200 \pm 600 \text{ rpm}$  até a completa dissolução do PEG à temperatura ambiente, por aproximadamente 15 minutos. À exceção foram os PEGs de 200 e 600 Da, pois encontravam-se sob a forma de suspensão. Sendo assim, a partir dos dados do fabricante, pesou-se a massa de suspensão que continha 1 g de PEG, agitando-se a suspensão previamente para garantir sua homogeneidade, e foram executados os mesmos procedimentos de preparo do PEG em pó. Em seguida, as soluções foram transferidas para balões volumétricos. Foram adotados quatro padrões de PEG com valores de massa molar entre 200 a 8000 Da, da *Acros Organics*, com distribuição de tamanho de moléculas variada. Essas massas molares são comumente utilizadas para caracterizar membranas de nanofiltração a microfiltração.

O sistema utilizado foi o mesmo apresentado na Figura 7.16. No entanto, o tanque de alimentação estava vazio e apenas a célula que continha o suporte foi preenchida com a solução de PEG, agitada levemente em balão volumétrico antes de ser adicionada, para garantir a homogeneidade. A Figura 7.18 ilustra a montagem experimental, incluindo a presença do peixe magnético para a mistura da solução, evitando a ocorrência de sedimentação das moléculas de PEG.

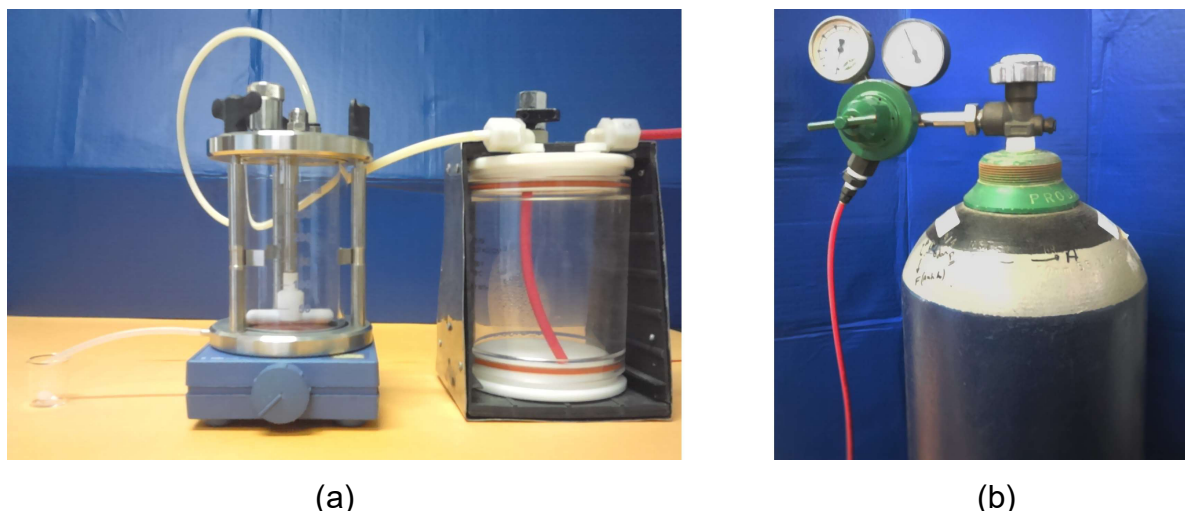


Figura 7.18 – Arranjo experimental para permeação de PEG, demonstrando (a) célula com o peixe magnético em seu interior (no fundo); (b) cilindro de ar.

Além disso, foi necessária a adição de um anel de PVC rígido sobre o suporte para ser possível a medida do fluxo, conforme ilustra a Figura 7.19.

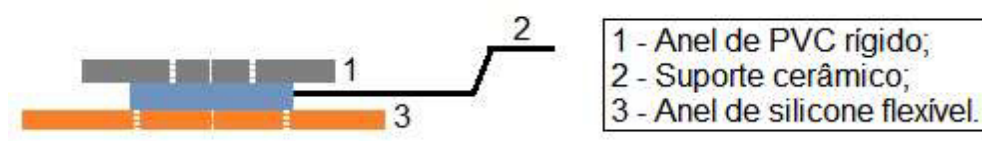


Figura 7.19 – Disposição do suporte no interior da célula para a permeação do PEG  
Observação: A ilustração é esquemática, portanto não está em escala.

Inicialmente rinsou-se o compartimento com um pequeno volume da solução de PEG a ser utilizada, para a total eliminação de água do sistema. Em seguida, foram adicionados aproximadamente 250 mL da solução de PEG e inseriu-se o suporte, fechando o sistema. Os suportes testados nesta etapa foram: 35, 38 e 45. Aplicou-se lentamente pressão no sistema até atingir  $3,0 \pm 0,5$  bar, aguardando-se a estabilização e sob agitação magnética, para garantir a homogeneidade da solução. Os primeiros 3 mL da solução permeada foram descartados, que levou em consideração o volume da mangueira de saída, para garantir a sua total drenagem. Em seguida uma alíquota de 8 mL foi retirada, reservada e identificada, juntamente com uma amostra da solução de alimentação. Avaliou-se a rejeição dos suportes através de permeação contínua, ou seja, sem o retorno da solução permeada para a célula.

Ao término, a solução foi drenada e o suporte lavado com água destilada por

meio da retrolavagem, ou seja, girando-se o suporte por um ângulo de 180°, com a finalidade de remover possíveis moléculas de PEG que possam ter obstruído os poros. Utilizou-se o mesmo sistema indicado na Figura 7.16, porém a célula estava preenchida apenas com água destilada. Aumentou-se progressivamente a pressão até atingir o valor de  $3,0 \pm 0,5$  bar. Quando ocorreu a estabilização do sistema, foi iniciada a medida do fluxo. Media-se o fluxo a cada minuto, e quando o valor era numericamente igual ao encontrado pelo procedimento descrito na seção 7.4, o suporte pôde ser removido do sistema, pois significava que o mesmo foi desobstruído.

Por fim, mediu-se o fluxo quando o suporte era permeado pelas soluções de PEG. O sistema utilizado foi semelhante ao apresentado na Figura 7.18, porém colocou-se uma balança na saída do fluxo de água, apoiando-se um béquer sobre a mesma (tarada). Durante 15 minutos, anotou-se o valor da massa de água em intervalos de 1 minuto. O objetivo desta etapa foi determinar como se comportava o fluxo em função de possível impregnação de moléculas de PEG nos poros do suporte. A cada troca de solução, realizava-se a retrolavagem conforme já descrito.

A análise das soluções permeadas e de alimentação, foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), por meio de equipamento da marca Shimadzu. Este método se baseia na detecção condutimétrica e supressão química. O objetivo foi comparar as concentrações de PEG da solução de alimentação com as permeadas, para determinar o *cut-off* do suporte.

Primeiramente, foram preparadas as soluções de referência de NaCl, para a execução dos testes em branco. Foram utilizadas as concentrações de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  a  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , em intervalos de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Para o preparo destas soluções, inicialmente foi realizada a secagem de 4 g de NaCl, previamente pesado, e colocado em estufa a 300 °C. Em seguida, transferiu-se o sal da estufa para um dessecador por 20 minutos, pesou-se e retornou à estufa por mais uma hora, até que fosse obtido peso constante entre duas medidas consecutivas. Com o sal dessecado, adicionou-se a quantidade de  $(0,050 \text{ a } 0,500) \pm 0,001 \text{ g}$  à  $50 \pm 2,5 \text{ mL}$  de água destilada, em intervalos de 0,05 g de NaCl para obter as concentrações mencionadas. Realizou-se mistura em agitador magnético, à temperatura ambiente, por no mínimo 3 minutos a velocidade  $3600 \pm 600 \text{ rpm}$ , para garantir a completa dissolução do sal. As soluções foram devidamente identificadas e reservadas.

Cada teste em branco foi realizado da seguinte forma: realizou-se a injeção

em triplicata, ou seja, estipulou-se que a cada 50  $\mu\text{L}$  da solução iria ser gerado um relatório digital. Isto garante a minimização dos erros associados a possíveis heterogeneidades da amostra. A leitura da absorbância foi realizada por detector de índice de refração, para a faixa de comprimento de onda nanométrica. Os relatórios foram gerados, identificados e adequadamente armazenados.

Para os testes com as soluções de PEG, seguiu-se o mesmo procedimento: teste em triplicata com injeções de 50  $\mu\text{L}$ . No entanto, o detector por índice de refração empregado captava ondas eletromagnéticas na faixa UV-visível, em razão do PEG não possuir carga iônica. Os relatórios foram gerados, identificados e adequadamente armazenados.

## 7.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A preparação dos materiais para observação foi extremamente simples: consistiu na fixação de um pequeno pedaço do suporte em porta-amostra próprio para microscópio eletrônico de varredura, sobre uma fita de carbono coberta com uma fina camada de carbono na forma coloidal (PELCO *Colloidal graphite*, da marca TED PELLA). A adição do carbono coloidal foi necessária devido às dimensões e formato irregular da amostra, pois a fita de carbono isoladamente não garantiu a completa fixação do material. Aguardou-se o tempo necessário para a evaporação da suspensão coloidal de grafite.

Em seguida, o porta-amostra foi colocado no gabarito do microscópio eletrônico de varredura utilizado, para que o material não encostasse no cabeçote, conforme ilustra a Figura 7.20.

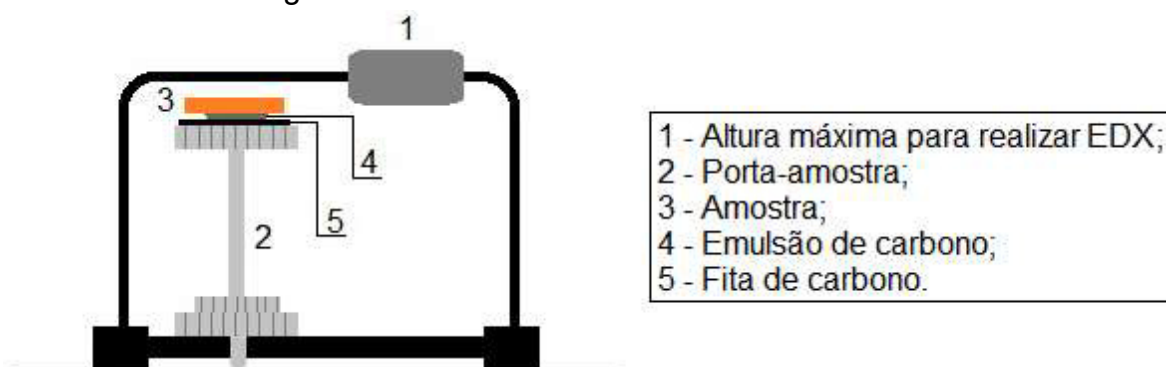


Figura 7.20 – Diagrama esquemático do gabarito para suporte de amostra do microscópio eletrônico de varredura.

O microscópio utilizado foi um HITACHI, modelo TM3000, conforme ilustrado na Figura 7.21.



Figura 7.21 – Microscópio eletrônico de varredura, HITACHI, modelo TM3000.

A operação é também bastante simples, mas todo o procedimento deve ser realizado com muita cautela para não danificar o equipamento. Por medida de segurança, o *software* (HITACHI-TM3000) foi inicializado antes de ligar o microscópio. Primeiramente, deve ser inserido ar no compartimento que irá conter o porta-amostra através do botão *AR/VAC* do microscópio. O porta-amostra, devidamente ajustado pelo gabarito apresentado na Figura 7.20, foi inserido quando a luz verde permaneceu acesa. Com o compartimento fechado, foi formado vácuo através do acionamento do botão *AR/VAC* do equipamento.

A partir do *software* acionou-se o botão *Start*, para dar início às análises. Inicialmente utilizou-se voltagem de 5 kV, e para análises de áreas específicas o valor foi de 15 kV. O programa também forneceu que a distância do cabeçote para a amostra foi de 3,9 mm, indicando que a utilização do gabarito foi adequada. O porta-amostra foi movido ao passo de 50  $\mu\text{m}$  cada vez que as setas localizadas nas bordas da imagem foram acionadas. Para a escolha de uma área representativa da amostra, o botão *Fast* foi acionado, para percorrer a imagem de forma mais rápida. Optou-se por aumentos de imagem de 2000x e 4000x, pois já garantiam a visualização de detalhes do material, acionando-se a cada aumento o botão *Slow*, que possibilitou a melhoria da definição da imagem.

Para o processamento, as imagens digitalizadas foram acessadas e acionou-se o botão *Freeze*, em seguida foi escolhida a função para medir o diâmetro dos poros. Os dados obtidos foram devidamente identificados e armazenados.



Para a retirada do porta-amostra do compartimento, primeiramente acionou-se o botão *Stop* do *software*. Em seguida, injetou-se ar no compartimento através do botão *AR/VAC* do equipamento.

É importante ressaltar que ao finalizar todas as análises, o compartimento do microscópio foi evacuado, através do acionamento do botão *AR/VAC*, pois a existência de ar por longos períodos no compartimento danificaria o cabeçote.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com base no que foi apresentado nos Capítulos 6 e 7, bem como as principais constatações conforme os resultados forem sendo apresentados.

O procedimento utilizado para computar a incerteza dos cálculos, pode ser encontrado em livros como Hines et al. (2006).

### 8.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INICIAIS

Foi realizada pelo IPEN, a determinação da distribuição de tamanho de partículas do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), e do agente formador de poros, fécula de batata. Este último parâmetro é importante pois permite, de certa forma, estimar a distribuição de tamanho de poros. As análises foram realizadas em analisador de distribuição de tamanho de partículas, da marca CILAS, modelo 1064 *Liquid*. Os resultados são apresentados na Figura 8.1.

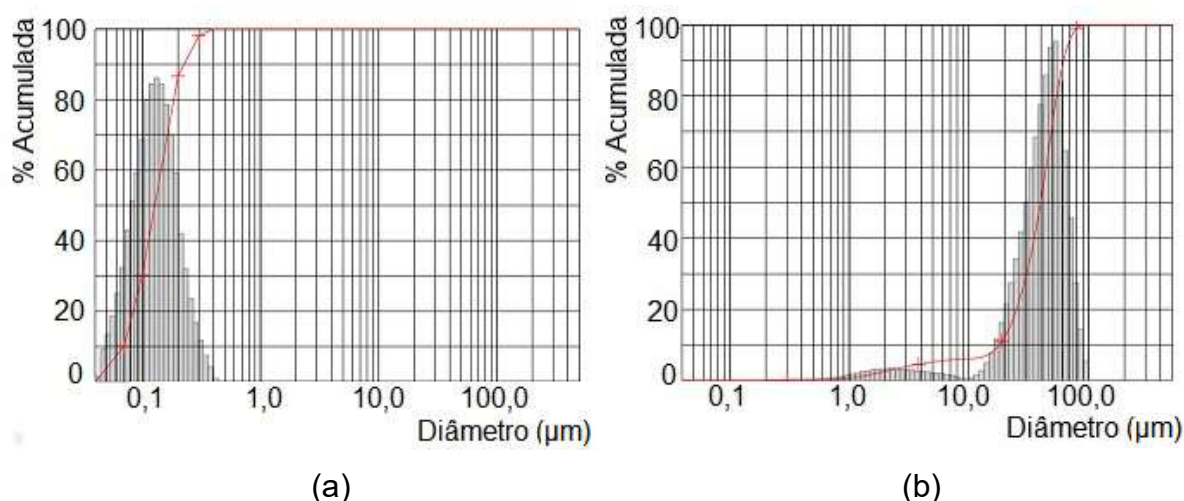


Figura 8.1 – Distribuição de tamanho de partículas de (a) dióxido de titânio e (b) fécula de batata.

Como pode ser observado na Figura 8.1a, a faixa granulométrica do óxido de titânio é de 0,04 a 0,23 μm, com diâmetro médio de aproximadamente 0,14 μm. A distribuição de tamanho de partículas da fécula de batata, Figura 8.1b, mostra que a faixa granulométrica é de 0,6 a 100,0 μm, com diâmetro médio de 39,63 μm.

As composições químicas dos materiais foram realizadas por fluorescência de raios-X para determinar o teor de impurezas. A Tabela 8.1 apresenta estas composições químicas.

Tabela 8.1 – Composições químicas do dióxido de titânio e da fécula de batata.

Dióxido de Titânio		Fécula de Batata	
Componente	% Relativa	Componente	% Relativa
TiO <sub>2</sub>	92,530	K <sub>2</sub> O	47,771
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,504	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,608
SiO <sub>2</sub>	1,743	SiO <sub>2</sub>	7,598
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,211	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,579
ZrO <sub>2</sub>	0,012	CuO	4,445

Com os dados apresentados na Tabela 8.1, é possível comparar com os valores fornecidos pelo fabricante do óxido de titânio: 93,5 % de TiO<sub>2</sub> e impurezas como SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão dentro dos valores esperados. Os resultados para a fécula de batata mostram que 80,379 % da sua composição é de natureza orgânica, o que obviamente irá refletir na fração de perda de massa após a sinterização do suporte.

Por fim, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura em uma amostra dos grânulos atomizados (“*spray-dried*”) com a finalidade de observar a existência de possíveis defeitos, como: agregados de pós finos (< 1 µm) e segregação do ligante na superfície de grânulos atomizados. A micrografia é apresentada na Figura 8.2.

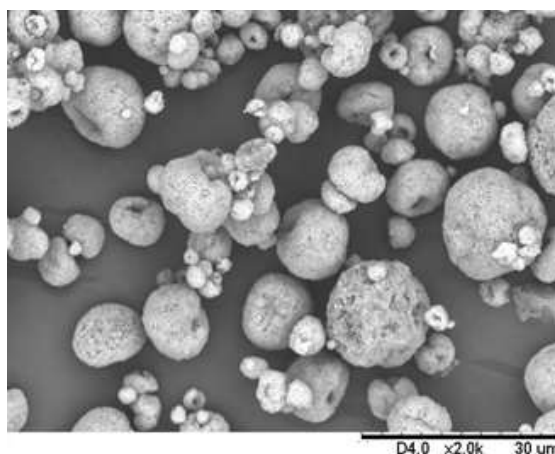


Figura 8.2 – Micrografia apresentando a morfologia dos grânulos atomizados por *spray-dryer* (imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura).

Conforme pode ser observado na Figura 8.2, os grânulos atomizados possuem uma ampla distribuição de tamanho, na faixa de 3 a 15 µm aproximadamente e não se observa partículas finas, indicando que o processo de aglomeração foi eficiente. O formato quase esférico, com uma cavidade na região central é característico do

processo de secagem no *spray-dryer*. Além disso, apesar da pouca solubilidade do PVA, não ocorreu o seu acúmulo na superfície dos grânulos, o que os tornaria menos resistentes à deformação, interferindo na prensagem.

## 8.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

### DENSIDADE E POROSIDADE GEOMÉTRICA

A caracterização física compreendeu a determinação da densidade geométrica dos suportes, através da Equação 6.3. Para o cálculo da perda de massa, foi aplicada a Equação 6.1. Para o cálculo da porosidade geométrica (Equação 6.4), a densidade do óxido de titânio utilizada foi  $4,1 \text{ g/cm}^3$ , fornecida pelo fabricante. Os resultados são apresentados na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 – Valores das propriedades físicas dos suportes confeccionados: perda de massa, densidade e porosidade geométrica.

Fécula de Batata (% pp)	Perda de Massa (%)	Incerteza (%)	Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Incerteza ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Porosidade (%)	Incerteza (%)
1050 °C						
0	2,21	0,23	2,063	0,001	49,683	0,014
5	6,37	0,54	2,050	0,001	50,006	0,014
10	6,83	0,31	2,067	0,001	49,597	0,014
1100 °C						
0	2,97	0,23	2,109	0,001	48,556	0,014
5	6,37	0,50	2,087	0,001	49,101	0,014
10	6,57	0,42	2,093	0,001	48,951	0,014
1150 °C						
0	3,34	0,25	2,145	0,001	47,687	0,014
5	6,67	0,53	2,145	0,001	47,676	0,014
10	8,40	0,37	2,139	0,001	47,835	0,014

Como pode ser observado na Tabela 8.2, um mesmo nível de porosidade foi obtido para todas as temperaturas de sinterização utilizadas, independente da concentração do agente formador de poros. Este comportamento pode ser resultado da densificação do material a partir de temperaturas em torno de 1050 °C. Quanto à perda de massa dos suportes sem adição de fécula de batata, entre 2,21 e 3,34 %, ocorreu devido à degradação de material orgânico e evaporação de água do óxido de titânio. Isto vale também para os resultados calculados em suportes que continham o agente formador de poros, porém neste caso, o valor é menor que o esperado, pois a fécula de batata também possuía em sua composição óxidos, conforme mostram os dados da Tabela 8.1.

O gráfico apresentado na Figura 8.3 representa a análise termogravimétrica da fécula de batata.

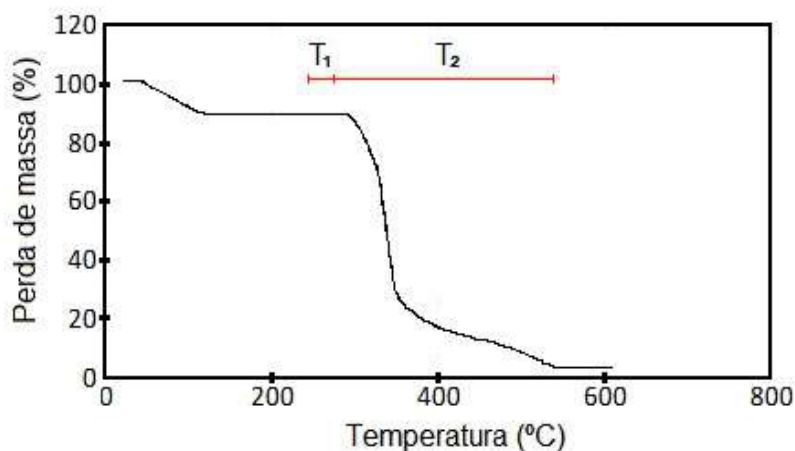


Figura 8.3 - Curva de decomposição térmica da fécula de batata.

Na Figura 8.3 estão evidenciados dois intervalos de temperatura, indicados por  $T_1$  e  $T_2$ . O intervalo  $T_1$  é conhecido como primeiro estágio de reação de decomposição, observado entre 250 e 288 °C, com aproximadamente 20% de perda de massa, envolvendo principalmente a remoção de água e compostos orgânicos. O segundo estágio de decomposição,  $T_2$ , corresponde à degradação térmica e oxidativa de resíduos carbonáceos, com taxa máxima de perda de massa em 560 °C (LUCAS, 2001).

O efeito da temperatura de sinterização na densidade do material é apresentado na Figura 8.4.

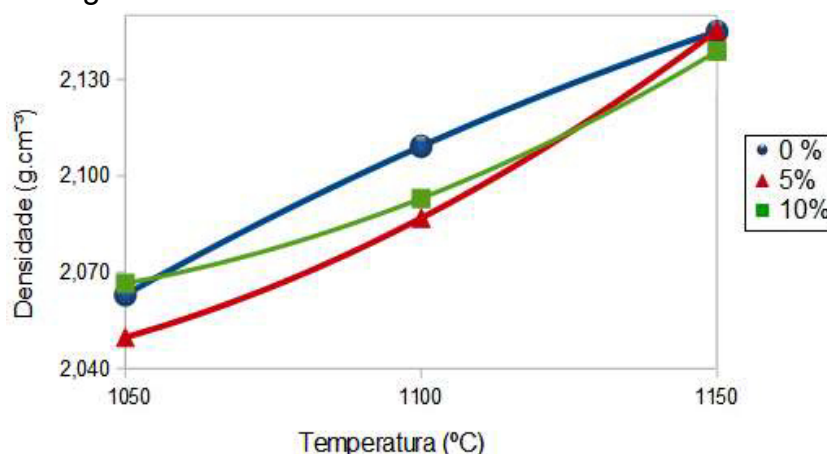


Figura 8.4 – Efeito da temperatura de sinterização na densidade dos suportes sinterizados a 1050, 1100 e 1150 °C.

O gráfico da Figura 8.4 mostra que a densidade dos suportes com 5% de fécula de

batata foi inferior aos que continham 10% para as temperaturas de sinterização de 1050 e 1100 °C. Isto ocorreu devido ao efeito de colapso dos poros, ou seja, a partir de uma certa concentração de fécula de batata, quando ocorre sua volatilização na etapa de sinterização, a camada inferior não suporta o peso da superior, causando retração do material. Os valores de densidade refletem na porosidade do material, apresentados no gráfico da Figura 8.5.

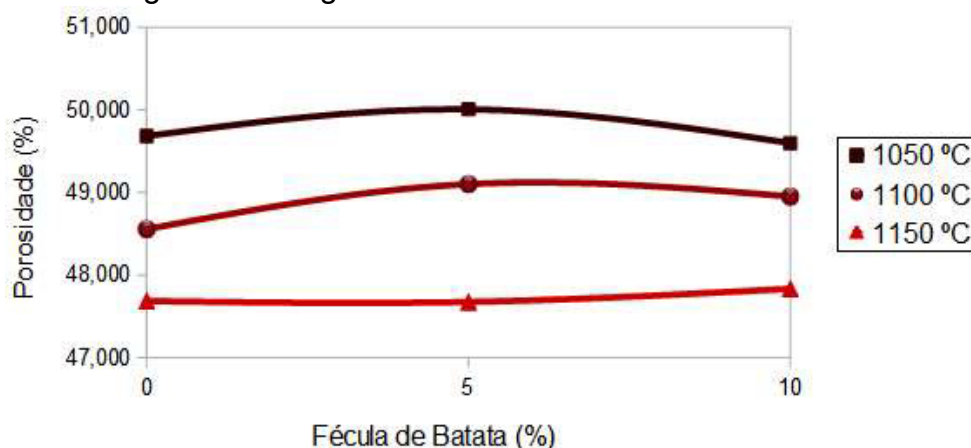


Figura 8.5 – Efeito da concentração de fécula de batata na porosidade dos suportes cerâmicos sinterizados a 1050, 1100 e 1150°C.

Conforme mostra a Figura 8.5, a baixas temperaturas de sinterização o efeito de colapso dos poros se manifesta, então, existe um valor de concentração de agente formador de poros, em que se atinge a porosidade máxima. Acima deste valor, a porosidade diminui. A partir de 1150 °C este efeito não é observado, provavelmente porque em maiores temperaturas (e sob mesma taxa de aquecimento) o efeito de densificação predomine, devido à maior difusão atômica.

A Figura 8.6 mostra o efeito da temperatura de sinterização na retração dos suportes.

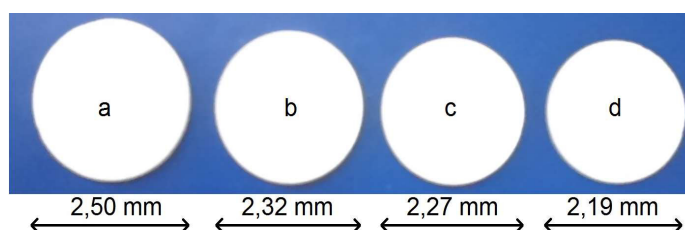


Figura 8.6 – Efeito da temperatura de sinterização na retração dos suportes sem adição de fécula de batata: (a) verde; (b) 1050 °C; (c) 1100 °C e (d) 1150 °C.

## POROSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES

Este método foi utilizado para estimar a porosidade de diferentes suportes, com o objetivo de comparar com os valores de porosidade geométrica, pois é uma técnica mais precisa para a determinação da densidade de corpos com formas irregulares. No cálculo das Equações 6.14 a 6.18, foram utilizados os valores de  $0,9973 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $0,0012928 \text{ g.cm}^{-3}$ , para as densidades da água e do ar a  $24^\circ\text{C}$  respectivamente, de acordo com Mazali (2010), pois esta foi a temperatura do líquido e do ambiente durante as medições. De posse dos valores calculados, a porosidade pôde ser estimada a partir da Equação 6.19. Os resultados da porosidade e incertezas estão apresentados na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Valores de porosidade calculados pelo método de Arquimedes.

Fécula de Batata (% pp)	1050 °C		1100 °C		1150 °C	
	Porosidade (%)	Incerteza (%)	Porosidade (%)	Incerteza (%)	Porosidade (%)	Incerteza (%)
0	50,886	0,006	44,622	0,007	38,730	0,009
5	51,329	0,006	36,952	0,009	41,538	0,008
10	48,811	0,006	38,612	0,009	42,691	0,008

A comparação dos resultados de porosidade da Tabela 8.2 com os valores da Tabela 8.3 pode ser representada de acordo com o gráfico da Figura 8.7.

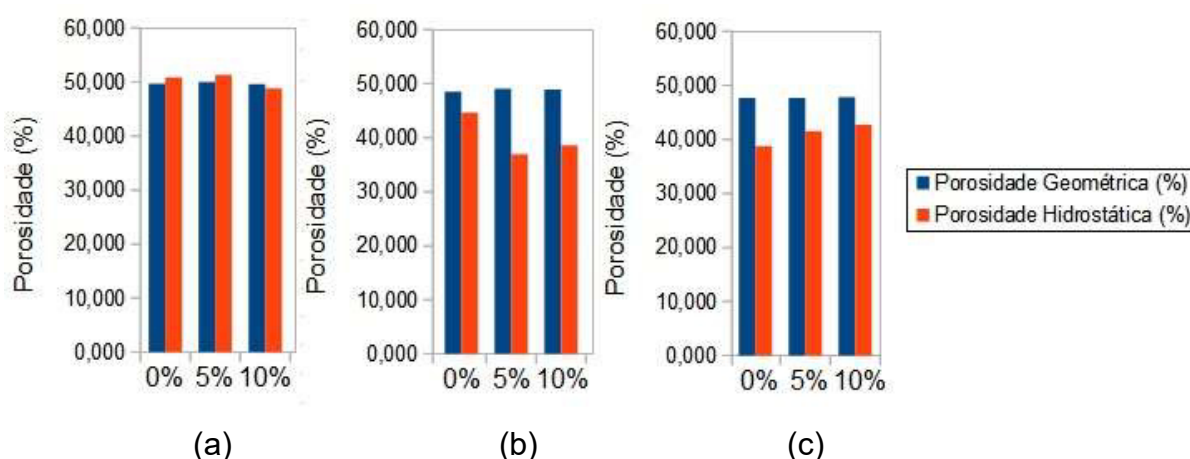


Figura 8.7 – Comparação entre a porosidade geométrica e a hidrostática para temperaturas de sinterização de (a) 1050; (b) 1100 e (c) 1150 °C.

A Figura 8.7 mostra que os valores de porosidade calculados pelo dois métodos diferem bastante para as temperaturas de 1100 e 1150 °C. Esta diferença ocorre, provavelmente, porque os suportes sinterizados a 1050 °C apresentam poros menos

tortuosos, resultando em um menor acúmulo de água durante a aplicação do método de Arquimedes. Já em suportes sinterizados a maiores temperaturas, os valores de tortuosidade são mais elevados, assim durante a execução do método de Arquimedes, há uma maior absorção de água pelo material, superestimando a densidade e consequentemente, resultando em menores valores de porosidade. Portanto, a acurácia e reprodutibilidade do método de Arquimedes depende de características dos poros, como a tortuosidade.

#### DETERMINAÇÃO DA CONEXÃO ENTRE POROS

A partir dos resultados obtidos para a porosidade geométrica e a porosidade hidrostática, a conexão entre os poros pôde ser calculada. Para a estimativa deste parâmetro foram utilizadas as Equações 6.23 e 6.24. Os resultados são apresentados na Tabela 8.4.

Tabela 8.4 – Valores dos parâmetros necessários para a determinação da conexão entre poros.

Fécula de Batata (%pp)	Densidade Hidrostática (g.cm <sup>-3</sup> )	Incerteza (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade Geométrica (g.cm <sup>-3</sup> )	Incerteza (g.cm <sup>-3</sup> )	Fração Interconectada (Fi)	Incerteza
1050 °C						
0	2,040	0,004	2,0414	0,0002	0,00074	0,00011
5	2,004	0,003	2,0190	0,0002	0,00749	0,00011
10	2,078	0,004	2,1115	0,0002	0,01463	0,00010
1100 °C						
0	2,279	0,004	2,3154	0,0002	0,01211	0,00008
5	2,617	0,006	2,6548	0,0003	0,00867	0,00006
10	2,547	0,005	2,5812	0,0003	0,00843	0,00006
1150 °C						
0	2,545	0,005	2,5879	0,0003	0,01066	0,00006
5	2,394	0,005	2,4189	0,0003	0,00725	0,00007
10	2,354	0,005	2,3907	0,0003	0,01111	0,00008

No entanto, a Equação 6.24 só deve ser aplicada em materiais cuja porosidade tenha sido determinada pelo método de Arquimedes utilizando um fluido que não penetre nos poros. Como foi utilizada água, então não se deve calcular a porosidade utilizando o parâmetro  $F_i$ , mas o seu complemento ( $1 - F_i$ ). Os resultados estão apresentados na Tabela 8.5.



Tabela 8.5 – Resultados da fração de conexão dos poros, considerando a utilização de água no método de Arquimedes.

Fécua de Batata (%pp)	(1 - Fi)	Incerteza	Porosidade Aberta (%)	Incerteza (%)	Fração Interconectada	Incerteza
1050 °C						
0	0,99926	0,00006	50,848	0,007	1,013	0,020
5	0,99251	0,00006	50,944	0,007	1,029	0,020
10	0,98537	0,00006	48,097	0,007	1,006	0,020
1100 °C						
0	0,98789	0,00005	44,082	0,008	1,024	0,021
5	0,99133	0,00004	36,632	0,009	1,047	0,023
10	0,99157	0,00004	38,286	0,009	1,042	0,023
1150 °C						
0	0,98934	0,00004	38,317	0,009	1,049	0,023
5	0,99275	0,00004	41,237	0,008	1,012	0,022
10	0,98889	0,00005	42,217	0,008	1,023	0,022

Considerando a incerteza experimental, a Tabela 8.5 mostra que para todos os suportes investigados, praticamente 100% de seus poros estão interconectados. Para sustentar esta afirmação será apresentado o valor do volume total de poros, calculado pela Equação 6.2, comparado ao valor do volume total de poros preenchido pela água, calculado pela Equação 6.12. Os valores são apresentados na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 – Comparação entre o volume total de poros e o volume de líquido introduzido nos poros.

Fécua de Batata (%pp)	Volume de Poros (cm³)	Incerteza (cm³)	Volume Líquido (cm³)	Incerteza (cm³)
1050 °C				
0	0,352	0,007	0,357	0,001
5	0,334	0,006	0,344	0,001
10	0,322	0,006	0,324	0,001
1100 °C				
0	0,260	0,005	0,267	0,001
5	0,191	0,004	0,201	0,001
10	0,198	0,004	0,207	0,001
1150 °C				
0	0,198	0,004	0,208	0,001
5	0,241	0,005	0,244	0,001
10	0,242	0,005	0,248	0,001

Considerando as incertezas experimentais apresentadas na Tabela 8.6 e que o cálculo de porosidade por medidas geométricas é impreciso para peças de formatos

irregulares, os resultados apresentados na Tabela 8.6 mostram que o volume de água que preencheu os poros é igual ao volume de poros. Ou seja, todos os poros foram preenchidos, indicando a existência integral de poros abertos e consequentemente, interconectados nos suportes analisados.

### POROSIDADE POR TRANSMISSÃO DE RAIOS GAMA

O objetivo foi avaliar o emprego da metodologia de transmissão de raios gama para a determinação da porosidade de materiais cerâmicos, por ser um método alternativo e não destrutivo, contrastando por exemplo, com o método de intrusão por mercúrio, altamente poluidor.

Na Figura 8.8 é apresentado um espectro obtido pelo programa *Gamma Acquisition & Analysis*, para a fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , utilizando o arranjo instrumental descrito na seção 7.2.

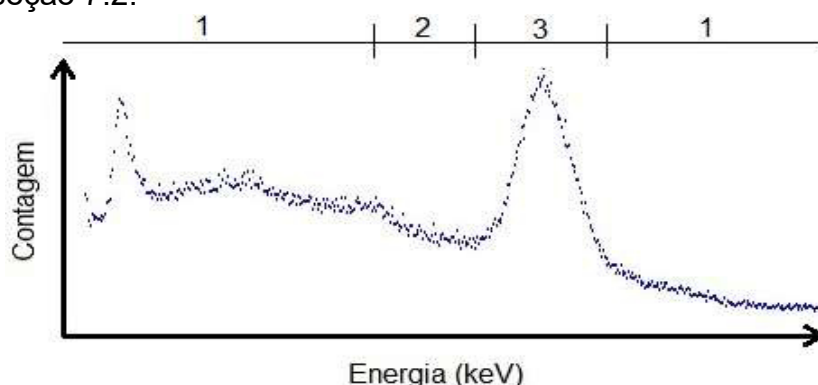


Figura 8.8 – Espectro obtido pelo programa *Gamma Acquisition & Analysis*, mostrando três regiões: (1) ruído; (2) absorção parcial de radiação gama; (3) absorção total de radiação gama (região do fotopico).

A região de interesse é a região de fotopico, na qual deve ser considerado o ruído para a execução dos cálculos, conforme indicado na Figura 8.9.

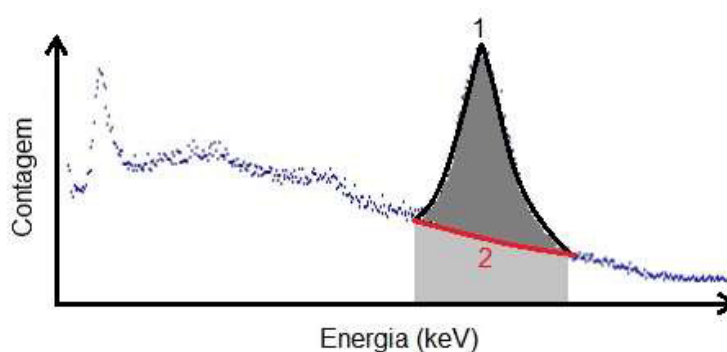


Figura 8.9 – Fotopico, indicando a região (1) de interesse e (2) *background*.

A partir do espectro da fonte, foi possível calcular a intensidade dos fótons que atingem o detector, através da integral das curvas, com valor numérico igual à área delimitada pela região 1 da Figura 8.9. O mesmo procedimento foi realizado para os espectros dos suportes analisados. De posse destes valores, o coeficiente de atenuação de cada suporte foi calculado por meio da Equação 6.20 e a porosidade foi determinada pela Equação 6.22. Os resultados são apresentados na Tabela 8.7 para os suportes: 2, 7 e 15 (0%, 5% e 10% de fécula de batata, sinterizados a 1150 °C).

Tabela 8.7 – Valores da porosidade por transmissão de raios gama para os suportes com: 0, 5 e 10% de fécula de batata, sinterizados a 1150 °C.

Suporte	Coefficiente de Atenuação Linear ( $\text{mm}^{-1}$ )	Incerteza ( $\text{mm}^{-1}$ )	Porosidade (%)	Incerteza (%)
1.1 (Referência)	0,166	0,003	-	-
2	0,076	0,001	54,096	0,379
7	0,071	0,001	57,134	0,339
15	0,075	0,001	54,913	0,364

Os valores de porosidade apresentados na Tabela 8.7 foram comparados com valores de porosidade obtidos por métodos convencionais (geométrico e Arquimedes), conforme mostra a Figura 8.10.

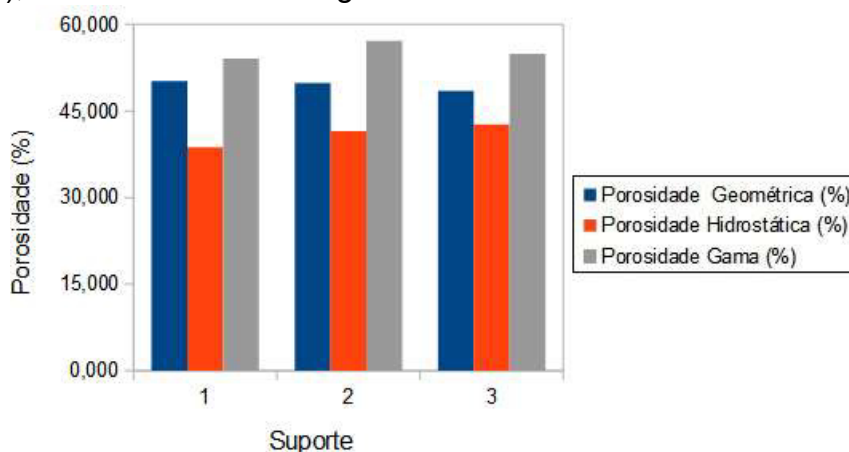


Figura 8.10 – Valores de porosidade obtidos por métodos convencionais (geométrico e Arquimedes) e pelo método de transmissão de raios gama.

A análise da Figura 8.10 mostra que os valores de porosidade obtidos pelo método de transmissão de raios gama são superiores aos valores obtidos pelos métodos de

Arquimedes e geométrico. Isso é devido à maior sensibilidade do método de transmissão de raios gama, pois independe de características do material analisado, como a tortuosidade, o que não é verdadeiro para o método de Arquimedes. Entretanto, a diferença no valor obtido pelo método de transmissão gama em relação ao geométrico, demonstra que o primeiro fornece resultados com uma maior caracterização em pequenas escalas, com relação a heterogeneidades do material, evidenciado pelos valores da incerteza experimental, que são na verdade, um desvio padrão (pois o valor da porosidade foi calculado a partir da média da porosidade em três regiões distintas); já o segundo método fornece um valor médio de porosidade do material.

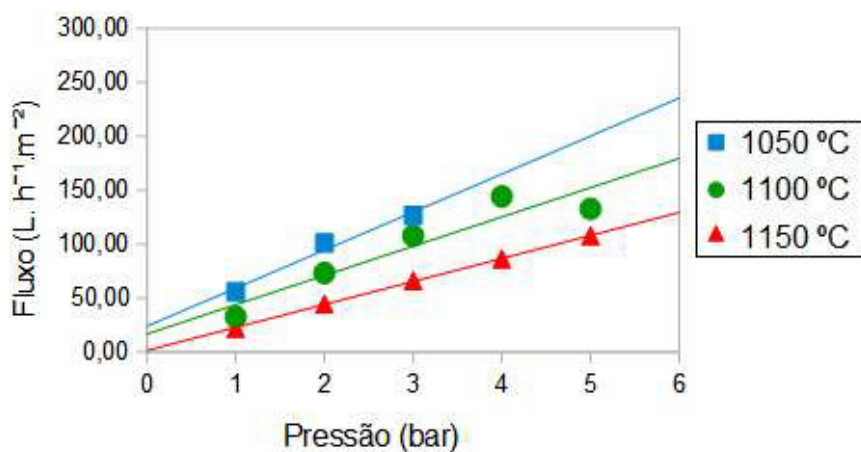
Portanto, variações na porosidade de acordo com as regiões medidas, podem estar relacionadas com heterogeneidades na estrutura dos suportes, conforme mostram valores de desvio padrão da Tabela 8.7.

Dessa forma, uma das vantagens deste método é a sua sensibilidade a pequenas mudanças na estrutura do material, como a porosidade, que podem ser estimadas com maior precisão que outros métodos, já que o erro associado ao processo de decaimento radioativo é extremamente pequeno.

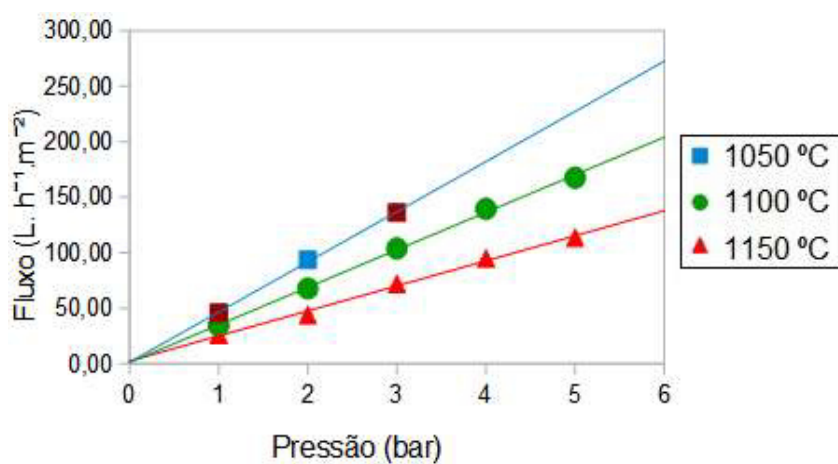
No entanto o valor correto da espessura do material analisado é fundamental para a aplicação da metodologia gama. Sendo assim, pequenos materiais certamente possuem grande probabilidade de fornecer resultados não representativos, caso as medidas das dimensões físicas sejam realizadas de forma imprecisa.

### 8.3 TESTES DE PERMEABILIDADE

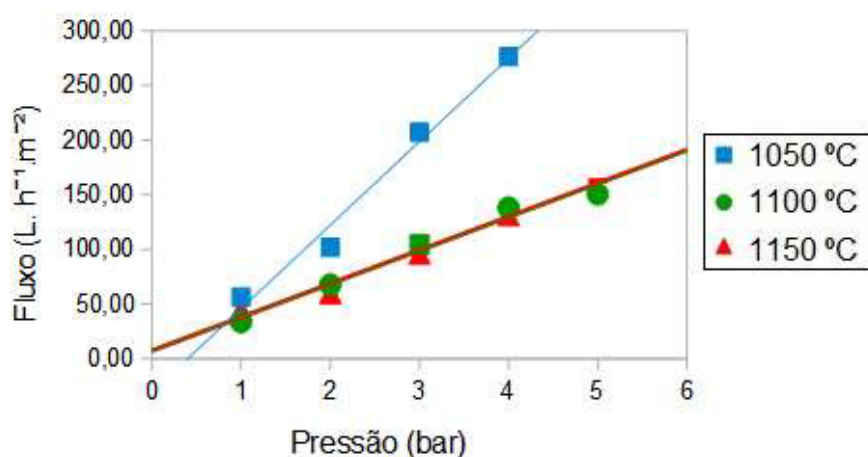
Por meio da Equação 6.27 e pressão entre 1 a 5 bar, foi construído um gráfico de *Fluxo x Pressão*. No gráfico, apresentado na Figura 8.11, a permeabilidade para o solvente em questão (água pura) é igual ao coeficiente angular. A permeabilidade hidráulica indica a maior ou menor tendência à hidrofiliicidade (afinidade com a água).



(a)



(b)



(c)

Figura 8.11 – Comportamento do fluxo permeado em função da pressão aplicada em suportes sinterizados a 1050, 1100 e 1150 °C, com concentrações de fécula de batata de: (a) 0 %, (b) 5 % e (c) 10 %.

Com os gráficos apresentados na Figura 8.11, foi possível realizar a regressão linear

dos pontos experimentais. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 8.8.

Tabela 8.8 – Valores de permeabilidade dos suportes com concentrações de fécula de batata de 0 %, 5 % e 10 %, sinterizados a: 1050, 1100 e 1150 °C.

Fécula de Batata (% pp)	Regressão Linear	Permeabilidade (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )
1050 °C		
0	35,19 J +24,13	35,19
5	27,09 J +16,90	27,09
10	21,28 J +1,63	21,28
1100 °C		
0	45,20 J +1,36	45,20
5	33,80J +1,24	33,80
10	22,56 J +2,45	22,56
1150 °C		
0	76,42 J -30,72	76,42
5	30,61 J +7,31	30,61
10	30,40 J +7,64	30,40

Os dados apresentados na Tabela 8.8 mostram que a permeabilidade dos suportes sem adição de fécula de batata foi superior aos outros materiais, em todas as temperaturas de sinterização utilizadas. Este resultado está de acordo com as equações 6.35 e 6.36, que demonstram que o coeficiente de permeabilidade é função não apenas da porosidade e espessura do material, mas também da tortuosidade.

Os gráficos apresentados na Figura 8.11 também mostram que não foi possível medir o fluxo em alguns suportes para determinados valores de pressão. Isto porque estes materiais fraturaram, conforme mostra a Figura 8.12.

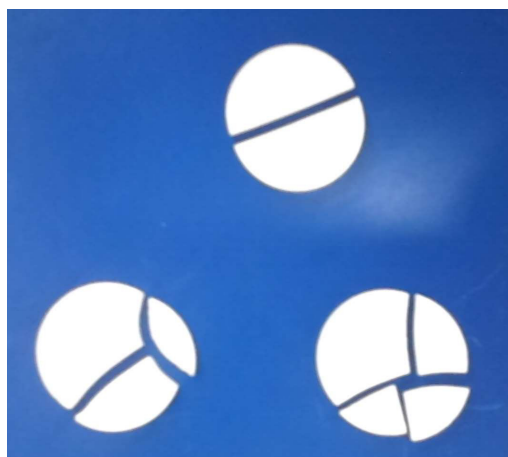


Figura 8.12 – Exemplos de suportes que fraturaram durante o teste de permeabilidade.

No entanto observou-se que o tempo necessário para a ocorrência de fratura em suportes submetidos à mesma pressão foi diferente, provavelmente devido a valores distintos de porosidade, bem como sua distribuição espacial, influenciando no tempo de nucleação e propagação das trincas.

Os gráficos da Figura 8.11 também mostram que as fraturas ocorreram na temperatura mais baixa de sinterização utilizada, 1050 °C, e em todos os tipos de suportes. Nesta temperatura, os materiais não apresentaram resistência a pressões superiores a 4 bar.

Então pode-se dizer que temperaturas de sinterização maiores favoreceram a densificação do material, gerando consequente aumento de sua resistência mecânica.

#### AVALIAÇÃO DO FLUXO PERMEADO COM SOLUÇÕES DE PEG

Nesta avaliação foram utilizados os suportes 35, 38 e 45, contendo 0, 5 e 10% de fécula de batata, respectivamente e sinterizados a 1150 °C. Os resultados do fluxo permeado utilizando soluções de PEG são mostrados na Figura 8.13.

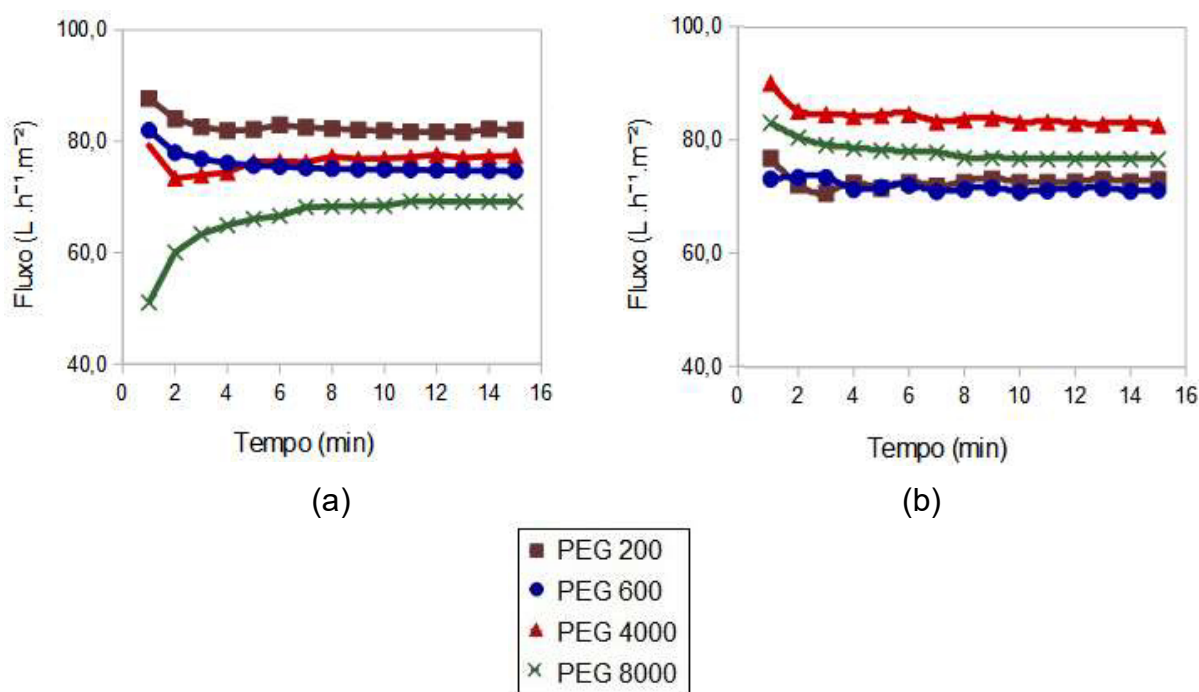
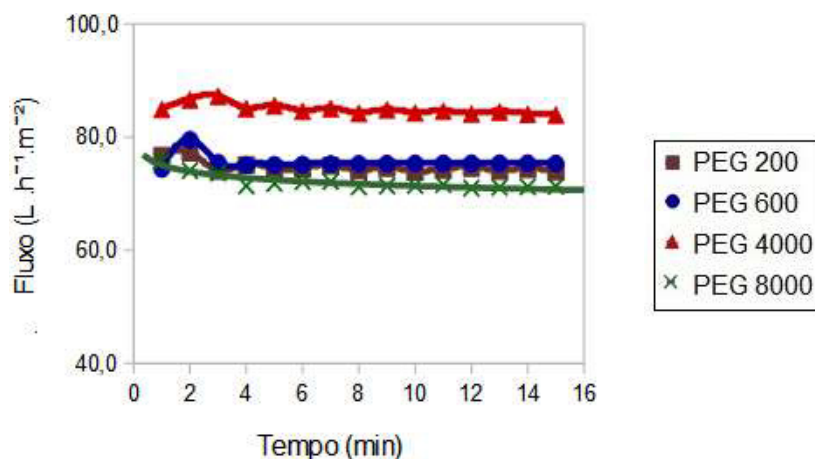


Figura 8.13 – Gráfico do *Fluxo permeado x Tempo* das soluções de PEG em suportes com concentrações de fécula de batata de: (a) 0 %; (b) 5 %; (c) 10 %.



(c)

Figura 8.13 – Gráfico do *Fluxo permeado x Tempo* das soluções de PEG em suportes com concentrações de fécula de batata de: (a) 0 %; (b) 5 %; (c) 10 %.

Pode ser observado na Figura 8.13 que o fluxo permeado das soluções de PEG apresentaram variações em relação aos suportes estudados. No entanto, em ambos os suportes e para todas as soluções utilizadas, o fluxo permeado se manteve estável após 5 minutos de permeação, evidenciando que as moléculas de PEG apresentam dimensões menores que o tamanho de poros do suportes.

Porém, os resultados obtidos não foram conclusivos, pois todas as soluções mostraram diferenças de comportamento em cada suporte. Uma das razões para este comportamento é que as moléculas de PEG utilizadas apresentam uma faixa de massa molar, como: PEG 200 (180 a 220 Da); PEG 600 (540 a 660 Da); PEG 4000 (3600 a 4400 Da) e PEG 8000 (7200 a 8800 Da), que podem interferir nos resultados, uma vez que cada suporte apresenta uma distribuição distinta de tamanho de poros. Na literatura não foram encontradas referências sobre a utilização de PEG para estimar tamanho de poros em materiais cerâmicos

Um resumo dos comportamentos das soluções de PEG apresentados na Figura 8.13 pode ser feito com o auxílio do que foi apresentado na seção 5.3, que explica os fenômenos operacionais (polarização de concentração e incrustação), descritas no Quadro 8.9.



Quadro 8.9 – Comportamento do fluxo permeado de soluções de PEG em suportes contendo 0, 5 e 10% de fécula de batata.

Fécula de Batata	PEG 8000	PEG 4000	PEG 600	PEG 200
0 %	Não há decréscimo de fluxo.	<i>Fouling</i> causado por acúmulo na superfície da membrana.	<i>Fouling</i> causado por adsorção no interior dos poros.	<i>Fouling</i> causado por adsorção no interior dos poros.
5 %	<i>Fouling</i> , com tendência a formação de gel.	Camada de polarização.	Camada de polarização.	Camada de polarização.
10 %	Formação de gel.	Camada de polarização.	Camada de polarização seguido de <i>fouling</i> .	Camada de polarização.

Os resultados apresentados no Quadro 8.9 ainda permitem estimar que os suportes obtidos apresentam poros superiores ao tamanho das moléculas do PEG 8000, pois não houve decréscimo do fluxo permeado em todas as soluções utilizadas. Esta afirmativa poderá ser confirmada pelos resultados de avaliação da retenção física, realizada por HPLC.

#### 8.4 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO FÍSICA

Como mencionado na seção 7.5, esta etapa foi realizada através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Com os valores das medidas de HPLC das amostras de alimentação e permeadas das soluções de PEG, foi possível calcular a concentração de moléculas em cada alíquota, para determinar o coeficiente de rejeição para cada suporte, calculado pela Equação 6.42, conforme mostra a Tabela 8.10.

Tabela 8.10 – Valores do coeficiente de rejeição dos suportes 35, 38 e 45, com concentrações de fécula de batata de 0, 5 e 10 %, respectivamente, sinterizados a 1150 °C.

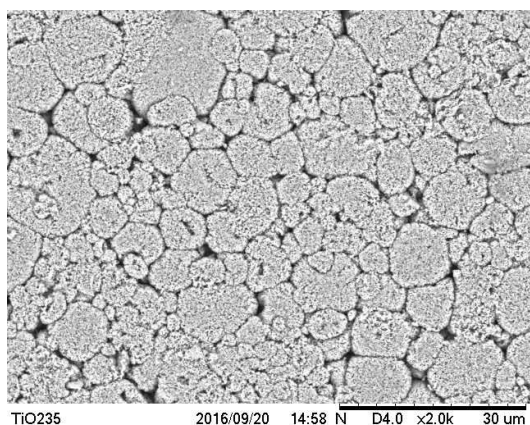
	PEG 200	PEG 600	PEG 4000	PEG 8000
Fécula de Batata (% pp)	Coeficiente de Rejeição (%)	Coeficiente de Rejeição (%)	Coeficiente de Rejeição (%)	Coeficiente de Rejeição (%)
0	-17,23	1,77	1,30	1,59
5	-3,69	1,93	-0,33	0,79
10	-1,54	0,70	-0,09	-0,07

A partir dos dados apresentados na Tabela 8.10 é possível verificar que os valores negativos do coeficiente de rejeição podem ser devido ao carregamento de resíduos do processamento cerâmico pelo solvente (água) sob pressão. Estes resíduos são decorrência da utilização de uma temperatura de queima distante da temperatura de sinterização ideal do material cerâmico em questão. Ainda assim, os valores positivos do coeficiente de rejeição são demasiadamente baixos, ou seja, os suportes certamente apresentam poros maiores que o tamanho molecular médio do PEG 8000.

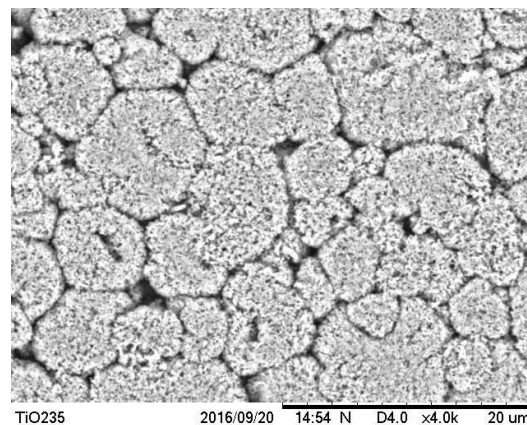
De forma a realizar uma descrição qualitativa de poros dos suportes cerâmicos analisados, optou-se por utilizar análise da microestrutura através de microscópio eletrônico de varredura.

## 8.5 MICROGRAFIA

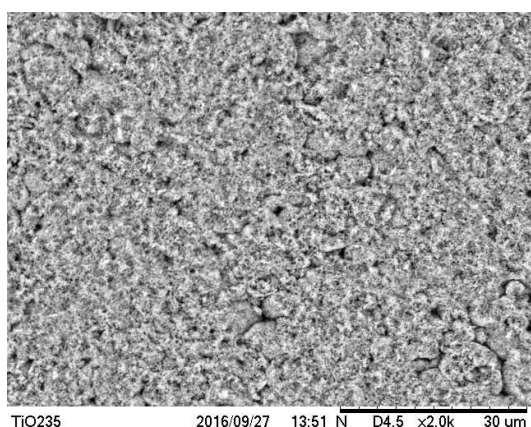
As Figuras 8.14 a 8.16 mostram imagens da estrutura morfológica da superfície (a-b) e seção transversal (c-d), dos suportes 35, 38 e 45, com concentrações de 0, 5 e 10 % de fécula de batata, respectivamente, sinterizados a 1150 °C.



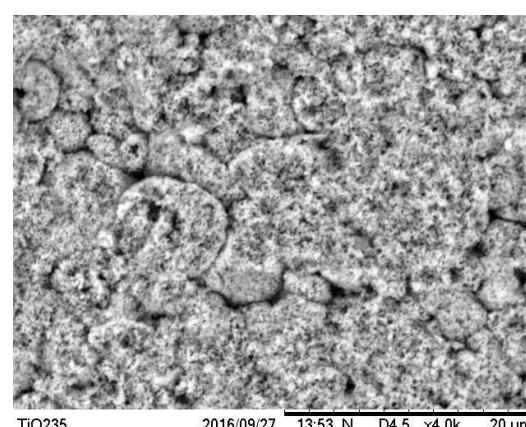
(a)



(b)

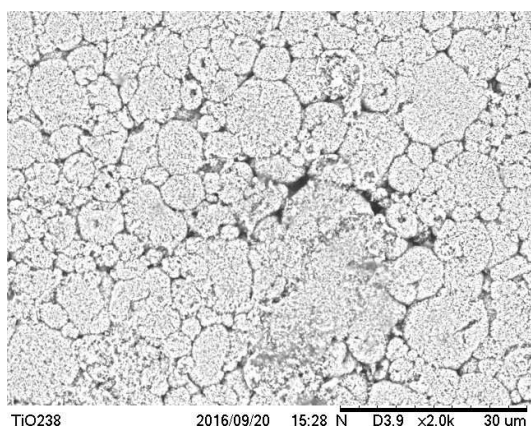


(c)

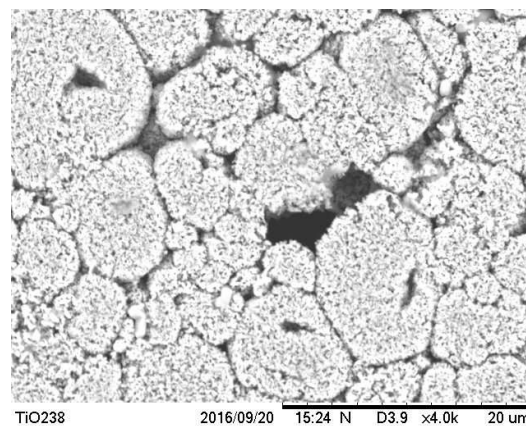


(d)

Figura 8.14 – Micrografia do suporte 35 (0 % de fécula de batata, sinterizado a 1150 °C), (a) superfície (2000x); (b) superfície (4000x); (c) superfície de fratura (2000x); (d) superfície de fratura (4000x).

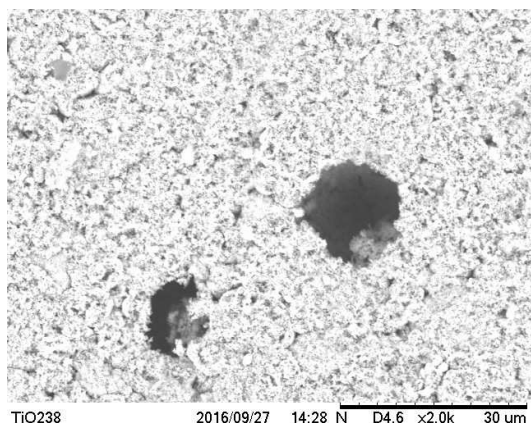


(a)

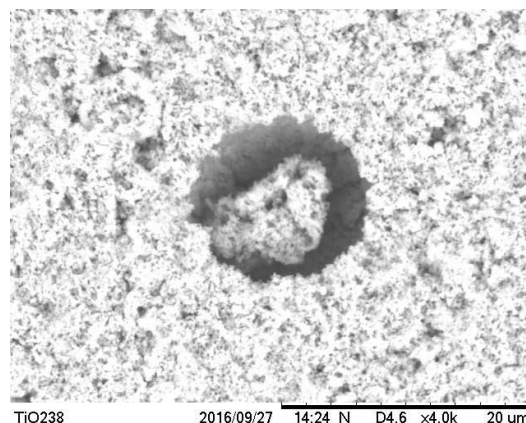


(b)

Figura 8.15 – Micrografia do suporte 38 (5 % de fécula de batata, sinterizado a 1150 °C), (a) superfície (2000x); (b) superfície (4000x); (c) superfície de fratura (2000x); (d) superfície de fratura (4000x).

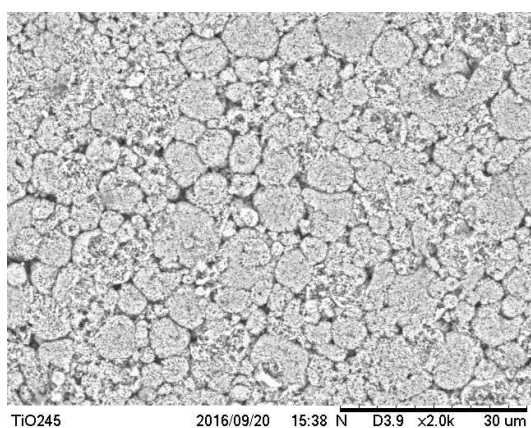


(c)

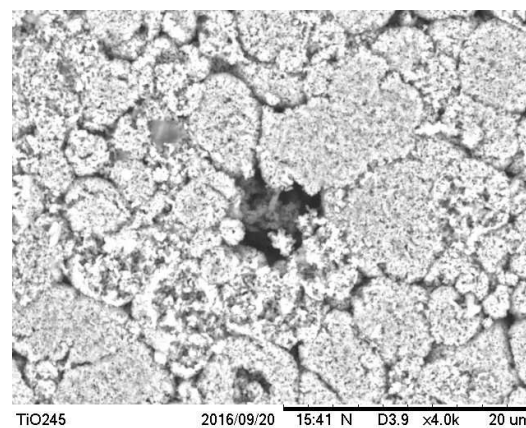


(d)

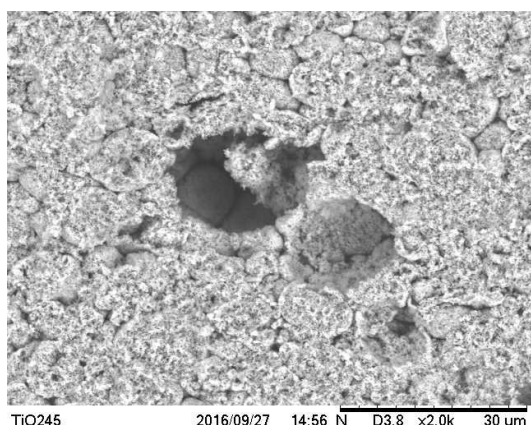
Figura 8.15 – Micrografia do suporte 38 (5 % de fécula de batata, sinterizado a 1150 °C), (a) superfície (2000x); (b) superfície (4000x); (c) superfície de fratura (2000x); (d) superfície de fratura (4000x).



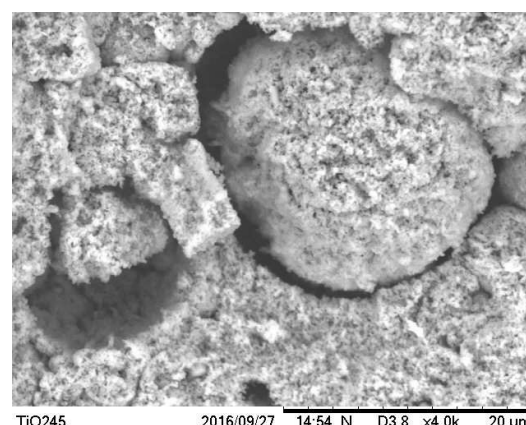
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8.16 – Micrografia do suporte 45 (10 % de fécula de batata, sinterizado a 1150 °C), (a) superfície (2000x); (b) superfície (4000x); (c) superfície de fratura (2000x); (d) superfície de fratura (4000x).

As micrografias das Figuras 8.14 a 8.16 apresentam regiões claras que identificam os grânulos e regiões escuras, os poros. Ou seja, a região densa e a porosa, respectivamente. A análise das imagens permitiu verificar que a maioria dos grânulos possuem tamanho superior a 3  $\mu\text{m}$ , o que garante a presença da fase rutilo (pois é maior que 35 nm). Quanto aos poros, uma análise qualitativa permitiu verificar que apresentam ampla faixa de distribuição de tamanhos, principalmente nos suportes que tiveram a adição de fécula de batata.

Uma estimativa da distribuição de tamanho dos poros foi obtida através de medidas realizadas diretamente em imagens obtidas por MEV, com auxílio do *software* TM3000, a partir das Figuras 8.14 a 8.16 (b e d). A distribuição de tamanho médio de poros encontra-se na Tabela 8.11.

Tabela 8.11 – Distribuição de tamanho médio de poros dos suportes 35, 38 e 45, com concentrações de fécula de batata em 0, 5 e 10 % pp, respectivamente, sinterizados a 1150 °C.

Fécula de Batata (% pp)	Tamanho de Poros ( $\mu\text{m}$ )
0	0,60 – 1,79
5	0,89 – 14,90
10	0,69 – 16,50

Os dados apresentados na Tabela 8.11 mostram que o diâmetro médio de poros aumenta conforme a concentração de fécula de batata se torna maior, como esperado, e estão de acordo com os valores apresentados na Tabela 2.3 para tamanho de poros originados por sinterização (0,1 a 50  $\mu\text{m}$ ). No entanto, nota-se que a distribuição de tamanho é bem larga quando se possui a concentração de 5 e 10 % de fécula de batata. Esta distribuição larga pode ser originada pela coalescência de partículas de fécula de batata, gerando tamanhos variados de poros.

Como mencionado, a estimativa de tamanho de poros por MEV é apenas uma análise qualitativa, já que trata-se de uma imagem em 2D, e o que pode estar sendo observado na realidade são projeções de tamanho dos poros. Além disso, o material é muito poroso e as micrografias não apresentam definição nítida das bordas para realizar uma medida precisa. No entanto, os dados permitem estimar que os suportes obtidos são microporosos, sendo portanto adequados para esta finalidade.

## 9 CONCLUSÕES

Os suportes sinterizados a 1050 °C apresentaram baixa resistência mecânica (suportando em média pressões de até 3 bar), o que demonstra que o dióxido de titânio na fase rutilo sinteriza a temperaturas acima desta.

A fécula de batata foi efetiva para a geração de poros já que para todos os suportes investigados, praticamente 100 % de seus poros estavam interconectados. Isto é devido à granulometria média da fécula de batata (39,63  $\mu\text{m}$ ) ser bem superior ao dióxido de titânio utilizado (0,13  $\mu\text{m}$ ).

Os resultados dos testes de permeabilidade mostraram que os suportes produzem altos fluxos transmembrana. O fluxo permeado, utilizando água pura, variou no intervalo de 20 a 160  $\text{L.m}^2.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , em função da pressão de injeção.

O método de Arquimedes para estimar a porosidade, mostrou-se inadequado para cerâmicas altamente porosas.

As medidas de porosidade por transmissão de raios gama permitiram constatar diferenças na porosidade ao longo da seção transversal dos suportes, que na prática geram diferenças na retenção de água. Uma causa provável desta variação é o pequeno diâmetro do molde da prensa utilizada (cerca de 2,5 cm).

Não foi possível estimar o *cut-off* dos suportes a partir das soluções poliméricas empregadas. Foram apenas observados fenômenos de polarização e incrustação, relacionado ao fato da macromolécula de PEG ser flexível, deformando-se devido a tensões de cisalhamento provocadas pelo fluxo, na entrada dos poros.

A análise em microscópio eletrônico de varredura permitiu verificar variações da porosidade em pequena escala. As superfícies apresentaram alterações em relação a suportes de mesma composição, resultado de diferenças intrínsecas entre os materiais. Em suportes que possuíram a concentração de 10% pp. de fécula de batata, observou-se a existência de poros largos e coesos na superfície, que podem causar destacamento de uma camada seletiva que fosse posteriormente depositada.

Também foi possível estimar, que no mínimo, os materiais obtidos são de microfiltração, suficiente para aplicação como suporte de membrana. Assim, a fabricação da camada seletiva a partir da mesma técnica utilizada para o suporte seria um desafio, pois a membrana deve ser de nanofiltração para conter os rejeitos nucleares de urânio.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito de colapso dos poros na sinterização, para estimar a concentração ideal do agente formador de poros que deve ser utilizada;
- Pesquisar mais detalhadamente o método de transmissão de raios gama para estimar a porosidade de materiais. Pode-se ainda, simular o material sem poros por programas computacionais (*WinXCOM*, por exemplo);
- Revestir os suportes cerâmicos obtidos com uma camada seletiva;
- Realizar testes de permeação com rejeitos radioativos de baixa intensidade nos suportes recobertos;
- Avaliar a resistência mecânica das membranas obtidas após serem submetidas a campos radioativos;
- Realizar EDX nos suportes revestidos e irradiados, para avaliar possíveis transformações de fases;
- Pesquisar por novos fluidos (um fluido orgânico viscoso, por exemplo) que poderiam ser utilizados em substituição ao mercúrio, no método que realiza a intrusão deste metal tóxico, para a determinação da porosidade;
- Utilizar a técnica de ultrassom para estimar o tamanho dos poros.

## APÊNDICE A: PROCESSAMENTO CERÂMICO

Segundo Norton (1973), as massas cerâmicas variam amplamente em composição, dependendo das propriedades requeridas do produto manufaturado.

Norton (1973) sugere que não se deve memorizar uma série de “fórmulas” ou composições de massas cerâmicas, mas compreender a influência dos componentes sobre as propriedades do produto final.

A massa cerâmica, termo aplicado à mistura seca ou úmida contendo as matérias-primas, é expressa pelos pesos dos componentes secos. O termo corpo cerâmico é utilizado para se referir à massa cerâmica após a queima, com composição química e textura específicas, decorrentes do processo utilizado (NORTON, 1973).

## ADITIVOS ORGÂNICOS

Os ligantes orgânicos, plastificantes e lubrificantes, são constituintes essenciais no processamento de óxidos, e seu uso visa reproduzir o comportamento do sistema argila-água, em que a argila desempenha a função dos aditivos (KOSHIMIZU, 2008).

Segundo Koshimizu (2008), o peso molecular e a concentração de ligantes são importantes para desenvolver reologia adequada e outras propriedades.

A seleção apropriada dos aditivos é baseada na compatibilidade entre os materiais orgânicos e a matéria-prima. A habilidade de cada material orgânico satisfazer às várias funções e a facilidade de remover estes aditivos após a conformação, são fatores importantes. O solvente é necessário para uma dispersão uniforme dos aditivos entre as partículas (KOSHIMIZU, 2008).

A quantidade e o tipo de impurezas inorgânicas presentes nos aditivos devem ser levados em consideração, uma vez que podem comprometer as propriedades do produto final. O custo e a possível toxicidade dos aditivos devem ser considerados. A mistura mecânica intensa é desejada para garantir homogeneidade (KOSHIMIZU, 2008).

Uma etapa crítica em relação aos aditivos é a combustão completa para a produção de cerâmicas de alta qualidade. Em atmosfera inerte ou redutora, a maioria dos ligantes deixa alguns remanescentes carbonáceos, à exceção é o acrílico, o qual possui combustão completa (KOSHIMIZU, 2008).

A sequência de mistura inicia-se com agitação do pó cerâmico seco. Adiciona-



se solvente e uma certa quantidade de aditivos. Aplica-se elevado cisalhamento, com o intuito de quebrar aglomerados, e os aditivos restantes são incorporados, em agitação contínua. Conforme a mistura ocorre, as partículas tornam-se cada vez menores. Os principais aditivos são (KOSHIMIZU, 2008):

- **Ligantes:** são polímeros de natureza higroscópica (KOSHIMIZU, 2008). Ligantes contendo grupo funcional poli-acrílico são capazes de evitar a formação de camada rígida, o PAA (ácido poli acrílico) é um exemplo (SANTOS, 2012). A natureza química dos grupos laterais determina que tipo de líquido poderá dissolver o ligante (KOSHIMIZU, 2008);
- **Plastificantes:** são substâncias orgânicas com baixo peso molecular que reduzem a temperatura de transição vítrea do ligante. São polímeros com estrutura molecular semelhante aos ligantes. Penetram na estrutura molecular destes aditivos, reduzindo as forças de Van der Waals entre as moléculas, tornando o ligante mais flexível (KOSHIMIZU, 2008);
- **Dispersantes:** a dispersão possibilita a homogeneização e a mistura de diferentes partículas. Devido à tendência das partículas finas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) se aglomerarem, torna-se necessária a utilização de dispersantes, para estabilizar a suspensão cerâmica e evitar a aglomeração das partículas. Assim, é preciso haver atração de Van der Waals, enquanto outras atrações são evitadas, como: ligações poliméricas, forças de capilaridade e efeito hidrofóbico. A dispersão normalmente requer também uma força de energia mecânica para romper os agregados existentes. Um excesso de moléculas dispersantes age como lubrificante entre cadeias poliméricas, podendo evitar a adsorção destes sobre as partículas (KOSHIMIZU, 2008);
- **Modificadores de viscosidade:** adicionados à suspensão com o objetivo de formar uma rede tridimensional entre as partículas ou aumentar a viscosidade do solvente. A adição destes agentes promove diversos outros efeitos, como: aumento da hidrofiliidade e menor ocorrência de sedimentação. Dentre os principais requisitos destes aditivos estão: auxílio na estabiização, produção do efeito lubrificante, não promover a evaporação do solvente, queima fácil (sem deixar resíduo) e efetividade em baixas concentrações. Usualmente são constituídos de moléculas poliméricas de cadeia longa. Os grupos funcionais podem ser não iônicos, catiônicos ou aniônicos. A maioria consiste de

moléculas não iônicas ou fracamente aniônicas (KOSHIMIZU, 2008).

## ESTADO DE DEFLOCULAÇÃO DO SISTEMA

A floculação de um sistema depende da concentração de sólidos e do tamanho de partículas presentes. O impacto entre moléculas do líquido com as partículas resulta no movimento browniano. Quanto menor o tamanho da partícula e maior sua concentração no líquido, maior o movimento browniano (MATIAS, 2007).

Em decorrência do movimento browniano, desde que não existam forças de repulsão, haverá colisões entre as partículas, resultando em adesões devido às forças de Van der Waals, e o pó floculará rapidamente. Flocos por possuírem dimensões maiores que as partículas não permanecem em movimento browniano, conseqüentemente sedimentarão mais rápido. Flocos aprisionam água em seus interstícios, a qual não irá mais contribuir no fluxo das partículas, resultado em aumento da viscosidade (MATIAS, 2007).

O pH também influencia no estado de defloculação do sistema: em faixas de pH extremas, o potencial na superfície da partícula torna-se elevado, impedindo que se aproximem. E ainda, tem-se a diminuição da estabilidade das suspensões por longos períodos de tempo (MATIAS, 2007).

A completa defloculação faz com que todas as partículas permaneçam em suspensão, resultando em suspensões estáveis e com menores viscosidades. Geralmente é possível obter suspensões estáveis e defloculadas quando pelo menos 5% das partículas são menores que 1  $\mu\text{m}$  (MATIAS, 2007).

## SECAGEM

De acordo com Koshimizu (2008), água e aditivos devem ser removidos antes da queima total da peça. Altas umidades podem causar empenamento e retração excessiva se removidos durante a queima.

Após evaporação do líquido, o ligante orgânico permanece retido nos aglomerados, fornecendo pontes orgânicas entre as partículas, durante a etapa de compactação. Mas, devem ser eliminados na queima para não provocarem efeitos danosos nas propriedades dos materiais obtidos (KOSHIMIZU, 2008).

A secagem por *spray-dryer* é uma tecnologia simples e de baixo custo para esta finalidade (ZHOU, 2008). O produto da secagem, os grânulos, encontram-se ilustrados esquematicamente na Figura A.1 (SANTOS, 2012).

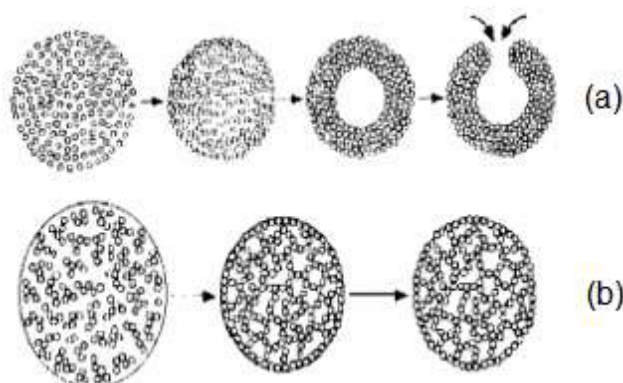


Figura A.1 – Grânulos formados após secagem em *spray-dryer* para (a) suspensões defloculadas e (b) suspensões floculadas (SANTOS, 2012).

Segundo Koshimizu (2008), após secagem, ligante e plastificante são intimamente misturados.

## CONFORMAÇÃO

De acordo com Norton (1973), os métodos de conformação de peças cerâmicas são geralmente divididos em quatro classes baseadas na consistência da mistura: prensagem a seco, extrusão, moldagem plástica e colagem.

Segundo Norton (1973), os moldes utilizados são produzidos a partir de ferro fundido, aço doce cromado, aço temperado, estelita ou carbeto de tungstênio, dependendo das propriedades abrasivas da mistura.

A prensagem uniaxial consiste na compactação do pó em matriz rígida por aplicação de força ao longo de uma única direção axial, por meio de punção rígido, pistão ou êmbolo (SOARES, 1998). Neste método, a aplicação de carga pode ser unidirecional (apenas um punção é movimentado) ou bidirecional, indicada para peças de maior altura pois minimiza o gradiente de pressão, e portanto a densidade, garantindo materiais mais homogêneos (SANTOS, 2012).

A prensagem a seco é um dos métodos mais tradicionais, pois possibilita a conformação de peças extensas e com retrações de secagem desprezíveis. No entanto, é importante que sejam utilizadas massas granuladas e com baixa umidade (SANTOS, 2012).

De acordo com Santos (2012), a prensagem em matriz de metal rígido é comumente utilizada para produzir peças com espessura maior que 9,5 mm. Já a prensagem isostática é utilizada para peças em que uma das dimensões é alongada

e de seção transversal espessa.

Os lubrificantes são adicionados à matriz pois reduzem o atrito entre as partículas e a parede do molde durante a compactação, minimizando o gradiente de pressão ao longo da peça. São importantes tanto na etapa de conformação, quanto na etapa de extração da peça. Para este fim, utiliza-se comumente o ácido esteárico e os ácidos graxos (SANTOS, 2012).

A densidade solta é um parâmetro fundamental para prensagem a seco, medida através do pó fluindo livremente para preencher um recipiente. É utilizada também como medida de controle das características do granulado, pois determina a homogeneidade após a compactação (SANTOS, 2012).

Sendo assim, a distribuição do tamanho de grânulos deve estar em uma faixa de valores que permita o melhor empacotamento possível, de modo que a densidade solta seja otimizada e reprodutível. O melhor empacotamento é obtido através da mistura de 40% de partículas finas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) e 60% de partículas grosseiras ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Se a densidade solta estiver abaixo do valor adequado, a quantidade elevada de ar entre os grânulos pode gerar um defeito conhecido como delaminação (MATIAS, 2007).

Quando a distribuição de tamanho de partículas é mais estreita, a tendência é obter compactado poroso e com distribuição de tamanho de poros estreita, sendo que o tamanho médio dos poros diminui com a redução do tamanho dos grânulos (MATIAS, 2007).

Por outro lado, o método de conformação por prensagem muitas vezes não é atrativo, já que a sua aplicação é aconselhável para produto que apresente uma relação largura/espessura máxima de 1,75 - sendo 0,45 ideal – a fim de assegurar que a pressão seja aplicada uniformemente em toda o material, para evitar gradientes de densificação (SANTOS, 2012). A variação de densidade na peça pode causar empenamento, distorção ou trincas durante o aquecimento (SOARES, 1998).

## COMPORTAMENTO DO MATERIAL DURANTE A PRENSAGEM

O gráfico conhecido por curva de compactação relaciona densidade relativa em função da pressão aplicada, permitindo caracterizar o comportamento do pó granulado durante a compactação, conforme mostra a Figura A.2 (SANTOS, 2012).

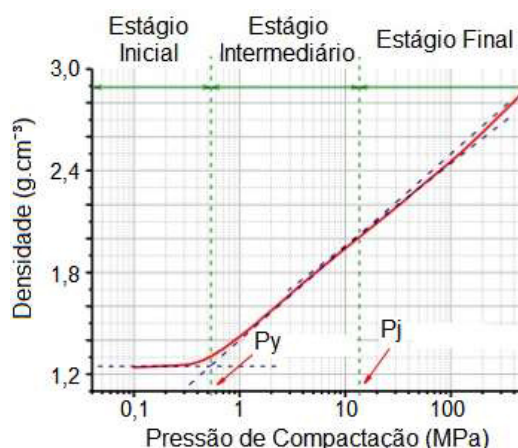


Figura A.2 – Exemplo de uma curva de compactação (SANTOS, 2012).

No primeiro estágio da compactação (estágio inicial) ocorre o rearranjo dos grânulos, podendo ser notada uma pequena variação da densidade. Seu término ocorre com a pressão que inicia a deformação plástica dos grânulos (ponto de escoamento,  $P_y$ , da Figura A.2) (SANTOS, 2012).

Segundo Santos (2012), o segundo estágio (estágio intermediário) é caracterizado pelo aumento da densidade e quebra dos grânulos, ocorrendo a redução da porosidade intergranular.

O ponto de transição do segundo estágio para o terceiro (estágio final) é conhecido como ponto de junção ( $P_j$ ), indicado na Figura A.2, no qual ocorre a redução quase total da porosidade intergranular, havendo ao final, um pequeno aumento da densidade devido à redução da porosidade intragranular (SANTOS, 2012).

## POSSÍVEIS DEFEITOS DA PRENSAGEM

Alguns problemas podem ocorrer durante a prensagem uniaxial: desgaste da matriz, trincas e variação da densidade. Estes defeitos podem ser detectados através de medidas do compactado a verde, associados à matéria-prima fora de especificação. O desgaste da matriz conduz a uma progressiva mudança nas dimensões do material acabado (SANTOS, 2012).

Um pó conformado no interior de uma matriz é submetido à uma carga estática, que não é transmitida integralmente pelo material. O motivo é explicado pelo atrito entre as paredes internas da matriz e o pó, como também entre os grânulos, originando gradientes de tensão e consequentemente de densidade no

material. Este gradiente de densidade provoca durante a queima, retração diferenciada, criando tensões internas que podem originar trincas. A redução deste gradiente é obtida se a compactação for bidirecional. Quanto maior a relação altura/diâmetro, maior será o gradiente de densidade (SANTOS, 2012).

As trincas podem também ser originadas devido ao projeto impóprio da matriz, entrada de ar, ressalto durante a ejeção da peça e atrito. O uso de lubrificantes, o aumento da resistência a verde através de ligantes e manter a pressão constante sobre o punção superior durante a retirada do material, evitam a formação de trincas (SANTOS, 2012).

Além disso, o processo de prensagem também influencia a microestrutura e propriedades dos materiais cerâmicos, pois muitos defeitos são introduzidos na peça a verde. O surgimento destes defeitos está relacionado a fatores envolvidos no processo de compactação, desde o preparo da matéria-prima, aditivos orgânicos presentes, características da pressão aplicada e projeto da matriz (SANTOS, 2012).

## SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo pelo qual pequenas partículas se unem por difusão (movimentos atômicos) no estado sólido. Os grãos crescem e começam a se unir, diminuindo a energia superficial dos grãos, pois a natureza procura sempre a configuração mais estável, ou seja, de menor energia. O processo diminui o número de interfaces unindo os grãos, mas sem fundí-los, pois a temperatura utilizada é sempre menor que a temperatura de fusão do material (COSTA, 2009).

Assim, a sinterização pode ser compreendida como um processo físico termicamente ativado que faz com que um conjunto de partículas de um determinado material, inicialmente em contato mútuo, unam-se quando aquecidas à temperaturas inferiores à temperatura de fusão (COSTA, 2009).

Segundo Genova (1993), entre as principais variáveis de sinterização pode-se citar: temperatura e tempo, distribuição de tamanho das partículas, composição do compactado e atmosfera.

A sinterização pode ser realizada através de dois processos básicos: na sinterização por fase sólida, todos os constituintes do compactado permanecem sólidos durante todo o processo, caracterizado por um crescimento do contato entre as partículas, mudanças na geometria e quantidade de poros, e crescimento de grãos; já na sinterização por fase líquida ocorre formação de líquido na estrutura,

que pode ser causada pela fusão de um dos componentes ou resultado de uma reação entre os componentes do sistema (COSTA, 2009). Corpos cerâmicos de componentes puros não apresentam o mecanismo de sinterização por fase líquida e são consolidados por meio da difusão de íons (KOSHIMIZU, 2008).

A sinterização inicia com o aumento do contato entre as partículas por meio da formação e crescimento do pescoço devido à difusão da matéria, conforme mostra a Figura A.3. Este pescoço é definido pelo transporte de matéria que ocorre em razão das regiões mais energéticas estarem localizadas na interface de contato (COSTA, 2009).

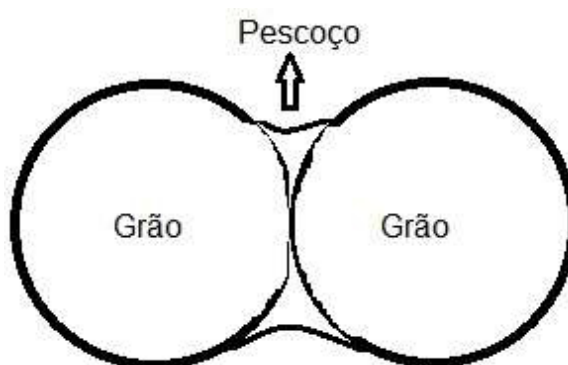


Figura A.3 – Formação e crescimento do pescoço devido à difusão atômica.

Considerando duas partículas esféricas adjacentes no estágio inicial de sinterização, em que na superfície da partícula há um raio de curvatura positivo, porém, na junção entre as partículas, há um pescoço com raio de curvatura negativo e uma pressão de vapor cujo valor é menor do que a da própria partícula. Esta diferença de pressão tende a transferir material para a área do pescoço (SOARES, 1998).

Como a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura, então o processo de sinterização é fortemente dependente deste parâmetro. A distância entre os centros das partículas não é afetada pela transferência de material. Isto significa que a retração total não é afetada pela transferência de material, mas somente a forma dos poros (SOARES, 1998).

Se a pressão de vapor é baixa, a transferência de material pode ocorrer mais rapidamente por processos no estado sólido. A matéria pode mover da superfície da partícula, do interior da partícula, do contorno de grão pela superfície, pela rede cristalina ou através da difusão no contorno de grão. Somente a transferência de matéria do interior da partícula ou do contorno de grão causa retração e eliminação

dos poros (SOARES, 1998). Nesta fase inicial, as partículas permanecem identificáveis, ocorrendo apenas aproximação dos centros das partículas (GENOVA, 1993).

Ainda nesta fase do processo, existem poros que assumem a forma de canais interconectados, que são os poros abertos. À medida que a energia térmica cedida ao sistema aumenta, ocorre um certo crescimento dos grãos, havendo assim, retração no tamanho dos poros (COSTA, 2009). Esta etapa termina quando o crescimento de um pescoço interfere em outro (GENOVA, 1993).

No decorrer do processo, ocorre elevada densificação do compactado, com o surgimento de contornos de grãos (GENOVA, 1993). Devido à densificação, os poros diminuem e se isolam, gerando os poros fechados, que podem permanecer nos contornos de grãos até serem totalmente eliminados (densificação completa), ou podem também ser envolvidos e aprisionados no interior do grão, durante o seu crescimento, impossibilitando sua eliminação, conforme indicado na Figura A.4 (COSTA, 2009).

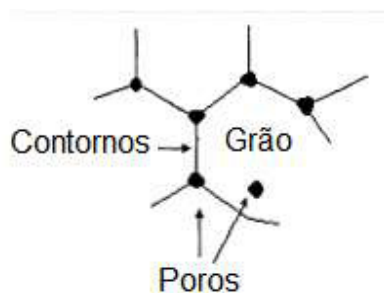


Figura A.4 – Formação de poros fechados devido à diminuição do tamanho dos poros (COSTA, 2009).

Então, a força motriz da sinterização é a redução da energia livre do sistema pela diminuição de interfaces do pó compactado, por densificação, com mudança de interface sólido-gás (partícula-poro) para sólido-sólido, devido ao crescimento de grãos (GENOVA, 1993).

#### A.1 PROGRAMA DE SINTERIZAÇÃO

Norton (1973) afirma que um programa de sinterização demasiadamente rápido causa retração diferencial de tal ordem que produz trincamento no produto final.

De acordo com Norton (1973), a velocidade de evaporação na superfície de



uma peça cerâmica durante a secagem depende de muitos fatores, como: temperatura do ar, velocidade do ar, umidade e temperatura.

Se o peso de uma peça cerâmica durante a secagem for registrado em gráfico de velocidade em função do tempo, o resultado será uma curva sem maiores significados. Todavia, se a velocidade de secagem ou a taxa da perda de peso for expressa em função da umidade do material, o resultado será uma curva semelhante à apresentada na Figura A.5 (NORTON, 1973).

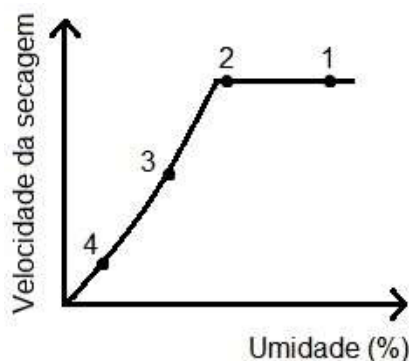


Figura A.5 – Gráfico que representa a perda de água durante a sinterização de um pó cerâmico úmido.

Inicialmente o pó encontra-se no estado indicado pelo ponto 1 da Figura A.5, sob velocidade de secagem constante até alcançar o ponto 2. Esta velocidade de secagem é exatamente a mesma que na superfície livre da água. No ponto 2, a velocidade começa a reduzir e atinge-se a origem rapidamente. No ponto 2, a massa passa do aspecto “úmido” ao “seco”. Em outras palavras, até o ponto 2, há sobre a superfície da peça uma película contínua de água. Porém, abaixo do ponto 2, a água dirige-se cada vez mais para o interior dos poros, de forma que a velocidade de secagem reduz progressivamente (NORTON, 1973).

A maioria das massas cerâmicas retraem-se, uma vez que os poros se fecham devido à tensão superficial, aproximando as partículas. Retração ou dilatação podem também ocorrer devido a transformações de fases (NORTON, 1973).

Em relação ao mecanismo da retração de secagem, uma peça cerâmica ainda plástica, pode ser seca lentamente sob condições que permitam a medição contínua do peso e do volume. Deste resultado, e considerando a curva da Figura A.5, é possível construir o gráfico apresentado na Figura A.6 (NORTON, 1973).

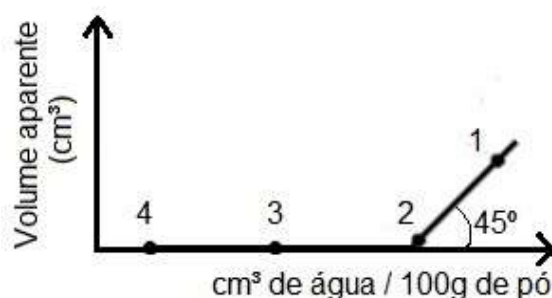


Figura A.6 – Curva de retração na secagem do compactado úmido.

Como mencionado, a secagem é iniciada no ponto 1, reduzindo o volume uniformemente, proporcional à perda de água, até atingir o ponto 2, após o qual não ocorrem alterações volumétricas. Entre os pontos 1 e 2 indicados na Figura A.6, a água evaporada é oriunda das camadas entre os aglomerados, de forma que estes se aproximam uns dos outros até que se tocam (ponto 2). Do ponto 2 ao 3, o volume aparente não altera e a água removida provém exclusivamente dos poros (NORTON, 1973).

No entanto, algumas cerâmicas afastam-se ligeiramente do comportamento apresentado na Figura A.6. Alguns materiais apresentam uma pequena expansão no final da secagem. Outros, mostram uma pequena retração secundária, causada por evaporação de água entre os planos basais (NORTON, 1973).

Mas sabe-se que a retração total de uma cerâmica varia com a granulometria, sendo que materiais de granulometria mais fina ( $< 1 \mu\text{m}$ ) apresentam maior retração. A retração excessiva é indesejável pois tende a originar trincas e empenamento na peça. Uma das formas mais comuns de corrigir este defeito é através da adição de componentes não plásticos à suspensão, relativamente grosseiros ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Estes aditivos reduzem o número de películas de água por unidade de distância pela alteração de um grupo de partículas do óxido e suas películas associadas por um volume igual de partículas estáveis (NORTON, 1973).

Segundo Norton (1973), a retração de secagem pode ser reduzida pela moldagem sob alta pressão, de forma que as películas de água sejam reduzidas. Muitas peças prensadas a seco tem um valor desprezível de retração de secagem.

Geralmente a sinterização é realizada sob atmosfera saturada, pois pouca água é perdida pelos materiais nestas condições. Então, quando a peça estiver completamente aquecida, a umidade será reduzida tão rapidamente quanto permissível sem acarretar tensões prejudiciais. A programação típica de um forno de

sinterização com umidade controlada é mostrada na Figura A.7 (NORTON, 1973).

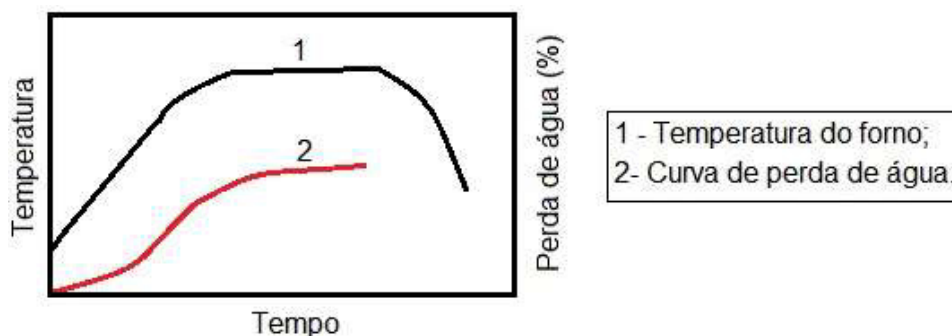


Figura A.7 – Programação típica de um forno de sinterização com umidade controlada.

É importante salientar que a programação do forno deve levar em consideração o tamanho dos materiais, pois quanto maior a dimensão, não apenas a secagem será mais lenta (em igualdade de condições), mas também haverá uma maior tendência ao trincamento (NORTON, 1973).

#### TRANSFORMAÇÕES TERMOQUÍMICAS EM MASSAS CERÂMICAS

De acordo com Norton (1973), as transformações que ocorrem em materiais cerâmicos durante a sinterização são importantes para um conhecimento completo desta operação.

Quando determinada quantidade de pó é aquecida lentamente, ou aquecida em etapas por longos períodos de temperatura estacionária, uma curva de perda de massa pode ser expressa em função da temperatura, conforme mostra a Figura A.8 (NORTON, 1973).

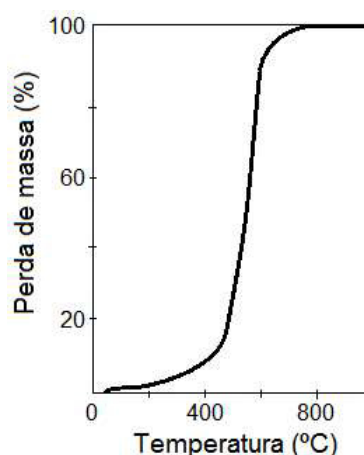


Figura A.8 – Exemplificação da curva de perda de massa.

Segundo Norton (1973), em geral, todas as cerâmicas são influenciadas por impurezas, as quais diminuem os efeitos nas temperaturas mais baixas e reduzem a temperatura de formação da fase vítrea.

## EFEITO DE IMPUREZAS NA SINTERIZAÇÃO

De acordo com Genova (1993), entender mecanismos e fenômenos envolvidos na densificação e crescimento de grãos é fundamental para promover alterações na composição e processamento dos materiais.

Em solução sólida, as impurezas podem: alterar os coeficientes de difusão (pelo aumento de defeitos), absorver soluto na região dos contornos (inibindo seus movimentos), alterar a relação entre energia de superfície e energia dos contornos, facilitar a interação de defeitos pontuais com contornos (GENOVA, 1993).

Genova (1993) afirma que como segunda fase, as impurezas podem: inibir a migração de contornos e propiciar caminhos de alta difusividade.

Segundo Genova (1993), geralmente há uma combinação destes mecanismos, em função de: tamanho de grão, temperatura e teor de impurezas. No entanto, o fator mais lento é o controlador do movimento dos contornos.

Poros, inclusões e impurezas, inibem o movimento dos contornos. Os poros se movimentam por difusão, assim sua relação com os contornos é mais complexa. O efeito no movimento dos contornos é ditado pela relação entre sua mobilidade, mobilidade dos contornos e geometria do sistema (GENOVA, 1993).

As inclusões são arrastadas pelo contorno se sua velocidade for igual à velocidade do mesmo. Ou seja, a inclusão pode permanecer imóvel, fazendo com que o contorno a supere ou tenha seu deslocamento bloqueado (GENOVA, 1993).

## A.2 ACABAMENTO

Segundo Norton (1973), o acabamento é uma operação importante na fabricação de peças cerâmicas de elevada qualidade.

Em muitas peças, existem veios originados pela juntas do molde. No caso de materiais cerâmicos não esmaltados de corpo poroso, estes veios podem ser eliminados por meio de esponja. Neste caso, as marcas aparecerão após a queima, por mais aplainadas que estejam. Este fenômeno pode ser explicado pela orientação preferencial das partículas durante a sinterização (NORTON, 1973).

A etapa de junção e aderência de peças cerâmicas é realizada quando estas

são fabricadas em pedaços e, então unidas por meio de barbotina (pasta composta por argila e água), agindo como adesivo. Os bordos a serem unidos são despolidos e, em seguida, cobertos com barbotina e rapidamente unidos. É importante que as duas peças a serem unidas tenham exatamente a mesma umidade e volatilidade. Satisfeitas estas condições, não haverá retração diferencial após a queima (NORTON, 1973).

### A.3 DEFEITOS

Um compactado do pó homogêneo e livre de defeitos é essencial para a produção de cerâmicas mecanicamente resistentes, desde que nenhum defeito seja introduzido durante o tratamentos mecânicos e/ou térmicos (como usinagem e sinterização) (KOSHIMIZU, 2008).

Diversos defeitos tem sido analisados em corpos cerâmicos a verde por meio de técnicas de caracterização que buscam avaliar a presença de agregados de pós finos ( $< 1 \mu\text{m}$ ), partículas grosseiras de baixa densidade, segregação do ligante na superfície de grânulos atomizados (*spray-dried*), vazios lineares nos contornos dos grânulos, orientação das partículas e estrutura anisotrópica de empacotamento. Grandes vazios são gerados durante o processo de conformação e são prejudiciais à maioria das propriedades nas cerâmicas após sinterização (KOSHIMIZU, 2008).

Distribuições de tamanho que favorecem a obtenção de compactados densos apresentam vantagens como: menor retração durante a queima e menor sinterabilidade (consolidação a menores temperaturas). A obtenção de materiais isentos de macroporos também é facilitada por um elevado empacotamento de partículas. Pode-se ainda controlar o tamanho e formato dos poros intersticiais do compactado, de modo a se obter velocidades de secagem e permeabilidade mais elevadas, em estruturas com baixa densidade de empacotamento de partículas (KOSHIMIZU, 2008).

De acordo com Koshimizu (2008), a tensão de escoamento é fundamental para o processamento de corpos cerâmicos, que necessitam manter seu formato após a conformação.

Um fluxograma do processamento cerâmico descrito é apresentado na Figura A.9.

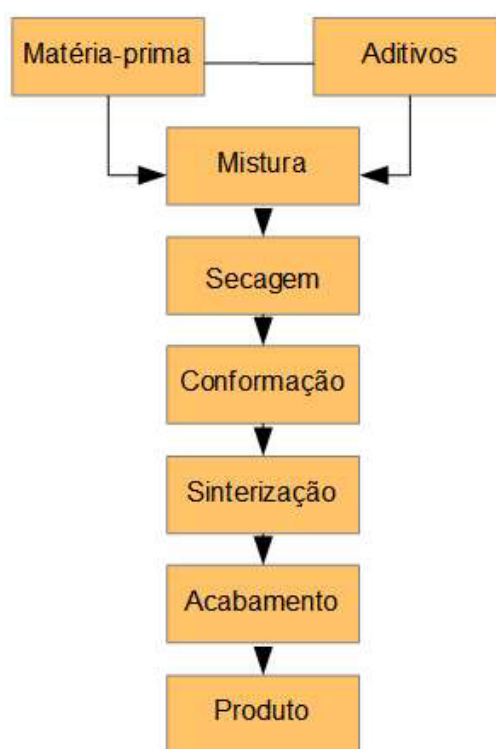


Figura A.9 – Fluxograma de um processamento cerâmico convencional.

## APÊNDICE B: CONCEITOS DE FÍSICA NUCLEAR

Radiação nuclear é o nome dado às partículas ou ondas eletromagnéticas emitidas pelo núcleo durante o processo de reestruturação interna, para atingir a estabilidade. Devido à intensidade das forças atuantes no interior do núcleo atômico, as radiações nucleares são altamente energéticas quando comparadas com as radiações emitidas pelas camadas eletrônicas (TAHUHATA, 2003).

As radiações são produzidas por processos de ajustes que ocorrem no núcleo ou nas camadas eletrônicas, ou pela interação de outras radiações ou partículas com o núcleo ou com o átomo. A radiação gama, por exemplo, é resultado do ajuste do núcleo (TAHUHATA, 2003).

Segundo Tahuhata (2003), as radiações eletromagnéticas ionizantes de interesse são os raios-X e a radiação gama.

### A ORIGEM DOS RAIOS-X

Segundo Tahuhata (2003), raio-X é a denominação dada à radiação eletromagnética de alta energia originada na eletrosfera ou no frenamento de partículas carregadas no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons.

Os raios-X são produzidos quando um feixe de raios catódicos atinge um alvo sólido. Podem atravessar substâncias que são opacas à luz ordinária. A radiação X pode escurecer placas fotográficas e produzir ionização em gases. Propagam-se em linha reta a partir da fonte e não podem ser desviados por campos elétricos e magnéticos. Podem ser refletidos, refratados e difratados (KAPLAN, 1978).

### A ORIGEM DAS RADIAÇÕES GAMA

Os raios gama podem ou não acompanhar as substâncias radioativas. Por não serem desviados por campos elétricos ou magnéticos, são considerados ondas eletromagnéticas, com alto poder de penetração (KAPLAN, 1978).

Quando um átomo decai por emissão alfa ou beta, geralmente o núcleo residual tem seus nucleons fora da configuração de equilíbrio, ou seja, alocados em estados excitados. Assim, para atingir o estado fundamental, emitem a energia excedente sob a forma de radiação gama, conforme mostra a Figura B.1 (TAHUHATA, 2003).

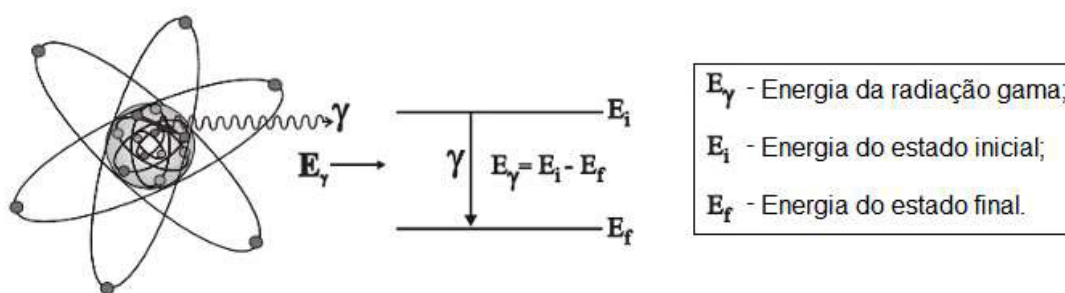


Figura B.1 – Emissão de radiação gama pelo núcleo (TAHUHATA, 2003).

A energia da radiação gama é bem definida e depende somente dos valores inicial e final de energia dos orbitais envolvidos na transição, conforme mostra a Equação B.1 (TAHUHATA, 2003):

$$E_{\gamma} = E_i - E_f = h \cdot \nu \quad (\text{B.1})$$

Onde:  $h$  – constante de Planck ( $6,6252 \cdot 10^{-34}$  J.s);  $\nu$  - frequência da radiação (Hz).

Um estado excitado, em função de sua energia, momento angular e paridade, pode realizar uma ou mais transições para estados excitados de menor energia, ou para o estado fundamental. A probabilidade de cada transição é denominada intensidade relativa de emissão  $I_{\gamma}$  (*branching ratio*) (TAHUHATA, 2003).

Quanto mais semelhantes forem as características dos estados envolvidos, mais provável será a transição. Como a soma das probabilidades é igual a 1, o percentual de emissão de cada radiação gama é diretamente proporcional à probabilidade da transição envolvida (TAHUHATA, 2003).

## B.1 RADIOATIVIDADE NATURAL E OS ISÓTOPOS

Descobriu-se que geralmente o produto do decaimento radioativo é também radioativo. Estes elementos são idênticos quimicamente, diferindo, porém, no peso atômico. Sugeriu-se como nome para estes elementos a palavra isótopos, significando o mesmo lugar na tabela periódica (KAPLAN, 1978).

A maneira através da qual surgem isótopos nos elementos radioativos pode ser entendida em termos do efeito de decaimento radioativo no número e peso atômicos. Já elementos quimicamente diferentes, com o mesmo peso atômico (número de massa), são chamados isóbaros (KAPLAN, 1978).



Segundo Kaplan (1978), o termo nuclídeo é empregado para uma espécie de átomo caracterizada pela constituição de seu núcleo, isto é, pelo número de prótons e nêutrons. Toda espécie radioativa é um nuclídeo radioativo ou radionuclídeo.

De acordo com Kaplan (1978), tório e urânio são radioativos. Pelo menos nove isótopos de elementos “estáveis” que aparecem na natureza apresentam fraca radioatividade:  $K^{40}$ ,  $Rb^{87}$ ,  $In^{115}$ ,  $La^{138}$ ,  $Nd^{144}$ ,  $Sm^{147}$ ,  $Lu^{176}$ ,  $Re^{187}$  e  $Pt^{190}$ .

Kaplan (1978) afirma que: nuclídeos com número atômico par são muito mais numerosos, assim como nuclídeos com número de massa par. Praticamente todos os nuclídeos com número de massa par possuem número atômico par.

Porém Kaplan (1978) ressalta que em núcleos estáveis, com exceção do  $H^1$  e  $He^3$ , o número de nêutrons é sempre maior ou igual ao número de prótons.

Segundo Kaplan (1978), pode-se dizer que a abundância relativa de um isótopo é constante na natureza, isto é, independente da fonte medida. Esta suposição é verdadeira, em geral.

## AS LEIS DA TRANSFORMAÇÃO RADIOATIVA

Descobriu-se experimentalmente que os nuclídeos radioativos que ocorrem na natureza formam três séries radioativas. Em cada série, o nuclídeo inicial decai em um nuclídeo secundário, que decai por sua vez, até que se alcance um produto final estável. Sabe-se no entanto, que a soma de todos os átomos presentes em qualquer instante será igual ao número inicial de átomos da amostra (KAPLAN, 1978).

De acordo com Kaplan (1978), foi estudada quantitativamente as razões de decaimento e de recuperação da atividade, expressando este parâmetro conforme a Equação B.2:

$$A_x(t) = A_{x_0} \cdot e^{-\lambda t} \quad (B.2)$$

Onde:  $A_{x_0}$  – atividade inicial da amostra (Ci);  $\lambda$  - constante de desintegração ( $s^{-1}$ );  $t$  – tempo de decaimento (s).

Sugeriu-se que os átomos dos elementos radioativos sofriam desintegração espontânea com emissão de partículas e geração de átomos de um novo elemento. A intensidade da radioatividade, chamada de atividade, é proporcional ao número de

átomos que se desintegram por unidade de tempo, conforme mostra a Equação B.3 (KAPLAN, 1978):

$$N_x(t) = N_{x0} \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{B.3})$$

A derivada da Equação B.3 resulta na Equação B.4 (KAPLAN, 1978):

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (\text{B.4})$$

A Equação B.4 é a equação fundamental do decaimento radioativo. Com duas hipóteses, é possível explicar o crescimento da atividade: (i) que existe uma produção constante de uma nova substância radioativa pelo elemento radioativo, e (ii) que a nova substância se desintegra de acordo com a Equação B.4 (KAPLAN, 1978).

Um estado bem diferente, chamado de equilíbrio transitório, resulta se o átomo inicial tem vida mais longa que o secundário ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ), mas quando a meia-vida do primeiro não é muito longa, a aproximação  $\lambda_1 = 0$  não pode ser feita. Assim, o segundo eventualmente decai com a mesma meia-vida que o primeiro. Quando o átomo inicial tem meia-vida mais curta que o átomo secundário, não se atinge nenhum estado de equilíbrio (KAPLAN, 1978).

A lei do decaimento radioativo é assim uma lei estatística, resultado de um número muito grande de eventos. O número de átomos que se desintegram por segundo é, em média, igual a  $(\lambda \cdot N)$ . Então, para uma dada substância radioativa, a atividade é calculada através da Equação B.5 (KAPLAN, 1978):

$$A = c \cdot \lambda \cdot N \quad (\text{B.5})$$

Onde: c - coeficiente de detecção.

O coeficiente de detecção apresentado na Equação B.5 depende da natureza e eficiência do detector e pode variar de uma substância radioativa a outra. O uso do número de átomos radioativos e atividade como quantidades equivalentes geralmente não ocasiona conflito no caso de uma única substância. Considera-se, com exceções ocasionais, que os coeficientes de detecção são iguais a 1, isto é, que cada desintegração é detectada (KAPLAN, 1978).

## AS SÉRIES RADIOATIVAS NATURAIS

Cada nuclídeo radioativo é membro de uma de três longas cadeias ou séries radioativas, denominadas: série do urânio, série do actínio e série do tório, nomes que correspondem aos elementos no topo da série, ou nas suas proximidades. Na série do urânio, o número de massa de cada membro pode ser expresso na forma:  $(4n + 2)$ , onde  $n$  é um inteiro. Nas séries do actínio e tório, os números de massa são dados pelas expressões:  $(4n + 3)$  e  $4n$ , respectivamente (KAPLAN, 1978).

## MEIA-VIDA DO RADIOISÓTOPO

O intervalo de tempo, contado a partir de um certo instante, necessário para que metade dos átomos radioativos decaiam é denominado meia-vida. A relação entre a meia-vida e a constante de decaimento é expressa pela Equação B.6 (KAPLAN, 1978):

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (\text{B.6})$$

## VIDA MÉDIA DO RADIOISÓTOPO

Segundo Tahuhata (2003), o intervalo de tempo necessário para que a atividade de uma amostra decresça de um fator  $e^{-1}$ , denominado de vida-média é dado pela Equação B.7:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{B.7})$$

## B.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM O ÁTOMO

Ao interagir com o átomo, a radiação incidente pode transformar total ou parcialmente sua energia em outro tipo de radiação. Isto ocorre na: geração dos raios-X de frenamento, produção de pares e radiação de aniquilamento (KAPLAN, 1978).

De acordo com Kaplan (1978), a interação pode provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo.

## RADIAÇÃO DE FREAMENTO

Quando as partículas carregadas, principalmente elétrons, interagem com o campo elétrico de núcleos com número atômico elevado ou a eletrosfera, ocorre a redução de sua energia cinética, mudança de direção e emissão da diferença de

energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, denominadas raios-X de freamento ou *bremssstrahlung* (KAPLAN, 1978).

A energia dos raios-X de freamento depende fundamentalmente da energia da partícula incidente. Como o processo é função da energia e intensidade de interação da partícula com o núcleo e de seu ângulo de “saída”, a energia da radiação produzida pode variar de zero a um valor máximo, sendo contínuo seu espectro de energia (KAPLAN, 1978).

Na produção de raios-X são gerados também raios-X característicos referentes ao material com o qual a radiação está interagindo. Esses raios-X característicos somam-se ao espectro de raios-x de freamento, aparecendo sob a forma de picos destacados neste espectro (KAPLAN, 1978).

Kaplan (1978) afirma que este fenômeno ocorre com maior probabilidade na interação de elétrons com átomos de número atômico elevado.

## EXCITAÇÃO ATÔMICA OU MOLECULAR

Segundo Tahuhata (2003), é uma interação em que elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, emitem a energia excedente sob a forma de luz ou raios-X característicos, conforme mostra a Figura B.2.

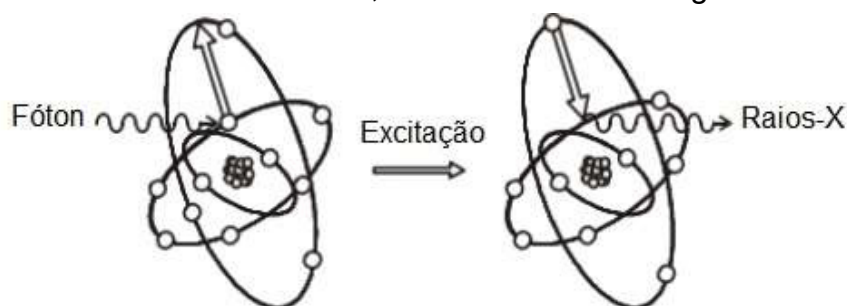


Figura B.2 – Interação da radiação com o elétron do átomo, originando fótons (TAHUHATA, 2003).

## IONIZAÇÃO

Interação em que elétrons são removidos dos orbitais devido à incidência de radiação, resultando em elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres (ocorrendo quebra de ligações químicas), conforme mostra a Figura B.3 (TAHUHATA, 2003).

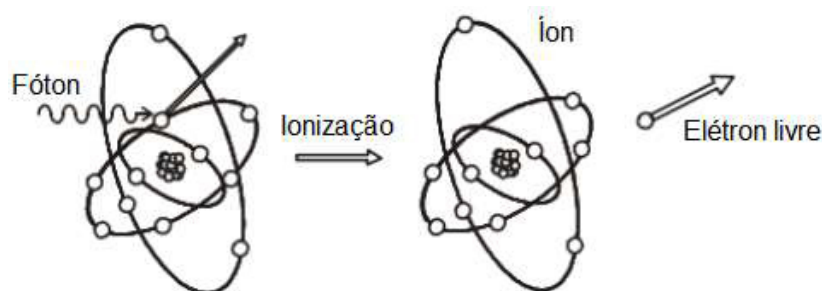


Figura B.3 - Interação da radiação com o elétron do átomo, originando elétron livre (TAHUHATA, 2003).

### ATIVAÇÃO DO NÚCLEO

A interação de radiações com energia superior à energia de ligação dos nucleons do material pode provocar reações nucleares, resultando em um núcleo residual e emissão radioativa. A absorção de nêutrons de baixa energia (nêutrons térmicos), pode ocorrer com uma certa frequência dependendo da natureza do material irradiado e da probabilidade de captura do nêutron pelo núcleo, deixando-o também em um estado excitado, conforme mostra a Figura B.4 (TAHUHATA, 2003).

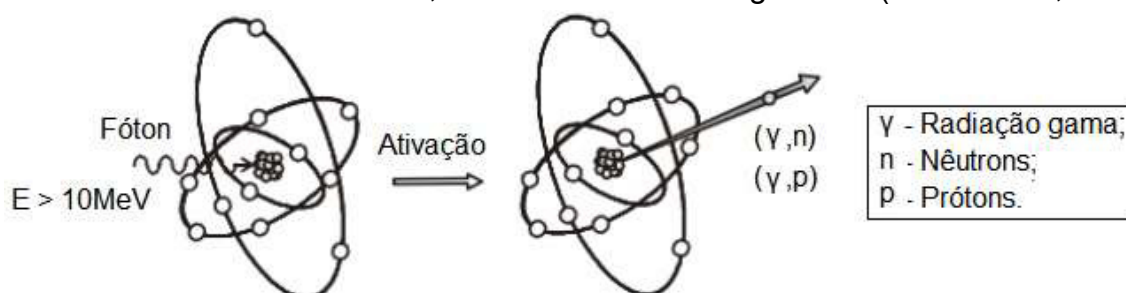


Figura B.4 - Interação da radiação com o núcleo do átomo, originando raios gama (TAHUHATA, 2003).

### B.3 RADIAÇÕES DIRETAMENTE E INDIRETAMENTE IONIZANTES

No processo de transferência de energia de uma radiação incidente para a matéria, as radiações que possuem carga, como elétrons, partículas alfa e fragmentos de fissão, atuam principalmente por meio de seu campo elétrico e transferem sua energia para diversos átomos simultaneamente, sendo denominadas radiações diretamente ionizantes. As radiações que não possuem carga, como as radiações eletromagnéticas e os nêutrons, são chamadas de radiações indiretamente ionizantes, pois interagem individualmente, transferindo sua energia para elétrons, provocando novas ionizações (KAPLAN, 1978).

## PROBABILIDADE DE INTERAÇÃO (SECÇÃO DE CHOQUE)

A secção de choque para uma radiação em um dado material é a probabilidade de interação por unidade de fluência (número de partículas que atravessam o material por área) de unidades daquela radiação por centro de interação do material (KAPLAN, 1978).

Segundo Kaplan (1978), a secção de choque pode ser representada pela área aparente que um centro do material (núcleo, elétron ou átomo) apresenta para que haja interação com a radiação que o atinge (KAPLAN, 1978).

## INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

Devido ao seu caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso, estas radiações podem penetrar em um material, percorrendo grandes distâncias antes de sofrerem a primeira interação. Este poder de penetração depende da probabilidade de interação (secção de choque) para cada tipo de evento que pode absorver ou espalhar a radiação incidente. A probabilidade de interação é dependente do valor de energia da radiação eletromagnética (KAPLAN, 1978).

Segundo Kaplan (1978), os principais modos de interação, excluindo as reações nucleares, são: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares. A Figura B.5 mostra a predominância de cada um desses processos em função do número atômico do material e da energia dos fótons

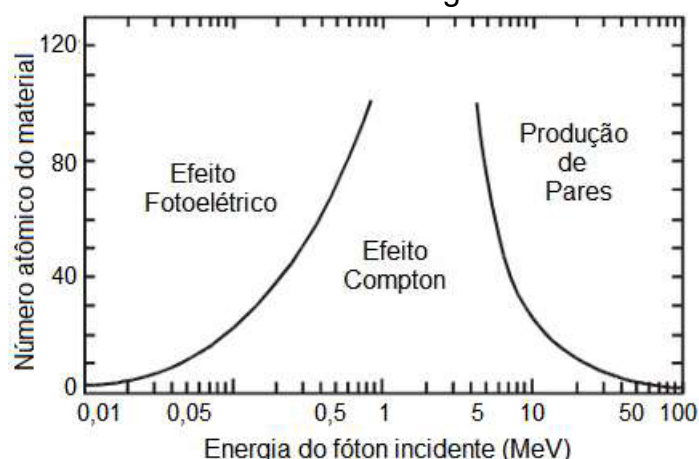


Figura B.5 – Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria em função de sua energia e do número atômico do material (TAHUHATA, 2003).

As interações fotoelétricas predominam para todos os materiais em que incidem

fótons com energias suficientemente baixas, mas à medida que a energia aumenta, o efeito fotoelétrico diminui mais rapidamente que o efeito Compton e este acaba se tornando o efeito predominante. Para fótons com energia superior a alguns MeV, a produção de pares torna-se a principal contribuição para as interações (KAPLAN, 1978).

Já a Figura B.6 apresenta a probabilidade dos processos de interação para diferentes materiais (TAHUHATA, 2003).

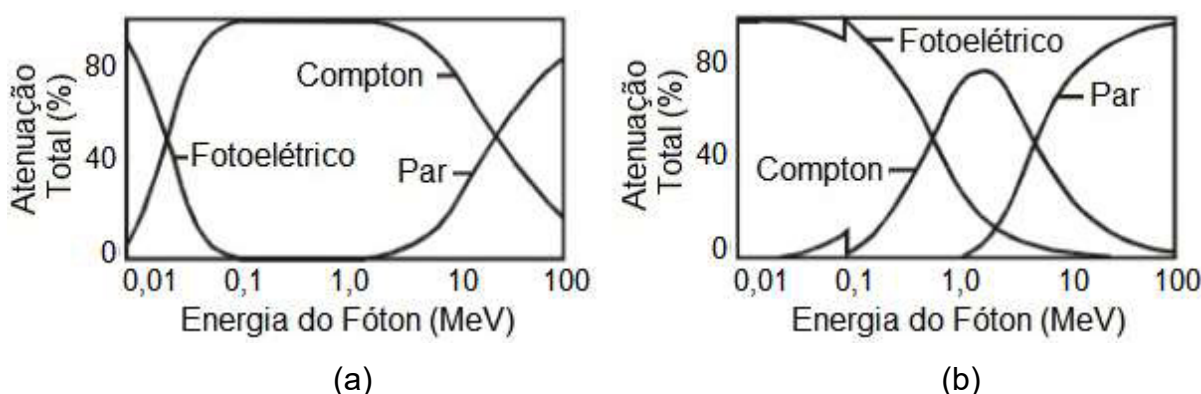


Figura B.6 – Probabilidade relativa de diferentes efeitos para fótons incidindo em (a) carbono e (b) chumbo (TAHUHATA, 2003).

#### COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO LINEAR TOTAL

Quando um feixe de raios-X ou radiação gama incide sobre um material, parte do feixe é espalhada, uma fração é absorvida e o restante atravessa o material sem interagir. A intensidade do feixe emergente está associada à intensidade do feixe incidente, conforme mostra a Equação B.6 (KAPLAN, 1978):

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (\text{B.6})$$

Onde:  $I$  – intensidade do feixe emergente ( $\text{fótons} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $I_0$  – intensidade do feixe incidente;  $\mu$  – coeficiente de atenuação linear total ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $x$  – espessura do material (cm).

#### COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO LINEAR EM MASSA

O coeficiente de atenuação de um material para um determinado tipo de interação varia com a energia da radiação, mas depende, para um mesmo material,

de seu estado físico ou fase. Para evitar esta dificuldade, costuma-se tabelar os valores dos coeficientes de atenuação divididos pela densidade do material, tornando-os independentes da fase. O coeficiente de atenuação, assim tabelado, tem a denominação de coeficiente de atenuação em massa (TAHUHATA, 2003).

#### COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO LINEAR TOTAL DE UMA MISTURA

De acordo com Tahuhata (2003), o coeficiente de atenuação linear em massa para uma mistura ou substância química composta é obtido pela Equação B.7:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum \left( \frac{\mu_i}{\rho_i} \cdot w_i \right) \quad (\text{B.7})$$

Onde:  $w_i$  – fração em peso do elemento;  $\mu_i$  – coeficiente de atenuação do elemento ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $\rho_i$  – densidade do elemento ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

No entanto para compostos, Tahuhata (2003) afirma que a Equação B.7 pode eventualmente falhar devido a efeitos de absorção ressonante de fótons em certas faixas de energia.



## APÊNDICE C: DETECÇÃO E MEDIDAS DA RADIAÇÃO

Na detecção e medidas da radiações, as grandezas geralmente mais empregadas são: o número de fótons ou partículas que chegam em um detector por unidade de tempo e suas respectivas energias. Quando uma partícula carregada atravessa a matéria, causa excitação e ionização das moléculas do material. A ionização é a base de praticamente todos os instrumentos utilizados para a detecção de tais partículas. De forma semelhante, radiações não carregadas (raios-X e raios gama) fornecem energia às partículas carregadas, que então causam a ionização (KAPLAN, 1978).

Muitos instrumentos são baseados na ionização de um gás, sendo necessário separar e recolher íons positivos e negativos. A separação e a captura requerem a presença de um campo eletrostático. A ionização pode também ser produzida em um líquido ou cristal (KAPLAN, 1978).

### C.1 DETECTORES DE RADIAÇÃO

Os detectores de radiação são dispositivos que quando colocados em um meio onde exista um campo de radiação, são capazes de indicar a sua presença. Existem diversos processos pelos quais diferentes radiações podem interagir com o meio material utilizado para medi-las, entre estes processos os mais utilizados são os que envolvem a geração de cargas elétricas, a geração de luz, a sensibilização de películas fotográficas, a criação de traços (buracos) no material, a geração de calor e alterações na dinâmica de certos processos químicos (SHARPE, 1955).

É necessário que, além de ser adequado para a medida da grandeza, apresente nas suas sequências de medição algumas características, como as apresentadas no Quadro C.1 (SHARPE, 1955).

Quadro C.1 – Principais características dos detectores de radiação (TAHUHATA, 2003).

Característica	Descrição
Repetitividade	Concordância dos resultados sob condições iguais de medição.
Reprodutibilidade	Concordância dos resultados em condições distintas de medição.
Estabilidade	Conservar constantes as características de medição ao longo do tempo.
Exatidão	Concordância dos resultados com o “valor verdadeiro” ou referência.

Precisão	Concordância dos resultados entre si, expresso pelo desvio padrão.
Sensibilidade	Razão entre a variação da resposta e do estímulo.
Eficiência	Capacidade de converter em sinais os estímulos recebidos.

O tipo e a energia da radiação são fatores ligados às características intrínsecas do detector. A eficiência intrínseca é dada pela Equação C.1 (SHARPE, 1955).

$$e_{intr} = \frac{n}{n_i} \quad (C.1)$$

Onde: n - número de sinais registrados;  $n_i$  - número de radiações incidentes.

Os fatores que influenciam a eficiência intrínseca diferem para cada detector, como: número atômico do elemento sensível, estado físico do material, tensão operacional (detectores que utilizam campo elétrico), sensibilidade da emulsão fotográfica (filmes) e outros parâmetros ligados às características físico-químicas dos materiais constituintes (SHARPE, 1955).

Já a eficiência absoluta de um detector está relacionada não apenas com as características de fabricação, mas também com a fonte de radiação medida, com o meio e com a geometria de medição. Esta grandeza é calculada através da Equação C.3 (SHARPE, 1955).

$$e_{abso} = \frac{n}{n_0} \quad (C.3)$$

Onde: n – número de sinais registrados;  $n_0$  – número de radiações emitidas pela fonte.

Segundo Sharpe (1955), entre os fatores que influem nesta grandeza, estão: a distância fonte-detector, o tipo de feixe emitido (radial ou colimado), o meio entre o detector e a fonte, além daqueles que influenciam na eficiência intrínseca.

## FATORES QUE DEFINEM A ESCOLHA ENTRE DETECTORES

De acordo com Tahuhata (2003), os principais fatores que influem na escolha do detector de radiação ideal são os apresentados abaixo:

- Tipo de radiação: radiações interagem de forma diferente com a matéria (TAHUHATA, 2003);

- Intervalo de medida: intervalos curtos exigem detectores de leitura direta, ou ativos (detectores à gás). Já intervalos longos, exigem detectores passivos, em que os eventos podem ser processados posteriormente (emulsões fotográficas e detectores de traço) (TAHUHATA, 2003);
- Forma emitida da radiação: para uma fonte radioativa comum (fluxo de radiação praticamente contínuo), pode-se utilizar um medidor dose ou do tipo integrador (TAHUHATA, 2003);
- Precisão, exatidão, resolução: em medições ambientais, resultados com incertezas de até 20% podem ser aceitáveis enquanto na produção de padrões de medidas de atividade o limite chega a 0,5% (TAHUHATA, 2003);
- Condições operacionais: irá determinar a robustez, portabilidade e autonomia necessárias (TAHUHATA, 2003);
- Tipo de informação: número de contagens, energia da radiação detectada, relação com a dose absorvida, tempo vivo de medição e distribuição em energia (TAHUHATA, 2003);
- Características operacionais e custo: facilidade de operação, disponibilidade de manutenção e custo do detector (TAHUHATA, 2003).

## DETECTORES À CINTILAÇÃO

Segundo Tahuhata (2003), a utilização de materiais cintiladores para detectar a radiação é muito antiga e continua sendo uma das técnicas mais úteis para espectroscopia de radiações.

A Figura C.1 apresenta um detector cintilador convencional. Os dois elementos principais são o fotocatodo e a estrutura de multiplicação de elétrons. A função do fotocatodo é transformar em elétrons, os sinais luminosos originados pela interação com a radiação (SHARPE, 1955).

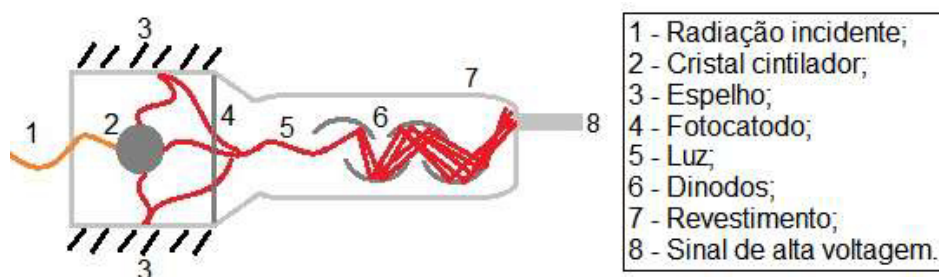


Figura C.1 - Detector cintilador convencional.

Dentre os cristais cintiladores, o iodeto de sódio ativado com tálio – NaI(Tl) – é um dos materiais mais utilizados, devido suas características de resposta à radiação, facilidade de obtenção do cristal grandes dimensões e resposta linear para um grande intervalo de energia de elétrons e raios gama. O iodeto de sódio é um material altamente higroscópico, e para evitar sua deterioração pela umidade, é encapsulado, normalmente com alumínio (TAHUHATA, 2003).

Como, geralmente, o número de fótons produzidos no cristal pela interação de uma partícula é de apenas algumas centenas, a quantidade de elétrons gerados pelo fotocatodo também é muito pequena. O número de elétrons produzidos originalmente pelos fótons no fotocatodo é então multiplicado pelo conjunto de dinodos adequadamente arranjados. Cada dinodo funciona como um elemento de multiplicação: o elétron que sai do estágio anterior, é acelerado pelo dinodo seguinte, e ao colidir com a superfície do dinodo libera um número maior de elétrons, que são atraídos e acelerados para o próximo estágio e assim sucessivamente. Um conjunto típico de dinodos resulta em multiplicação por um fator de  $10^5$  a  $10^6$ , com, a produção de  $10^7$  a  $10^9$  elétrons, com carga suficiente para gerar um pulso de tensão ao ser coletado no anodo da fotomultiplicadora. O fenômeno de multiplicação de elétrons é também conhecido como emissão secundária (SHARPE, 1955).

Segundo Kaplan (1978), os pulsos alimentam um sistema eletrônico onde são contados a partir de sistemas eletrônicos que medem a energia das partículas incidentes, chamado de espectrômetro de cintilação.

Um amplificador de pulsos eletrônicos recebe pequenas tensões e as aumenta na faixa de 5 a 50 Volts. Os pulsos de tensão amplificados devem ser contados. Uma unidade de escala (*scaler*) é um dispositivo elétrico que seleciona precisamente cada n-ésimo pulso e o envia para um registrador, geralmente em uma potência de 2 ou 10. O número de pulsos por unidade de tempo, multiplicado pelo fator de escala apropriado, fornece o número de partículas incidentes por unidade de tempo, a magnitude do pulso e a energia de cada partícula. Deseja-se não somente registrar a ocorrência de um pulso, mas também selecioná-los de acordo com seu tamanho, por meio de um circuito discriminador (KAPLAN, 1978).

No caso de ocorrer formação de par em um detector, dependendo de suas dimensões, a probabilidade de escape de um fóton ou até mesmo dois fótons de 511 keV, pode ser significativa, assim, no espectro, observam-se três picos de contagem:

o primeiro correspondente à energia do fóton incidente, o segundo com energia desfalcada de 511 keV e o terceiro, com diferença de 1,02 MeV, correspondentes à detecção total do fóton, ao escape simples e ao escape duplo, respectivamente (SHARPE, 1955).

O mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos depende dos estados de energia definidos pela rede cristalina do material. Em materiais isolantes ou semicondutores, os elétrons tem disponíveis para ocupar somente algumas bandas discretas de energia. A banda de valência é ocupada por elétrons que estão essencialmente ligados aos sítios da rede cristalina, enquanto na banda de condução estão os elétrons que possuem energia suficiente para migrar livremente através do cristal. Existe uma banda de energia intermediária, denominada banda proibida, onde os elétrons nunca são encontrados. Quando determinadas substâncias são introduzidas no cristal (ainda que em quantidades muito pequenas) são criados sítios especiais na rede cristalina no interior da banda proibida (SHARPE, 1955).

Os elétrons da banda de valência ao receberem energia suficiente da radiação, ocupam os níveis de energia criados pela presença do ativador. Ao desexcitarem e retornarem aos níveis de valência, os elétrons emitem a energia referente à diferença dos níveis na forma de fótons, que são propagados pela estrutura cristalina. A produção dos fótons é proporcional à energia da radiação e à eficiência do detector, variando com o tipo de radiação e o material utilizado como cintilador (SHARPE, 1955).

A eficiência de cintilação é definida como a fração da energia de todas as partículas incidentes que é transformada em luz visível. Existe uma série de interações da radiação com o material cintilador que geram transferência de energia, em que a desexcitação não ocorre através da emissão de luz, mas principalmente sob a forma de calor (TAHUHATA, 2003).

Um dos dispositivos fundamentais é a fotomultiplicadora, que transforma os sinais luminosos produzidos pela radiação, usualmente muito fracos, em sinais elétricos com intensidade conveniente para serem processados em um sistema de contagem ou de espectroscopia (TAHUHATA, 2003).

## SISTEMA DE CALIBRAÇÃO

Um sistema de calibração é um conjunto de detectores e unidades de

processamento que permite medir uma grandeza radiológica de modo absoluto ou relativo e deve cumprir as seguintes exigências: fator de calibração rastreado aos sistemas absolutos e ao BIPM (gabinete internacional de pesos e medidas); aprovação em testes de qualidade; incertezas bem estabelecidas e pequenas; resultados rastreados ao BIPM e acompanhados de certificados registrados; fatores de influência sob controle; fatores de interferência conhecidos e; integrar os sistemas de um laboratório de calibração (BIRKS, 1953).

Dentre os sistemas de calibração mais conhecidos em metrologia de radionuclídeos destacam-se: sistema de coincidência  $4\pi\beta\text{-}\gamma$ ; sistema de ângulo sólido definido; sistema de cintilação líquida e; sistemas relativos: câmara de ionização, poço e espectrometria gama (TAHUHATA, 2003).

### CALIBRAÇÃO DOS DETECTORES (RASTREABILIDADE)

Em razão das propriedades e efeitos biológicos das radiações ionizantes, os resultados das medidas das chamadas grandezas radiológicas devem ser extremamente confiáveis. Esta credibilidade necessária é difícil de ser obtida devido à quantidade de grandezas radiológicas utilizadas nas diversas aplicações das radiações ionizantes e aos seus diversos tipos e energias, produzidas por diversos radioisótopos e dispositivos geradores de radiações (BIRKS, 1953).

Os detectores, principalmente aqueles utilizados em campo, sofrem alterações em seu funcionamento e devem ser calibrados com uma periodicidade, para garantir a manutenção de suas propriedades de medição. A calibração de detectores é realizada comparando suas características de medição com aparelhos padrões nacionais, sob condições rigorosamente controladas (TAHUHATA, 2003).

Como a calibração de detectores é realizada com feixes de radiação e energia especificados, o emprego de um detector em condições distintas daquelas para qual foi calibrado só pode ser feita com a utilização de fatores de conversão adequados (TAHUHATA, 2003).

### EQUIPAMENTOS AUXILIARES

A grande maioria dos detectores de radiação transforma os sinais originais da interação da radiação com o material sensível em sinais elétricos, que são posteriormente processados em uma sistema de medição. Alguns dispositivos são comuns a estes sistemas, com funções bastante específicas, entre eles: fonte de

tensão, pré-amplificador, amplificador linear, discriminador integral, discriminador diferencial (analisador monocanal), contador e analisador multicanal. As principais funções e características de cada um destes equipamentos encontram-se detalhadas abaixo (TAHUHATA, 2003):

- Fonte de tensão: a coleta do sinal necessita de uma fonte de tensão, cuja faixa de operação varia em função do sistema utilizado. As principais características consideradas são: nível máximo e mínimo da tensão e sua polaridade, corrente máxima da fonte, estabilidade a longo prazo com alterações na temperatura ou na tensão de entrada, grau de filtração de ruídos de entrada (TAHUHATA, 2003);
- Pré-amplificador: para melhorar a relação sinal-ruído deve estar localizado bem próximo ao detector. Suas funções principais são: ligação da impedância do detector com o amplificador, permitindo transportar o sinal a grandes distâncias sem distorções e; transformar a capacitância para otimizar a relação sinal-ruído. Um único cabo providencia usualmente tanto a tensão para o detector como o pulso de sinal para a entrada do pré-amplificador (TAHUHATA, 2003);
- Amplificador linear: executa as funções principais de conformação do pulso e ganho de amplitude. O pulso de entrada normalmente oriundo do pré-amplificador é um pulso linear com cauda com qualquer polaridade, sendo conformado em um pulso linear com forma e amplitude dentro de um intervalo. O ganho de amplificação varia normalmente de  $10^2$  a  $5 \cdot 10^3$ , sendo normalmente ajustável por uma combinação de ajustes grosso e fino. As características mais importantes são: amplificação de sinal e escolha da polaridade do sinal de saída (TAHUHATA, 2003);
- Discriminador integral: possui a função de transformar um pulso linear em um pulso lógico, gerando esta saída somente quando o pulso de entrada supera um nível de discriminação estipulado (TAHUHATA, 2003);
- Discriminador diferencial (analisador monocanal): Além de converter o sinal linear para lógico, possui dois níveis de discriminação, superior e inferior, permitindo selecionar uma faixa de amplitudes (chamada janela) (TAHUHATA, 2003);
- Contador (*scalers* ou *counters*): no estágio final de um sistema de medição,

os pulsos lógicos gerados pelos módulos são acumulados e registrados, durante um intervalo de tempo. Podem possuir um mostrador, indicando o registro das contagens ou a contagem acumulada. Operam com um cronômetro que estabelece o intervalo de tempo de contagem. Outra forma de uso é estipular o número de contagens a ser atingido, neste caso a principal vantagem é poder especificar previamente a precisão estatística desejada (TAHUHATA, 2003);

- Analisador multicanal: permite processar os pulsos lineares de saída da cadeia de medidas, separando-os em intervalos pequenos de amplitude (intervalos de energia) para obter o espectro da distribuição de energia da radiação. Atualmente, são formados pelo acoplamento de placas especiais, que transformam os pulsos lineares em sinais digitais (placas ADC – conversor analógico-digital). O resultado da saída é normalmente mostrado na tela do computador, em um gráfico “número de contagens *versus* amplitude de pulso (energia)”. Junto às placas adaptadoras, são fornecidos programas computacionais que possibilitam o processamento e manipulação do espectro (TAHUHATA, 2003).

Tahuhata (2003) afirma que ainda podem ser incluídos nos sistemas de medição, equipamentos auxiliares, descritos abaixo:

- Gerador de retardo: permite que o sinal de saída tenha um retardo adicional estabelecido de acordo o circuito, para compatibilizar os tempos de chegada em um sistema de contagem com gatilho. Para retardos pequenos, da ordem de nanosegundos, o módulo é constituído de um conjunto de cabos coaxiais, com comprimentos proporcionais aos tempos necessários para o sinal percorrê-los. Para retardos da ordem de microsegundos, este equipamento pode ser constituído por bobinas com ferrites ou circuitos mais sofisticados (TAHUHATA, 2003);
- Conversor tempo-amplitude: utilizado para avaliação da coincidência entre dois sinais, com diferença de tempo de chegada muito pequena. O tipo mais utilizado fornece um sinal analógico de saída com amplitude proporcional à área de superposição de dois pulsos lógicos de entrada. Pode ser empregado como somador de pulsos, desde que processe sinais de entrada do tipo analógico (TAHUHATA, 2003);



- Temporizador: é um cronômetro eletrônico que controla o tempo de operação de um sistema de medidas automaticamente, de acordo com a escolha. Geralmente após extinguido o tempo fixado, envia um comando para registrar os valores das medidas, apagar as informações e iniciar novo período de medição (TAHUHATA, 2003).

A Figura C.2 apresenta o diagrama de blocos de um sistema típico de medidas  $\beta\gamma$  em coincidência  $4\pi$  (TAHUHATA, 2003).

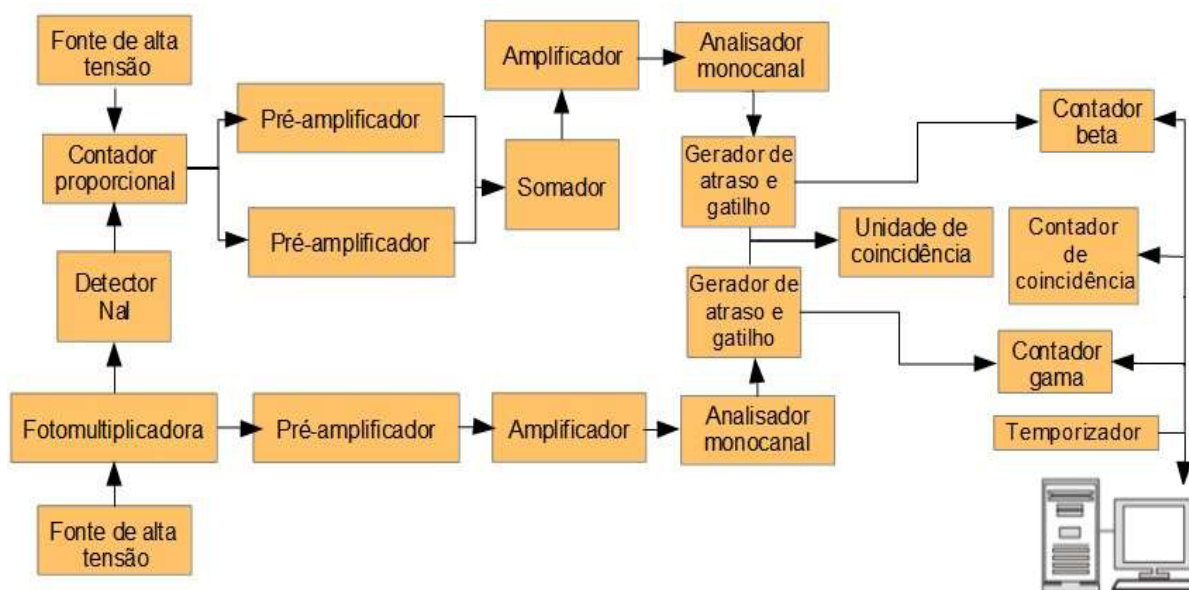


Figura C.2 – Diagrama de blocos do sistema de medição  $4\pi\beta\text{-}\gamma$  (TAHUHATA, 2003)  
*Adaptado.*

## C.2 NOÇÕES DE RADIOPROTEÇÃO

Segundo Tahuhata (2003), os objetivos da proteção contra radiações são prevenir ou diminuir seus efeitos somáticos e reduzir a deterioração genética, na qual o problema de exposições crônicas adquire importância fundamental.

Tahuhata (2003) afirma que doses resultantes da radiação natural e de tratamentos médicos com raios-X, não são consideradas em doses acumuladas.

De acordo com Tahuhata (2003), qualquer atividade envolvendo radiação ou exposição deve ser justificada em relação a outras alternativas e produzir um benefício líquido positivo para a sociedade.

Ainda assim, de acordo com Tahuhata (2003), o princípio básico de proteção radiológica ocupacional estabelece que todas as exposições devem ser mantidas tão baixas quanto razoavelmente exequíveis (Princípio ALARA - *As Low As*

*Reasonably Achievable*) (TAHUHATA, 2003).

A aplicação desse princípio requer que a proteção radiológica seja otimizada em todas as situações onde possam ser controladas por medidas de proteção, particularmente na seleção, planejamento de equipamentos, operações e sistemas de proteção (TAHUHATA, 2003).

As radiações externas podem ser controladas considerando três parâmetros: tempo, distância e blindagem (barreira). A escolha do material de blindagem depende do tipo de radiação, atividade da fonte e taxa de dose aceitável (exterior ao material da blindagem) (TAHUHATA, 2003).

Segundo Tahuhata (2003), após a escolha do material de blindagem, calcula-se a espessura e determina-se a geometria que otimiza a redução do nível de radiação estabelecido por normas.

#### BLINDAGEM PARA RAIOS-X E RADIAÇÃO GAMA

Devido ao fato dos raios-X e raios gama atravessarem a matéria, a redução de suas intensidades é determinada pela energia da radiação, natureza e espessura do material. Em primeira aproximação pode-se determinar a espessura do material de blindagem utilizando a lei de atenuação exponencial (Equação B.6) (TAHUHATA, 2003).

Vale lembrar que o coeficiente de atenuação total depende do material e da energia do feixe incidente. Então, no caso de uma fonte que emite fótons com diversas energias, deve-se utilizar diferentes valores deste parâmetro, correspondentes às diversas energias do feixe e taxas de emissão de cada radiação (TAHUHATA, 2003).

Existem dois parâmetros importantes para esta finalidade: o primeiro, a camada semi-redutora (HVL, *Half Value Layer*), definida como sendo a espessura de material que reduz à metade, a intensidade do feixe de fótons; já o segundo, a camada decirredutora (TVL, *Tenth Value Layer*) é definida como sendo a espessura de material que atenua por um fator de 10, a intensidade do feixe de fótons (TAHUHATA, 2003).

#### FATOR DE REDUÇÃO OU ATENUAÇÃO

Segundo Tahuhata (2003), um parâmetro muito utilizado na estimativa da espessura de blindagem é o fator de redução – FR, ou fator de atenuação – FA

definido através da Equação C.4 (TAHUHATA, 2003):

$$FR = \frac{I_0}{I} = 10^n = 2^m \quad (C.4)$$

Onde:  $I_0$  – intensidade do feixe emitido (fótons.s<sup>-1</sup>);  $I$  – intensidade do feixe atenuado (fótons.s<sup>-1</sup>);  $n$  – número de camadas TVL;  $m$  – número de camadas HVL.

## FATOR DE CRESCIMENTO

A partir da atenuação exponencial da radiação eletromagnética por um material, pode-se supor que os fótons espalhados pelas interações são completamente removidos do feixe transmitido, na direção de incidência. No entanto, isso só é válido para feixes colimados e materiais pouco espessos, requisitos de uma boa geometria (TAHUHATA, 2003).

Em geral, uma grande parcela de fótons espalhados reincide na direção do detector e contribui para o feixe transmitido, alterando o comportamento exponencial da atenuação do feixe. Esta contribuição aditiva representa efetivamente um aumento na intensidade do feixe em relação ao valor esperado. A diferença pode ser corrigida por um fator denominado fator de crescimento (*build up*) que depende da energia da radiação, do material de blindagem e sua espessura. A lei de atenuação exponencial (Equação B.6) pode ser reescrita conforme a Equação C.5 (TAHUHATA, 2003):

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{0,693}{HVL} \cdot x} \cdot B(\mu, x) \quad (C.5)$$

Onde o fator  $B(\mu, x)$  depende do coeficiente de atenuação ( $\mu$ ) e da espessura do material ( $x$ ), podendo ser estimado, com boa aproximação por fórmulas semi-empíricas, como a de Berger, segundo a Equação C.6 (TAHUHATA, 2003):

$$B(\mu, x) = 1 + a \cdot \mu \cdot x \cdot e^{b \cdot \mu \cdot x} \quad (C.6)$$

Os parâmetros “a” e “b” da Equação C.6 podem ser obtidos a partir de gráficos, em função da energia da radiação e do tipo de material, conforme mostra a Figura C.3 (TAHUHATA, 2003):

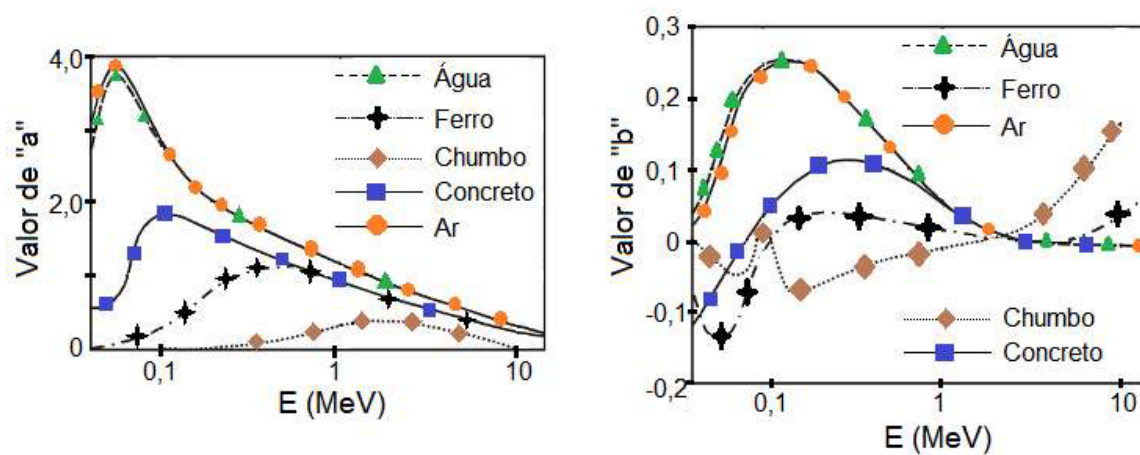


Figura C.3 – Valores dos parâmetros “a” e “b” da fórmula de Berger (TAHUHATA, 2003) *Adaptado*.

## REFERÊNCIAS

Al-SAADIAND, A. J.; SAADON, A. K. Using Gamma Ray Transmission for Determination of Porosity in Doped Alumina Samples. **Ibn Ai-Haitham Journal for Pure and Applied Science**. Vol. 25. nº 1. 2012.

ANDERSON, M. A.; GIESELMANN, M. J.; XU, Q. TITANIA AND ALUMINA CERAMIC MEMBRANES. **Journal of Membrane Science**. nº 39. p. 243-258. 1988.

BARBOSA, L. P. **CARACTERIZAÇÃO QUANTO À CORROSÃO DE FILTROS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 SINTERIZADOS**. M. Sc. Dissertação. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. 1999.

BARKER, R. W. **MEMBRANE TECHNOLOGY AND APLICATIONS**. California: John Wiley & Sons Ltd. Second edition. 2004.

BASTOS, E. T. R.; SANTOS, J. G.; OLIVEIRA, E. E. M.; SOARES, E. P. B.; MANTOVANO, J. L. Application of nanofiltration to the treatment of radioactive waste. **Progress Report**. Instituto de Engenharia Nuclear. 2015.

BIRKS, J. B. **Scintillation Counters**. London: Pergamon Press, 1953.

BRASIL NUCLEAR. **Informativo da Associação Brasileira de Energia Nuclear**. Ano 20. nº 44. 2015.

CANEVAROLO JR, S. V. **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS**. Artliber. 1ª Edição . ISBN: 9788588098190. 2002.

CLARKE, D. R. CERAMIC MATERIALS FOR THE IMMOBILIZATION OF NUCLEAR WASTE. **Ann. Rev. Sci**. nº 13. p. 191-218. 1983.

COCHRAN, R. G.; TSOUFANIDIS, N. **The Nuclear Fuel Cycle: Analysis and Management**. ANS. Second edition. 1999.

COSTA, A. M. L. M. **Estudo da Influência das Micro-estruturas e da Porosidade de Pastilhas de Alumina no Pulso Ultra-sônico no Domínio da Frequência**. M. Sc. Dissertação. Instituto de Engenharia Nuclear. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares. 2009.

CNEN – NE – 6.02: Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas. **Comissão Nacional de Energia Nuclear**. 2011.

CNEN – NE – 6.05: Licenciamento de Instalações Radiativas. **Comissão Nacional de Energia Nuclear**. 1985.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. D. Sc. Tese. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2010.

ELETRONUCLEAR. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Saibamais/Gerenciamentoderes%C3%ADduos/Res%C3%ADduosradioativos.aspx>>.

Acesso em: 27 de abril de 2016.

ENERGIA NUCLEAR. **CADERNOS FGV ENERGIA**. Ano 3. nº 6. ISSN 2358-5277. 2016.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica** **59**. p. 620-632. 2013.

GENOVA, L. A. **EFEITO DE ADITIVOS NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DA ALUMINA**. M. Sc. Dissertação. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. 1993.

GIL, C. M.; OCAMPO, J. G. MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS DE NAFION® - TiO<sub>2</sub> PARA CELDAS DE COMBUSTÍVEL DE ETANOL. **Dyna**. Nº 154. p. 159-166. ISSN 0012-7353. 2008.

GULIANTS, V. V.; CARREON, M. A.; LIN, Y. S. Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes. **Journal of Membrane Science**. nº 235. p. 53-72. 2004.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers. ISBN 85-7650-085-X. 2006.

HINES, W. W.; MONTGOMERY, D. C.; GOLDSMAN, D. M.; BORROS, C. M. **Probabilidade e Estatística NA ENGENHARIA**. Rio de Janeiro : LTC. 4ª edição. 2006.

KAPLAN, I. **Física Nuclear**. GUANABARA DOIS. 2ª edição. 1978.

KIM, J.; SHAN, W.; DAVIES, S. H. R.; BAUMANN, M. J.; MASTEN, S. J.; TARABARA, V. V. Interactions of Aqueous NOM with Nanoscale TiO<sub>2</sub>: Implications for Ceramic Membrane Filtration-Ozonation Hybrid Process. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**. Vol. 43. nº 14. p. 5488-5494. 2009.

KOSHIMIZU, L. **CONFORMAÇÃO VISCOPLÁSTICA POR ROLOS A FRIO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATOS DE ALUMINA**. M. Sc. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós graduação em ciência e engenharia de materiais. 2008.

LADEIRA, A. C. Q.; MORAIS, C. A. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange – column experiments. **Minerals Engineering**. nº 18. p. 1337-1340. 2005.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers. 2001.

MA, B. M. **Nuclear Reactor Materials and Applications**. Van Nostrand Reinhold Company Inc. ISBN: 0-442-22559-8. 1983.

MATIAS, E. M. **OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS COM GRADIENTE DE POROSIDADE, UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE COLAGEM DE BARBOTINA**. M. Sc. Dissertação. Universidade do Vale do Paraíba. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. 2007.

MAZALI, I. O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. **Laboratório de Química do Estado de São Paulo**. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 2010.

MAZZA, M. G. G.; COSTA JR, E. F.; WILDHAGEN, G. R. S.; SILVA, E. F.; C. BISCAIA JR, E. C.; **SIMULAÇÃO DA SECAGEM DE SÓLIDOS EM “SPRAY” UTILIZANDO MODELO POPULACIONAL DE CÉLULAS PURAMENTE CONVECTIVAS**. **INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR**. RT-IEN-19/2001. 2001.

MONTANHEIRO, M. N. S.; **DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE SÓLIDOS E LÍQUIDOS PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES**. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**. Vol. 7. nº 2. 1990.

MOREIRA, A. C.; APPOLONI, C. R. POROSITY DETERMINATION OF ALUMINA AND BORON CARBIDE CERAMIC SAMPLES BY GAMMA RAY TRANSMISSION. **International Nuclear Atlantic Conference**, Rio de Janeiro. ISBN: 978-85-99141-03-8. 2009.

NORTON, F. H. **INTRODUÇÃO À TECNOLOGIA CERÂMICA**. EDGARD BLUCHER. 1973.

OLIVEIRA, E. E. M. **AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE REJEITO RADIOATIVO LÍQUIDO**. D. Sc. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Departamento de Química Analítica. Programa de Pós Graduação em Química. 2013.



OLIVEIRA, E. E. M. **ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE ALUMINA-CARBETO DE BORO ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ )**. M. Sc.

Dissertação. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. 1995.

OLIVEIRA, E. E. M.; SANTOS, J. G.; BASTOS, E. T. R.; SILVA, E. F.; SILVA, M. H.; SILVA, Y. G. Preparation of titania membrane supports for treating nuclear waste. **Progress Report**. Instituto de Engenharia Nuclear. 2015.

PENNINGS, E. C. M.; GRELLNER, W. Precise Nondestructive Determination of the Density of Porous Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**. Nº 72(7). p. 1268-1270. 1989.

PEINEMANN, K. V.; NUNES, S. P. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Weinheim: WILEY-VCH. ISBN 3-527-28485-0. 2001.

PIRES, L. F.; BACCHI, O. O. S.; DIAS, N. M. P.; Gamma-ray beam attenuation to assess the influence of soil texture on structure deformation. **NUKLEONIKA**. nº 51(2). p. 125-129. 2006.

PIRES, L. F.; ARTHUR, R. C. J.; CORRECHEL, V.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. The Use of Gamma Ray Computed Tomography to Investigate Soil Compaction Due to Core Sampling Devices. **Brazilian Journal of Physics**. Vol. 34, nº 3A. 2004.

PONTES, J. R. M.; MANGIAVACCHI, N. **Fenômenos de Transferência com Aplicações às Ciências Físicas e à Engenharia**. Cadastrado no Registro de Direitos Autorais da Fundação Biblioteca Nacional: número 351717, livro 648, folha 377. 2010.

PÖTTKER, W. E.; APPOLONI, C. R. Measurement of amorphous materials porosity by gamma-ray transmission methodology. **Elsevier Science**. Radiation Physics and Chemistry. nº 61. p. 535-536. 2001.

RINGWOOD, A. E. **Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Wastes: A New Strategy**. Canberra : Australia National University Press. 1978.

ROTH, R. S.; DENNIS, J. R.; McMURDIE, H. F. **PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS**. Vol. VI. American Ceramic Society. ISBN: 0-916094-90-1. 1987.

SANTOS, A. A. **ESTUDO DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO DE PÓS À BASE DE ALUMINA**. M. Sc. Dissertação. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. 2012.

SANTOS, J. G.; OLIVEIRA, E. E. M.; BASTOS, E. T. R.; SILVA, E. F.; SILVA, M. H.; LIMA, E. C. Obtaining rutile support membranes for nuclear waste treatment. **Progress Report**. Instituto de Engenharia Nuclear. 2015.

SEARS, F. W. **FÍSICA II : TERMODINÂMICA E ONDAS**. São Paulo : Addison-Wesley. 12ª edição. 2008.

SENEDA, J. A.; FIGUEREDO, A. A.; CARVALHO, F. M. S.; FRAJNDLICH, E. U. C. Recovery of uranium from the filtrate of “ammonium diuranate” prepared from uranium hexafluoride. **Journal of Alloys and Compounds**. p. 838-841. 2001.

SHARPE, J. **Nuclear Radiation Detectors**. London: Methuen, New York: Wiley, 1955.

SMITH, O. C. **NUCLEAR REACTOR MATERIALS**. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY. 1967.

SOARES, R. M. **MEMBRANAS SUPORTADAS DE ALUMINA, OBTIDAS PELO MÉTODO DA SEDIMENTAÇÃO GRAVITACIONAL**. M. Sc. Dissertação. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. 1998.

TAHUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. R. **RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA: FUNDAMENTOS**. Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro. 5ª revisão. 2003.

TORIMOTO, T.; ITO, S. S.; KUWABATA, S.; YONEYAMA, H. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propyzamide. **Environmental Science & Technology**. Vol. 30. nº 4. p. 1275-1281. 1996.

WANG, D.; CARUSO, R. A.; CARUSO, F. Synthesis of Macroporous Titania and Inorganic Composite Materials from Coated Colloidal Spheres – A Novel Route to Tune Pore Morphology. **American Chemical Society**. Chem. Mater. Vol. 13. nº 2. p. 364-371. 2001.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Us Nuclear Fuel Cycle. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-t-z/usa-nuclear-fuel-cycle.aspx>> Acesso em: 27 de abril de 2016.

XCOM. Photon Cross Sections Data. Disponível em: <[http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom3\\_2](http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom3_2)> Acesso em: 21 de junho de 2016.

ZHANG, X.; ZHANG, T.; NG, J.; SUN, D. D. High-Performance Multifunctional TiO<sub>2</sub> Nanowire Ultrafiltration Membrane with a Hierarchical Layer Structure for Water Treatment. **Materials Views**. ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. nº 19. p. 3731-3736. 2009.

ZHOU, S.; FAN, Y.; HE, Y.; XU, N. Preparation of titania microfiltration membranes supported on porous Ti-Al alloys. **Journal of Membrane Science**. nº 325. p. 546-552. 2008.

[1] Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322003000200005](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322003000200005)>. Acesso em: 16 de janeiro de 2017.

[2] Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/imagens/n23/imagens/capa05.jpg>>. Acesso em: 16 de janeiro de 2017.

[3] Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAepjkAL/separacao-por-membrana?part=2>>. Acesso em: 16 de janeiro de 2017.

[4] Disponível em: <[https://endpoint895270.azureedge.net/static/publishingimages/processing/content-image/ceramic\\_structure.jpg](https://endpoint895270.azureedge.net/static/publishingimages/processing/content-image/ceramic_structure.jpg)>. Acesso em: 16 de janeiro de 2017.

[5] Disponível em: <[http://global.anhydro.com/media\(193,1033\)/PSD\\_52.jpg](http://global.anhydro.com/media(193,1033)/PSD_52.jpg)>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2017.