UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CÍNTIA REJANE CONSONNI

Desenvolvimento de membranas cerâmicas com fibra de carbono como agente porogênico para microfiltração

São Carlos
2017

CÍNTIA REJANE CONSONNI

Desenvolvimento de membranas cerâmicas com fibra de carbono como agente porogênico para microfiltração

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Consonni, Cíntia Rejane
C755d Desenvolvimento de membranas cerâmicas com fibra de carbono como agente porogênico para microfiltração / Cíntia Rejane Consonni; orientador Carlos Alberto Fortulan. São Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Membrana cerâmica. 2. Fibra de carbono. 3. Permeabilidade. 4. Resistência mecânica. 5. Método Taguchi. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Cíntia Rejane Consonni
Título do TCC: Desenvolvimento de membranas cerâmicas com fibra de carbono como agente porogênico para microfiltração
Data de defesa: 27/11/2017

Comissão Julgadora	**Resultado**
Professor Associado Carlos Alberto Fortulan (orientador)	Aprovada
Instituição: EESC - SEM	
Professor Doutor Luben Cabezas Gómez	Aprovada
Instituição: EESC - SEM	
Professor Doutor Roberto Hideaki Tsunaki	Aprovada
Instituição: EESC - SEM	

Presidente da Banca Professor Associado Carlos Alberto Fortulan

(assinatura)

DEDICATÓRIA

A minha família, pelo exemplo, confiança e, acima de tudo, apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ter sido realizado sem a ajuda de várias pessoas e laboratórios, algumas das quais, pela sua tão grande importância não poderia deixar de destacar.

Aos meus pais, por estarem ao meu lado durante minha caminhada e aprendizado. São duas estrelas que sempre me guiarão. Obrigado por me darem algo que ninguém poderá me tirar: educação. Obrigado por acreditarem em mim. Vocês são os maiores exemplos que tenho na vida e representam a base da minha realização pessoal e profissional.

Ao meu irmão, pela doce convivência, risos e planos familiares. Meu profundo e eterno agradecimento pelos momentos compartilhados, bons conselhos e boas conversas.

À minha família: avós, tios, primos..., pelo carinho e o apoio que eles me dão.

Ao João Victor, pela serenidade e sabedoria ao caminhar ao meu lado. Obrigado pelos bons momentos vividos e também por me apoiar em tempestades.

Aos meus amigos de graduação, tanto do IQSC - Química como EESC - Engenharia de Materiais e Manufatura, em especial, Ana Beatriz Emílio, Bruna de Lima, Felipe Marques, Laís Lira, Larissa Almeida, Raquel Russolo, e Renan de Almeida, por todo incentivo e apoio ao longo da graduação, mas sobretudo, pela nossa amizade. Obrigada por cada momento que compartilhamos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan, pela orientação segura, base à realização dos experimentos, confiança depositada e apoio profissional. Agradeço também por todo incentivo, compreensão e amizade em minha trajetória.

À todos os colegas do Laboratório de Tribologia e Compósitos, em especial ao Luiz Adalberto Penazzi, técnico do LTC, por todo auxílio, amizade e respeito. Também agradeço pela companhia e contribuições dos colegas Marcos Paulo Pedroso, Rogério Erbereli, João Lovo e Mateus Moraes.

Ao Prof. Dr. Roberto Hideaki Tsunaki, pela contribuição fundamental na análise estatística deste trabalho. Também agradeço pela colaboração dos professores Dr. Gherhardt Ribatski e Dr. Tito José Bonagamba no preparo do material e caracterizações realizadas em seus respectivos laboratórios.

A todos que torceram por mim, assim como, a todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho e que porventura eu não tenha citado. À Universidade de São Paulo e aos Departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia de Materiais e Manufatura por terem oferecido espaço e oportunidades para meu crescimento profissional.

“If we knew what it was we were doing,

it would not be called research,

would it?”

Albert Einstein

RESUMO

CONSONNI, C.R. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas com fibra de carbono como agente porogênico para microfiltração**. 2017. 96 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Este trabalho estuda a manufatura de membranas para microfiltração com o uso de fibras de carbono como agente porogênicos. Membranas cerâmicas são barreiras físicas empregadas na filtração. Elas apresentam vantagens devido à sua natureza química inerte e a resistência às temperaturas relativamente elevadas, porém, sendo porosas, tendem a não suportar altas pressões. Seu comportamento pode ser relacionado à sua morfologia com diferentes propriedades (tamanho, forma, difusividade, entre outras) de cada composição. Dessa forma, ela representa a ferramenta mais importante em processos de filtração. O presente trabalho investiga a possibilidade de introduzir fibras de carbono para que, após a queima, reste canais de comunicação e devido à maior probabilidade de contato entre as fibras, se consiga alta permeabilidade com manutenção da resistência mecânica. Formulações foram preparadas com variação tanto no comprimento como na concentração das fibras de carbono e sinterizadas em duas diferentes temperaturas. Os corpos cerâmicos porosos resultantes foram caracterizados por sua retração linear, porosidade, micrografia por microscopia eletrônica de varredura, microtomografia computadorizada de raio-x, desempenho sob o aspecto fluidodinâmico e desempenho mecânico no ensaio de resistência à flexão 3 pontos. Pelo método estatístico Taguchi foram correlacionados os parâmetros do projeto: comprimento da fibra de carbono, concentração de fibra de carbono e temperatura de queima. Os resultados do teste estatístico foram validados com suas respectivas avaliações experimentais. Assim, a combinação que melhor atendeu ao compromisso foi com fibras de 1mm de comprimento, na concentração de 3 v/v e queimadas à 1500ºC, que apresentou permeabilidade Darcyana de $3{,}44.10^{-15}m^2$ e resistência à fratura de 56,27MPa.

Palavras-chave: Membranas cerâmicas 1. Fibras de carbono 2. Permeabilidade 3. Resistência mecânica 4. Método Taguchi 5.

ABSTRACT

CONSONNI, C.R. **Ceramic membrane development with carbono fiber as porosity precursor**. 2017. 96 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The present study aim to comprehend membranes manufacture for microfiltration, with carbon fiber as porogenic agent. Ceramic membranes are physical barriers applied in microfiltration. Its advantages are related to inert chemical and resistance to relatively high temperatures. However, being porous, tend not to withstand high pressures. The resultant behavior may be related to their morphology with different properties (size, shape, diffusivity, among others) of each composition. In this way, it represents the most important aspect in filtration processes. This work investigates the possibility of introducing carbon fibers so that, after firing, communication channels are subtracted and due to the greater probability of contact between fibers, high permeability is obtained with maintenance of the mechanical resistance. Formulations were prepared with varying length and concentration of carbon fibers and sintered at two different temperatures. The resulting porous ceramic bodies were characterized by linear retraction, porosity, scanning electron microscopy, x-ray computerized microtomography, performance under the fluid-dynamic aspect, and mechanical performance in the 3-point flexural strength test. By the Taguchi statistical method, parameters were correlated: carbon fiber length, carbon fiber concentration and firing temperature. The results of the statistical test were validated with ANOVA and their respective experimental evaluations. The combination that best met the commitment was 3% v/v of 1mm fibers and burnt at 1500°C, with Darcyana permeability of 3.44 10^{-15}m² and fracture stress of 56.27MPa.

Keywords: Ceramic membrane 1. Carbon fiber 2. Permeability 3. Mechanical resistance 4. Taguchi method 5.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma da sequência experimental. 51
Figura 2: Alumina calcinada 1000 SG (ALMATIS, Inc). 52
Figura 3: Fibra de carbono Torayca T300®. 53
Figura 4: Análise termogravimétrica da fibra de carbono. 53
Figura 5: Projeto da membrana com dimensões aproximadas. 54
Figura 6: Etapas de secagem. (a) Mistura de alumina e fibra no início da secagem. (b) Conforme o solvente era evaporado, a consistência da composição tornava-se cada vez mais pastosa. (c) Composição pronta para granulação. 55
Figura 7: Pó resultante da granulação. 56
Figura 8: Etapas da prensagem uniaxial. (a) Disposição do pó no molde para prensagem. (b) Molde pronto para prensagem. 56
Figura 9: Prensa isostática empregada neste trabalho. 57
Figura 10: Balança analítica empregada no experimento. 59
Figura 11: Planejamento de corte das membranas para obtenção de barras para ensaio de flexão e amostras para análise microscópica. 60
Figura 12: Representação do equipamento experimental para medidas de permeabilidade 61
Figura 13: Banco de permeabilidade 61
Figura 14: Câmara cilíndrica em detalhe. 62
Figura 15: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 1,5% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 0). 66
Figura 16: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 1). 67
Figura 17: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 2). 67
Figura 18: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 3). 68
Figura 19: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 4). 68
Figura 20: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 5). 69

Figura 21: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 6). 69
Figura 22: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 7). 70
Figura 23: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 8). 70
Figura 24: Amostra seccionada para ensaio mecânico de flexão. 78
Figura 25: Imagens das amostras queimadas à 1450°C, magnificações 1000x e 3000x (MEV); a) e b) 1,5% v/v de fibras à 2mm de comprimento (amostra 0); c) e d) 2% v/v de fibras à 2mm (amostra 1); e) e f) 3% v/v de fibras à 2mm (amostra 2); g) e h) 2% v/v de fibras à 1mm (amostra 3); i) e j) 3% em v/v de fibras à 1mm (amostra 4). 80
Figura 26: Imagens das amostras queimadas à 1500°C, magnificações 1000x e 3000x (MEV); a) e b) 2% v/v de fibras à 1mm de comprimento (amostra 5); c) e d) 3% v/v de fibras à 1mm (amostra 6); e) e f) 2% v/v de fibras à 2mm (amostra 7); g) e h) 3% v/v de fibras à 2mm (amostra 8). 80
Figura 27: - Imagens de micro CT da amostra 8: em a) seção e em b) montagem digital 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de cada membrana e sua temperatura de queima 64
Tabela 2: Razão S/R para cada condição específica de característica..... 64
Tabela 3: Arranjo ortogonal L8 65
Tabela 4: Dimensões iniciais e finais da espessura. 71
Tabela 5: Dimensões iniciais e finais do diâmetro 71
Tabela 6: Retração linear da membrana cerâmica..... 72
Tabela 7: Dados experimentais de porosidade e densidade 73
Tabela 8: Permeabilidade Darcyana das membranas 74
Tabela 9: Valores de resistência mecânica dos corpos-de-prova. 79
Tabela 10: Resultados experimentais de permeabilidade e razão S/N. 82
Tabela 11: Resultados experimentais de resistência mecânica e razão S/N. 83
Tabela 12: Resultados experimentais de porosidade total e razão S/N. 83
Tabela 13: Resultados experimentais de densidade aparente e razão S/N. 83
Tabela 14: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator - Permeabilidade (dB)..... 84
Tabela 15: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator – Resistência mecânica (dB). 84
Tabela 16: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator - Porosidade total (dB)..... 84
Tabela 17: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator - Densidade aparente (dB). 84
Tabela 18: Método ANOVA para permeabilidade. 88
Tabela 19: Método ANOVA para resistência mecânica. 88
Tabela 20: Método ANOVA para porosidade total. 89
Tabela 21: Método ANOVA para densidade aparente. 89
Tabela 22: Valores de F tabelados para diferentes α. 89

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Curva de queima 1500°C 57
Gráfico 2: Curva de queima 1450°C 58
Gráfico 3: Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade. 75
Gráfico 4: Resultado do ensaio mecânico. 79
Gráfico 5: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Permeabilidade. 85
Gráfico 6: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Resistência Mecânica..... 86
Gráfico 7: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Porosidade total. 87
Gráfico 8: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Densidade aparente. 88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Unidade monetária da função de perda quadrática;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

ATG - Análise termogravimética;

D_{ap} - Densidade aparente (%);

E - Módulo elástico (GPa);

FC - Fibra de carbono;

k_1 - Permeabilidade Darcyana (m^2);

k_2 - Permeabilidade não-Darcyana ou Inercial (m);

L - Espessura média (m);

M_i - Massa imersa (g);

M_s - Massa seca (g);

M_u - Massa úmida (g);

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

MicroCT - Microtomografia Computadorizada;

PABA - Ácido 4-aminobezóico;

PVB - Polivinil butiral;

P_a - Porosidade aparente (%);

P_f - Porosidade fechada (%);

P_i - Pressão absoluta de entrada (Pa);

P_o - Pressão absoluta de saída (Pa);

P_t - Porosidade total (%);

t - Espessura do filamento (mm);

v – velocidade (m/s);

UTS - Resistência máxima (MPa);

Δ - Variação;

ΔP - Queda de pressão (Pa);

μ - Viscosidade do fluido ($N.s/m^2$);

ν - Taxa de fluxo volumétrico por unidade da área transversal do fluido circulante (m^3/s);

ρ - Densidade do fluido (kg/m^3);

σ - Desvio padrão;

σ_{fs} - Resistência mecânica do material sólido do filamento (MPa);

σ_{ts} - Resistência mecânica à flexão do material que constitui o filamento (MPa).

LISTA DE SÍMBOLOS

°C - Graus Celsius;

g - gramas;

GPa - Giga Pascal;

kg/m^3 - kilograma por metro quadrado;

m - metros;

m^2 - metros cúbicos;

m^2/s - metro quadrado por segundo;

mm - milímetros;

MPa - Mega Pascal;

$N.s/m^2$ - Newton segundo por metro ao quadrado;

Pa - Pascal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 31
1.1. Objetivo do projeto 32
1.2. Organização do projeto 33
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 34
2.1. Membranas 34
2.2. Formação de poros 36
2.3. Fibra de carbono 38
2.4. Permeabilidade 38
2.5. Comportamento Mecânico 41
2.6. Manufatura das Membranas Cerâmicas 43
2.7. Planejamento estatístico de experimentos 44
2.7.1. Método Taguchi 45
2.7.2. Análise de Variância (ANOVA) 48
3. MATERIAIS E MÉTODOS 50
3.1. Alumina 52
3.2. Fibra de carbono 52
3.3. Temperatura de sinterização 53
3.4. Manufatura da membrana cerâmica 54
3.5. Formulação da barbotina 54
3.6. Processamento, conformação, queima e sinterização das amostras 55
3.7. Caracterização do corpo cerâmico 58
3.7.1. Porosidade e densidade aparente 58
3.7.2. Resistência à flexão 60
3.7.3. Permeação de ar 60
3.7.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 62

3.7.5. Microtomografia computadorizada de raio-X (Micro CT) 63

3.7.6. Estatística 63

4. RESULTADOS 66

4.1. Manufatura dos filtros cerâmicos. 66

4.2. Retração linear 72

4.3. Porosidade e densidade 73

4.4. Permeabilidade 74

4.5. Resistência mecânica 78

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 80

4.7. Microtomografia computadorizada de raio-x (Micro CT) 81

4.8. Experimento estatístico 82

5. CONCLUSÕES 91

6. REFERÊNCIAS 92

1. INTRODUÇÃO

Processos de separação envolvem cada a dia mais o emprego de membranas, em função dos requisitos mínimos exigidos pelo ambiente de trabalho para a aplicação de materiais específicos. Remoção de contaminantes solúveis e suspensão de líquido ou gases é uma preocupação fundamental em todos os processos industriais que devem estar em conformidade com as normas ambientais rigorosas. (HERNÁNDEZ *et al.*, 2001; SIMÃO *et al.*, 2015)

Uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável, a qual separa duas fases e é mais seletiva à um de seus componentes. Sua seletividade é um dos fatores mais importantes do filtro e indica qual processo a membrana pode apresentar maior eficácia na separação. (HERNÁNDEZ *et al.*, 2001) De acordo com Simão et al (2015), apesar das divergências terminológicas, por exemplo, filtros para controle da poluição do ar e membranas para tratamento de água ou águas residuais são barreiras semi-permeáveis que removem contaminantes de acordo com seu tamanho a partir do fluido transportador por uma combinação de mecanismos.

De acordo com Almadoz et al (2015), devido ao seu potencial de aplicação em diversos processos industriais, como tratamento de efluentes, clarificação de sucos, pasteurização do leite, processos bioquímicos, entre outros, membranas inorgânicas têm adquirido maior importância. Nestas aplicações, membranas são empregadas a fim de alcançar a separação de diversos componentes efetiva e de baixo custo. As membranas inorgânicas se destacam por suas vantagens sobre os materiais poliméricos. Propriedades como elevada resistência química, tanto à substâncias corrosivas como alta tolerância a diversas faixas de pH, bem como altas temperaturas e elevada resistência mecânica à pressão ilustram a versatilidade de aplicações das membranas inorgânicas. Em particular, as tais membranas resistem à ciclos de limpeza severos, o que as adequa à aplicações que requerem ambientes estéreis, como em biotecnologia. (HERNÁNDEZ *et al.*, 2001)

Segundo Prado (2014)**,** o planejamento do seu processo de fabricação é de extrema importância, visto que a escolha do método adequado, além do agente formador dos poros implica na morfologia e, por consequência, no desempenho deste produto no processo de separação em questão. Dentre as metodologias mais tradicionais de geração de poros está a degradação de um agente volátil à temperatura de queima. Esses componentes são adicionados,

dispersados e unidos à partículas da matriz, de modo a formarem grânulos. Após compactação e durante a queima, este material se volatiliza, fato que resulta na formação de uma estrutura com geometria específica do agente empregado. Assim, alterações no método de manufatura e na escolha do agente porogênico, promovem mudanças na porosidade, seletividade, permeabilidade e resistência da membrana. (FORTULAN *et al.*, 2006; STUDART *et al.*, 2006; DEL COLLE *et al.*, 2009)

Com a finalidade de se obter poros micrométricos para aplicações em microfiltração, o material matricial escolhido foi a alumina, associada à fibra de carbono previamente tratada com ultrassom como agente porogênico. Na busca da máxima permeabilidade e da resistência mecânica à pressão do ensaio fluidodinâmico, foram utilizadas as prensagens uniaxial e isostática. Além disso, segundo Innocentini et al (2002), é conceituado que a morfologia alongada das fibras eleva a probabilidade de contato, logo, a permeabilidade mínima para qual a membrana foi projetada é alcançada com uma menor quantia deste componente quando comparado com agente porogênicos esféricos. A formação de canais permeáveis é resultado da decomposição da fibra de carbono, ou seja, quando a mesma se volatiliza, a sua geometria original permanece na matriz compactada. (PRADO, 2014)

1.1. Objetivo do projeto

O principal objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de membranas cerâmicas com fibras de carbono como agente porogênico, de modo a obter um filtro com propriedades adequadas a fim de atender às necessidades do processo de separação. Tendo em vista a importância dos processos de microfiltração, porosidade e permeabilidade, o controle destas propriedades será capaz de conduzir ao aumento do fluxo, resultando em uma separação mais eficiente. Ainda, é de grande interesse o desenvolvimento de uma técnica capaz de melhorar a estrutura cerâmica dos filtros, de modo a ajustar as características finais do corpo cerâmico à aplicação desejada.

Os objetivos específicos deste trabalho tratam do estudo da influência da fração de volume de fibras de carbono e seu comprimento e a temperatura de sinterização nas propriedades finais da membrana. Na busca de um compromisso entre maior permeabilidade, menor porosidade, melhores propriedades mecânicas e homogeneidade do material, será empregado o método estatístico Taguchi para validar os resultados experimentais e, por conseguinte, o método deste estudo.

Para alcançar tal finalidade, tarefas secundárias foram estruturadas conforme abaixo:

- Estudo dos conceitos e fundamentos essenciais para a manufatura da membrana;
- Estudo dos conceitos experimentais estatísticos, a fim de determinar qual membrana apresenta as melhores características finais;
- Estudo dos conceitos empregados nos experimentos de permeabilidade, densidade, porosidade e ensaio mecânico de resistência à flexão, e compreensão dos resultados obtidos em cada um;
- Manufatura de todas as composições em pó;
- Prensagem das membranas que serão sinterizadas à 1450°C e à 1500°C, com posterior caracterização das mesmas quanto à permeabilidade, densidade e porosidade.
- Caracterização de todas as amostras quanto à resistência mecânica à flexão e de suas microestruturas com o emprego da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microtomografia computadorizada de raio-x (MicroCT);
- Com o uso da técnica estatística desenvolvida por Taguchi, identificar qual membrana apresenta propriedades mais satisfatórias.

1.2. Organização do projeto

Este trabalho de conclusão de curso está disposto em 5 capítulos.

O Capítulo 1 apresenta o contexto no qual o projeto está inserido, assim como sua relevância, seus objetivos e justificativa de seu desenvolvimento.

No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre os materiais empregados, técnica de manufatura, métodos de caracterização e validações estatísticas.

O Capítulo 3 discorre sobre os materiais escolhidos e a metodologia empregada. Para isso, é realizado o detalhamento das etapas de preparo e fabricação dos corpos cerâmicos, além da metodologia escolhida para avaliação de suas propriedades.

No Capítulo 4 são expostos e discutidos os resultados relacionados com a bibliografia estudada.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e comentários finais a respeito da pesquisa realizada.

Por fim, as referências bibliográficas são apresentadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.Membranas

Membranas são barreiras que tem como função separar duas fases, o que pode resultar em uma restrição total ou parcial do transporte de uma ou várias espécies químicas presentes em cada fase. Seu comportamento está diretamente relacionado entre sua morfologia com as diferentes propriedades (tamanho, forma, difusividade, entre outras) de cada composição. Dessa forma, ela representa a ferramenta mais importante em processos de filtração, visto que são empregadas na retenção de partículas e ou micro-organismos, tratamento de efluentes, clarificação de sucos de frutas naturais, separação de emulsões, filtração do caldo de cana de açúcar, e até mesmo como mancais aerostáticos, entre outras aplicações. (PRADO, 2014)

As membranas podem ser classificadas quanto à sua origem e natureza, como orgânicas (polímeros) e inorgânicas (cerâmicas e metais). Assim, sua estrutura física varia em função das propriedades inerentes do material e do processamento. De acordo com sua permeabilidade, são classificadas como permeáveis, semipermeáveis e impermeáveis e, quanto sua porosidade, são classificadas como membranas densas e porosas. As membranas densas apresentam mecanismo de separação devido às interações físico-químico. Membranas porosas, por outro lado, apresentam separação mecânica, em função da relação entre o tamanho dos poros e o do componente a ser filtrado, em que o material rejeitado pode estar dissolvido como em suspensão. (JUDD E JEFFERSON, 2003)

Segundo Prado (2014), tanto membranas densas como porosas podem ser simétricas ou assimétricas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas assimétricas apresentam uma região superior fina (≈1μm), mais fechada (porosa ou não), denominada de filme, a qual está sobre uma estrutura porosa (substrato). Quando ambas as regiões são constituídas do mesmo material, a membrana é chamada de assimétrica integral. Por outro lado, caso ela apresente regiões com constituintes diferentes, a membrana é denominada de assimétrica composta.

Segundo Delcolle (2010), o desempenho da membrana é definido em termos de dois parâmetros simples: fluxo e retenção ou seletividade. Além desses critérios, sua estabilidade térmica, mecânica e química deve ser considerada, o que permite a retrolavagem com vapor e/ou fluidos em geral à temperaturas elevadas, podendo ou não conter fortes reagentes. Isto

resulta na desobstrução de poros e em uma longa vida útil. Por comparação das características acima citadas com àquelas apresentadas pelas membranas poliméricas, conclui-se que as membranas cerâmicas possuem vantagem sobre as poliméricas. (EMANI *et al.*, 2013) Além disso, filtros cerâmicos permitem a obtenção de alta velocidade tangencial, o que forma um regime de escoamento turbulento, evitando a formação de incrustações e assegurando fluxo de permeado. As condições de processamento da membrana são de extrema importância, visto que determinam sua morfologia e são fundamentais para otimizar as propriedades de transporte. (DEL COLLE, 2010) A alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2) permitem a fabricação de estruturas microporosas variadas com um bom controle de distribuição de tamanhos de poros, caracterizadas por resistências térmica e química elevadas, alta rigidez, parâmetros de operação de filtragem à temperaturas maiores e, em meios agressivos, incluindo a fase de limpeza. (PRADO, 2014)

O processo de separação é resultado a aplicação de pressão pelo fluido a ser filtrado sobre a membrana. Quanto maior a porosidade e homogeneidade de distribuição dos poros, melhor será o seu desempenho. Entretanto, a geometria dos poros é relevante, tendo em vista que a porosidade intrínseca se dá pela sinterização incompleta, enquanto que a porosidade extrínseca é resultado da adição do agente porogênico.

De acordo com Mulder (1996), o avanço tecnológico na produção de membranas cerâmicas permite a manufatura de filtros de formatos complexos, a fim de elevar a área superficial, bem como a permeabilidade do sistema, além de adequá-las em espaços cada vez menores.

Para que uma membrana possa ser empregada em um processo de separação, é necessário que exista uma interação entre ela e o fluido a ser filtrado. Isto pode ser resultado de mecanismos isolados ou simultâneos, sendo eles de caráter iônico, de Van der Waal ou mesmo outras ligações fracas tais como ligações de Hidrogênio. (DEL COLLE, 2010)

Dentre as aplicações de membranas para microfiltração está a retenção de micro-organismos. De acordo com o tamanho dos poros, o micro-organismo apropriado é escolhi e cresce no meio adequado até alcançar uma concentração similar à de uma cobertura com uma camada de células. (PRADO, 2014)

Outro exemplo seria o emprego de membranas cerâmicas tubulares no tratamento de águas residuais. Tal estudo conduzido por Li (2015), propõe a manufatura de membranas cerâmicas tubulares devido à relação entre área superficial e volume ser elevada. Em contrapartida, os microvazios resultantes da microestrutura cerâmica das membranas tubulares reduz a resistência à transferência de massa significativamente, e a fina camada esponjosa tem

por função separar o fluido de interesse. Logo, trata-se de um método relativamente novo para produção de membranas cerâmicas tubulares assimétricas. Além de reduzir consideravelmente o número de processos de fabricação, esta técnica possibilita a manufatura de membranas adequadas para processos de tratamento de águas residuais, como microfiltração e ultrafiltração. (LEE *et al.*, 2015)

Atualmente, a demanda por um tratamento eficiente de resíduos líquidos está aumentando em função da redução do impacto ambiental da atividade humana. O setor industrial de bebidas é o primeiro no qual membranas cerâmicas tem se desenvolvido em escala industrial, em especial na indústria de laticínios. A demanda por membranas mais seguras na indústria alimentícia está aumentando como uma alternativa às membranas poliméricas, as quais não atingem os requisitos sanitários mínimos. Por fim, membranas cerâmicas podem ser empregadas em muitas indústrias, diretamente na recuperação de rejeitos industriais tanto em escala micrométrica como em manométrica. (PABBY *et al.*, 2015)

2.2.Formação de poros

Os sólidos podem eventualmente apresentar microestruturas complexas e a maioria dos materiais são, até certo ponto, porosos. Seu emprego depende de suas propriedades macroscópicas como condutividade térmica, índice de refração, resistência mecânica, ou então das propriedades de catálise, adsorção e permeação. A microestrutura porosa do sólido influencia suas propriedades macroscópicas, de modo que modificações na densidade do material, área superficial tanto dos grãos como dos poros e, tamanho, geometria, topologia, distribuição de tamanho e conectividade de poros resultam em alterações em tais características macroscópicas.

Os materiais porosos podem ser classificados em aglomerados e agregados. Os aglomerados se apresentam como montagens consolidadas e rígidas de partículas, enquanto que os agregados são montagens não tão rígidas, nem tão firmemente empacotadas de partículas. Géis inorgânicos e cerâmicas são formados por empacotamento de pequenas partículas e posterior consolidação. Os vazios presentes entre as partículas resultam em uma rede interconectada que as cerca. Por fim, a estrutura final da rede de poros é função do arranjo original das partículas iniciais e de seus tamanhos, formato e empacotamento. (Lee *et al.*, 1995)

Existem diferentes maneiras de se obter poros em membranas cerâmicas, como: método da esponja polimérica (réplica), aeração do material, incorporação de agentes porogênicos

fugitivos; sinterização incompleta, composição com reação química com dissociação de fases, sendo uma delas gasosa; e, mais recentemente, a prototipagem rápida. (PRADO, 2014)

O método mais utilizado na incorporação de agentes porogênicos fugitivos consiste em adicionar um elemento disperso degradável e volátil com a temperatura de queima. Dessa forma, tais componentes sofrem decomposição durante a queima, formando uma estrutura com tamanho e volume de poros (abertos e fechados) específicos, modificando a porosidade, seletividade e permeabilidade da membrana. (FORTULAN *et al.*, 2006; STUDART *et al.*, 2006; DEL COLLE *et al.*, 2009) Agentes porogênicos devem apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, ser facilmente removíveis, não gerar gases tóxicos e não deixar resíduos que possam alterar a bioatividade do material. (CROVACE, 2010) É conceituado que a morfologia alongada das fibras aumenta a probabilidade de contato, resultando em uma maior permeabilidade com uma menor quantidade deste componente se comparado com trabalhos realizados com grânulos, como a sacarose. O mecanismo de formação de poros a partir das fibras está associado à fenômenos de fusão e decomposição, ou seja, geração de canais permeáveis após a queima do material. (INNOCENTINI *et al.*, 2002)

A presença de poros em cerâmicas é função das condições de processamento e resulta em um desempenho maior ou menor desses materiais. (VASCONCELOS, 1997) Dessa forma, embora a porosidade controlada seja essencial para a separação de fluidos, a presença de poros frequentemente resulta em uma redução da resistência mecânica e módulo elástico.

De acordo com Silva (2008), a porosidade é classificada em porosidade fechada, porosidade aberta e porosidade interconectada. A primeira denominação refere-se aos poros isolados, sem contato com os demais poros ou com a superfície da estrutura. Tais poros são indesejados, uma vez que não contribuem para o processo de filtração, além de reduzir a resistência mecânica do material. A segunda classificação trata dos poros abertos, ou seja, aqueles que podem ser preenchidos por um fluido. Apesar de serem abertos, nem todos contribuem para o escoamento do fluido. E, por fim, a porosidade interconectada engloba os poros que apresentam comunicação com a superfície externa do meio.

No estudo de Del Colle (2010), foi empregado como agente porogênico a sacarose, e se obtendo uma razão de 1:1 entre o número de poros abertos e poros fechados. No entanto, a partir dos resultados obtidos por Prado (2014), ficou evidente que o uso de fibras como agente porogênico proporcionou uma melhora significativa na permeação da membrana, uma vez que o número de poros abertos foi superior à 2,5 vezes ao número de poros fechados, onde, com a introdução de cerca de 2% vol de fibras obteve-se uma permeabilidade equivalentes à introdução de 50% vol de partículas sacarose, o que resultou em um corpo cerca de 3 vezes

mais resistente. A morfologia alongada das fibras aumenta a probabilidade de contato além de promover uma espécie de dutos de distribuição que, assim associado, faz com que uma quantidade relativa menor deste agente porogênico pode proporcionar a permeabilidade requisitada para determinada aplicação.

2.3.Fibra de carbono

Fibras de carbono são largamente utilizadas em situações que envolvem redução de massa e altas solicitações em esforços trativos, além de apresentar alto módulo de elasticidade e baixa massa específica. Para estas aplicações as fibras de carbono apresentam individualizadas do feixe apresentam diâmetro entre 7 e 8μm. (HULL e CLYNE, 1996). A fibra é constituída por monocristais de carbono arranjados na forma de grafite. Como cada átomo de carbono está unido à 3 átomos vizinhos, igualmente distantes em um plano, por ligações covalentes, eventualmente pode ocorrer a formação de anéis hexagonais. Tais estruturas são compostas por camadas unidas por ligações de Van der Waals, que são muito mais fracas quando comparada à ligação covalente. (BUCKLEY e EDIE, 1993). Sob aquecimento em experimento de análise termogravimétrica realizada por Prado (2014), sob atmosfera ambiente a fibra de carbono é totalmente degrada, dissociada e volatilizada até 700°C, segundo resultados de, o que propicia a aplicação deste tipo de material como agente porogênico na manufatura de membranas cerâmicas onde a queima ocorre perto dos 1500ºC.

2.4.Permeabilidade

Permeabilidade é a medida do volume de material que atravessa uma membrana, sendo caracterizada como a facilidade à passagem do fluido através dos seus poros. Sob o ponto de vista físico, a permeabilidade é o resultado de uma interação mecânica entre um fluido e as paredes dos poros. Tal interação provoca uma perda de energia, o que resulta em uma redução da pressão ao longo da espessura da membrana. Tal diferença de pressão está diretamente relacionada com a permeabilidade. Logo, quanto maior a dificuldade de um fluido atravessar um meio poroso, maior será a queda de pressão e menor a permeabilidade. (VASQUES, 2001; MIGUEL, 2003; MOREIRA e COURY, 2004)

Apesar da porosidade apresentar a quantidade total de vazios no volume, para uma mesma quantidade de poros, a permeabilidade resultante pode ser discrepante. Logo, o arranjo

dos vazios no volume e os tipos presentes na estrutura, conectados entre si ou não, altera a permeabilidade do corpo cerâmico. Assim, o controle da porosidade e permeabilidade poderá conduzir a processos com altos fluxos de permeado e a interações mútuas, o qual elevaria o desempenho da membrana na separação. (DEL COLLE, 2010)

De acordo com Salvini, Innocentini e Pandolfelli (2002), para que membranas cerâmicas sejam viáveis, devem possuir boa resistência mecânica, além de alta permeabilidade e eficiência na retenção de inclusões sólidas. Tais características são resultado do tipo de estrutura cerâmica presente no filtro cerâmico.

Estruturas com poros maiores favorecem a permeabilidade, porém a qualidade da seleção é comprometida. Já, estruturas com poros pequenos, elevam o desempenho da membrana na retenção das partículas de interesse ou agentes biológicos indesejáveis, porém a queda de pressão no filtro é maior. Dessa forma, os parâmetros e a técnica de manufatura devem ser projetadas com a finalidade de se obter um produto adequado às condições de serviço. (STUDART *et al.*, 2006; SOUZA, 2008)

Outro parâmetro essencial no projeto de uma membrana é sua resistência mecânica. A morfologia do filtro exerce forte influência sobre esta propriedade, uma vez que o poro é tido como uma imperfeição do material. Logo, quanto maior for sua quantidade, tamanho e concentração em uma região específica, menor será sua resistência mecânica.

Também é desejável que a filtragem não ocorra sob uma elevada queda de pressão do fluido, a fim de minimizar os custos de bombeamento e riscos de falha da membrana. A quantidade, forma, tamanho e interconectividade dos poros resulta em alterações inversas na eficácia da permeabilidade e da resistência mecânica. Assim, em geral, o aumento da permeabilidade pode ser obtido por uma maior quantidade de poros, e até mesmo, aumento do seu tamanho. Entretanto, o desempenho da seletividade e da resistência mecânica é reduzida. (SIMÃO *et al.*, 2015)

A permeabilidade de um fluido quando permeado por um meio poroso é quantificada pela equação de Forchheimer.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v + \frac{\rho}{k_2} v^2$$

A equação da queda de pressão varia conforme a característica do fluido. Para fluidos incompressíveis, ΔP é descrito como:

$$\Delta P = P_i - P_o$$

E, para fluidos compressíveis (gases ideiais), ΔP é dado por:

$$\Delta P = \frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o}$$

(MOREIRA e COURY, 2004)

Para fluidos incompressíveis, Darcy propôs que, a queda de pressão pela espessura do corpo poroso ($\Delta P/L$) de um fluido incompressível, com viscosidade μ e velocidade baixa de escoamento v, fosse descrita pela equação abaixo.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{P_i - P_o}{L} = \frac{\mu}{k_1} v$$

E, para fluidos compressíveis, a permeabilidade é obtida pela equação de Forchheimer:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\left(\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o}\right)}{L} = \frac{\mu}{k_1} v + \frac{\rho}{k_2} v^2$$

Segundo Prado (2014), neste modelo, o fluido e o meio poroso exercem influência na queda de pressão através do meio poroso, independente um do outro. O termo $\mu v/k_1$é relacionado aos efeitos viscosos das interações fluido/fluido e fluido/meio poroso, ou seja, perdas irreversíveis de energia pelo atrito entre as moléculas de fluido e entre o fluido e sua camada estacionária. Quanto maiores forem a viscosidade do fluido (ou seja, quanto maiores forem as interações entre suas moléculas) e a área de contato entre meio poroso e fluido, mais intensos serão os efeitos viscosos. Já o termo $\rho v^2/k_2$ se relaciona com os efeitos inerciais das interações fluido/fluido e fluido/meio poroso. Essas interações, causadas pelas tortuosidades do

meio e pelo escoamento turbulento das moléculas e, portanto, maior a perda de pressão que o fluido experimenta. (SALOMÃO, 2005)

A predominância de um ou outro termo é função da faixa de velocidade utilizada. No entanto, para baixas velocidades, normalmente apenas o primeiro termo é significativo. Dessa forma, a equação acima reduz-se ao modelo de Darcy.

$$\frac{(P_i^2 - P_o^2)}{2P_oL} = \frac{\mu}{k_1}v$$

2.5.Comportamento Mecânico

Embora os comportamentos mecânicos dos materiais cerâmicos sejam, em diferentes pontos de vista, superior ao de outros materiais, algumas de suas propriedades os tornam inapropriados para determinadas aplicações. Sua estrutura frágil restringe o seu emprego em projetos com fins estruturais, visto sua baixa deformação plástica e baixa resistência ao impacto. Em outras palavras, tal classe de materiais apresenta baixa tenacidade. Também exibem variações da resistência à fratura entre peças do mesmo lote, em que, eventualmente, a resistência máxima seja o dobro da mínima. Por fim, a fadiga estática é encontrada nos materiais cerâmicos, fato que resulta na diminuição da resistência à fratura com o tempo sob aplicação de carga.

Por outro lado, a elevada resistência química, à abrasão e altas temperaturas (refratariedade), fazem as cerâmicas excelentes candidatos às mais variadas aplicações, desde um revestimento cerâmico até tijolos para fornos siderúrgicos. (ZANOTTO e MIGLIORE, 1991)

Para descrever o comportamento mecânico destes materiais, alguns modelos têm sido desenvolvidos. Tais representações consideram uma célula unitária para descrever o comportamento do reticulado como um todo. Ainda, as condições que levam a célula unitária à fratura são consideradas, representa a ruptura do filamento sólido, são as mesmas para o reticulado como um todo.

O modelo micromecânico desenvolvido por Gibson e Ashby (1997) trata a célula unitária como cúbica simples e o modelo de deformação, como cúbica simples e o modelo de deformação assumido é o de flexão dos filamentos. De acordo com estes autores, um filamento irá romper quando o momento fletor (M) aplicado exceder o de fratura (M_f):

$$M_f = \sigma_{ts} \frac{t^3}{6}$$

Assumindo o modelo linear-elástico, Gibson e Ashby propuseram, ainda, que a resistência a compressão (σ_C) de uma cerâmica reticulada pode ser descrita por:

$$\sigma_C = C_3 \sigma_{fs} \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2}$$

Em que:

C_3 é igual a 0,65;

A análise dos valores de resistência mecânica dos filamentos de cerâmica reticulares feita pela estatística de Weibull, baseada na teoria do elo mais fraco, apresenta um alto grau de espalhamento dos resultados e, portanto, baixo módulo de Weibull. (BREZNY e GREEN, 1990; BREZNY *et al.*, 2009)

Quando os materiais cerâmicos são empregados em situações de solicitação mecânica, deve ser garantido que a probabilidade de falha seja pequena. De acordo com Zanotto (1991), Weilbull foi o primeiro a estudar a estatística da fratura ao apresentar a analogia entre uma estrutura frágil tracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência de seu elo mais fraco é superada. Logo, a fratura de uma fibra ou o crescimento de uma trinca isolada em um material elástico, quando carregada na direção normal ao seu plano, são similares à ruptura de uma corrente. Porém, em compressão pura, uma trinca pode crescer numa direção que resulta em sua parada (crack arrest). Neste caso, a ruptura ocorre em função do dano progressivo e a teoria do elo mais fraco não se aplica.

A microestrutura desses materiais pode apresentar muitos defeitos decorrentes do processamento. A análise da microestrutura de uma membrana cerâmica revela filamentos ocos, originados pela eliminação do agente porogênico, além de microtrincamento, porosidade e outros tipos de defeitos internos. Desse modo, há um consenso de que a melhoria das propriedades dos filamentos promove um melhor desempenho mecânico da membrana cerâmica. Idealmente, o aumento da resistência mecânica da membrana deveria ser resultado do fortalecimento dos filamentos e não pelo entupimento das células. Sendo assim, a análise dos valores de resistência mecânica dos filtros não pode ser considerada isoladamente, visto

que, no caso de membranas cerâmicas, esta deve estar associada à permeabilidade resultante. (SALVINI *et al.*, 2000)

2.6.Manufatura das Membranas Cerâmicas

Os corpos cerâmicos podem ser constituídos de uma variedade de materiais, sendo classificadas segundo à sua morfologia, estrutura, natureza e configuração. (CHERYAN, 1998) Em casos em que a separação é a afinidade fluído/material, o conhecimento e projeto do material são de suma importância.

A escolha da rota de fabricação depende da microestrutura, propriedades e formato desejado do produto final e a aplicação para qual ele foi desenvolvido. (SIMÃO *et al.*, 2015) Segundo Del Colle (2010), as condições de operação e as etapas de processamento da membrana são fundamentais para otimizar as propriedades de transporte, visto que estes parâmetros determinam a morfologia das membranas. As propriedades de transporte como a permeabilidade (a gases e a líquidos) e a seletividade são parâmetros intrínsecos nos processos de manufatura das membranas, independentemente do tipo de membrana. O seu desempenho é definido, portanto, pelo fluxo e seletividade.

Membranas cerâmicas podem ser manufaturadas por diversas formas, como: sol-gel (YANG *et al.*, 1998), inversão de fase, extrusão (GU e MENG, 1999), moldagem de deslizamento, sinterização, colagem da barbotina, colagem em fita, injeção, deposição por eletroforese e prensagem uniaxial e isostática. (FORTULAN *et al.*, 2006).

A porosidade de um filtro cerâmico, de acordo com Prado (2014), pode ser obtida pelos métodos da esponja polimérica (réplica); adição de agente espumante ou aeração do material (gel casting); incorporação de agentes porogênicos fugitivos; sinterização incompleta, composição com reação química com dissociação de fases, sendo uma delas gasosa; e, mais recentemente, a prototipagem rápida.

Segundo o mesmo autor, no caso do método de incorporação de agentes porogênicos fugitivos, a manufatura de membranas cerâmicas se dá pela mistura de um agente formador de poros à suspensão. Após a secagem, o pó cerâmico é obtido. Os agentes porogênicos mais comuns são os particulados orgânicos (sacarose), inorgânicos (grafite, $Al(OH)_3$) ou poliméricos (amido, farinha de trigo, poliacrilonitrila).

A prensagem isostática é um processo de conformação baseado na pressurização hidráulica em que altas pressões agem simultaneamente em todas as direções, produzindo peças

com elevado nível de uniformidade de compactação. Seu funcionamento consiste na compressão de um molde flexível em todas as direções, cuja cavidade é preenchida com o material a ser prensado e selada. (FORTULAN *et al.*, 2014)

Ainda, Delcolle (2010) empregou esta técnica de prensagem em uma membrana cerâmica com sacarose como agente porogênico. O método de conformação utilizado foi eficaz, visto que os filtros manufaturados mostram boa estabilidade mecânica e geométria, além da microestrutura adequada (porosidade, distribuição e tamanho médio de poros) para processos de microfiltração. Os ensaios fluidodinâmicos demonstraram que esta técnica produziu peças com boa permeabilidade à água e ao ar.

Assim, a escolha do processo de manufatura adequado e a seleção de elementos para a formação de poros na estrutura em função da finalidade e ambiente de trabalho é de grande importância no projeto de membranas. (PRADO, 2014)

Outra variável na concepção de membranas cerâmicas, de acordo com o mesmo autor, é o processo de sinterização, já que este pode provocar alterações na estrutura dos poros, influenciando possivelmente nas propriedades e no desempenho da peça cerâmica. Desse modo, sua estabilidade térmica é de suma relevância, pois determina se as propriedades do material como composição química, estrutura de fase, tensão mecânica e estrutura dos poros permanecerão inalteradas. Este processo pode ser caracterizado como aquele no qual o material em pó compactado, seja ele cerâmico, metálico ou polimérico, são submetidos a temperaturas elevadas, ligeiramente abaixo da sua temperatura de fusão. Esse processo envolve uma alteração na estrutura microscópica do material em função da coalescência das partículas do pó em uma massa mais densa por meio dos mecanismos de transporte. A força motriz necessária deste processo provém da redução da energia superficial total das partículas, em consequência da sua área de contato. Isto resulta em um corpo cerâmico mais denso e com propriedades mecânicas melhores.

2.7.Planejamento estatístico de experimentos

O planejamento estatístico de experimentos é uma área da ciência que tem sido muito desenvolvida e a conjugação de diferentes ferramentas podem estruturar o trabalho em três fases:

- Planejamento de experimento (por Taguchi);

- Verificação das variáveis que influenciam significativamente (análise de variância);
- Otimização (direcionamento dos experimentos para uma região ótima).

O desenvolvimento da membrana cerâmica de propriedades físicas, mecânicas e fluidodinâmicas que envolve tanto a preparação e caracterização do material poroso bem como a predição desse comportamento pode ser altamente auxiliada por estas ferramentas e foi tema de estudo.

2.7.1. Método Taguchi

Segundo Almeida e Toledo (1989), o enfoque da ferramenta, Método Tagucchi, trata do controle da qualidade do projeto do produto e do seu processo, a fim de que ambos sejam robustos o suficiente para garantir qualidade mínima desejada, apesar de variações que venham a ocorrer no processo de produção bem como no ambiente de uso do produto. Como perdas de qualidade do produto e/ou na produção levam a perdas monetárias, Taguchi associa a perda de qualidade do produto à variabilidade da função do mesmo e às consequências do seu uso. A perda de qualidade pode ser dividida entre aquela causada pela variação da função-resposta do produto durante sua vida útil, e a decorrente das consequências de seu uso. Esta perda de qualidade pode ser resultado de qualquer variação em uma característica de desempenho de produto, em relação ao valor nominal, o que implica em perdas tanto para o fabricante como para o usuário. Pela definição, a perda é definida como o valor esperado da perda monetária causada por desvios da característica de desempenho em relação ao valor especificado.

Seja *y* o valor real de uma característica de interesse do produto e *m* o valor nominal dessa característica. Logo, *L(y)* representa a perda na qualidade, em valores monetários. De modo geral, quanto maior o desvio da característica em relação ao seu valor nominal *m*, maior é a perda. Para solucionar isso, Taguchi propôs a aproximação de *L(y)* a partir da expansão em série de Taylor. (TAGUCHI *et al.*, 2005) A função de perda quadrática mais simples é:

$$L(y) = k(y - m)^2$$

Em que,

$$k = \frac{A}{\Delta^2}$$

E A representa o número de unidades monetárias e a perda mínima ocorre quando $y = m$.

Existem três situações de valor nominal diferentes, as quais são classificadas em “quanto menor o valor da característica, menor será a perda”, “quanto maior o valor da característica, menor será a perda”, e, por fim, “quanto mais próximo do valor nominal, menor será a perda”. Cada situação apresenta uma função perda especifica, abaixo elencadas. (TAGUCHI *et al.*, 2005)

- “Quanto menor, melhor”

$$L(y) = \frac{A}{\Delta^2}\frac{1}{n}(y_1^2 + y_2^2 \dots y_n^2)$$

Em que n é o número de dados

- “Quanto maior, melhor”

$$L(y) = \frac{A}{\Delta^2}\frac{1}{n}\left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} \dots \frac{1}{y_n^2}\right)$$

- “Melhor quando no valor nominal”

$$L(y) = \frac{A}{\Delta^2}\frac{1}{n}[(y_1 - m)^2 + (y_2 - m)^2 \dots (y_n - m)^2]$$

A variação na função perda da qualidade é o resultado da ação de causas internas, externas ou de produção sob o produto. Tais agentes são denominados de ruídos ou fatores de perturbação.

De acordo com Taguchi e Clausing (1990), produto e o processo de produção devem ser planejados para que seus desempenhos resultem em um produto com menor sensibilidade aos ruídos. Tal robustez se traduz em propriedades funcionais insensíveis aos ruídos. E, com a finalidade de obter tal resistência à variação do desempenho e otimização do mesmo, o controle de qualidade deve ser iniciado ao longo do projeto do produto e do processo de produção. Dessa

maneira, espera-se produtos de alta qualidade e baixo custo. Este procedimento é conhecido como controle de qualidade off-line e delineia experimentos por meio de matriz ortogonal e análise da relação sinal/ruído. Enquanto o uso da matriz ortogonal permite a avaliação dos efeitos dos fatores sobre a média e a variância dos desempenhos, a razão sinal/ruído permite o estudo da variabilidade do mesmo. Em sua forma elementar, a razão sinal/ruído é escrita como, de acordo com cada situação:

- Característica "quanto menor, melhor"

$$\frac{S}{R} = -10 \log \left[\frac{1}{n} (y_1^2 + y_2^2 + \cdots + y_n^2) \right]$$

- "Quanto maior, melhor"

$$\frac{S}{R} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} \ldots \frac{1}{y_n^2} \right)$$

- Característica "melhor quando no valor nominal"

$$\frac{S}{R} = 10 \log \left\{ \frac{\bar{y}}{\left[\frac{1}{(n-1)} \right] [(y_1 - \bar{y})^2 + (y_2 - \bar{y})^2 + \cdots + (y_n - \bar{y})^2]} \right\}$$

Em que,

$$\bar{y} = \frac{(y_1 + y_2 + \cdots + y_n)^2}{n}$$

A importância do delineamento de experimentos reside no fato do mesmo apontar valores de parâmetro de projeto os quais o efeito dos fatores de ruído nas propriedades de interesse é mínimo. Tais valores são resultado da variação controlada dos valores de parâmetro e a comparação do efeito dos fatores de ruído para cada teste realizado. Assim, a análise estatística Taguchi consiste na combinação da matriz de parâmetro de projeto e a matriz de fatores de ruído. Cada experimento realizado na matriz de parâmetros de projeto é

acompanhado de testes com todas as linhas da matriz de fatores de ruído. O desempenho do produto é avaliado em cada um dos testes da matriz de fatores de ruído, associada a cada teste de parâmetro de projeto. A partir desse estudo, obtém-se os melhores valores para os parâmetros de projeto.

2.7.2. Análise de Variância (ANOVA)

Trata-se de um método estatístico empregado para separar efeitos individuais dos demais fatores de controle, avaliar se os mesmos são estatisticamente significantes e, por fim, determinar qual o seu grau de confiança. Esta avaliação é realizada com a razão sinal/ruído. Os efeitos desses parâmetros na qualidade são determinados a partir dos cálculos do somatório dos quadrados total, grau de liberdade, variância, fator F calculado e fator P calculado. (VIANA e NETO, 2013; UNAL *et al.*, 2015)

$$SDQ_{fator} = \left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{S}{R}\right)_i^2\right] - \frac{\left({}^{S}/_{R_1} + {}^{S}/_{R_2} + \cdots + {}^{S}/_{R_N}\right)^2}{N}$$

$$SDQ_T = \left[\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{S}{R}\right)_i^2\right] - \frac{\left({}^{S}/_{R_1} + {}^{S}/_{R_2} + \cdots + {}^{S}/_{R_N}\right)^2}{N}$$

Em que N é o número total de testes.

$$V_{fator} = \frac{SDQ_T}{GL}$$

$$F_{teste} = \frac{V_{fator}}{V_{erro}}$$

$$P_{fator} = \frac{SDQ_{fator}}{SDQ_T}$$

$$GL_{fator} = 2N - 1$$

$$GL_{combinação} = N - 1$$

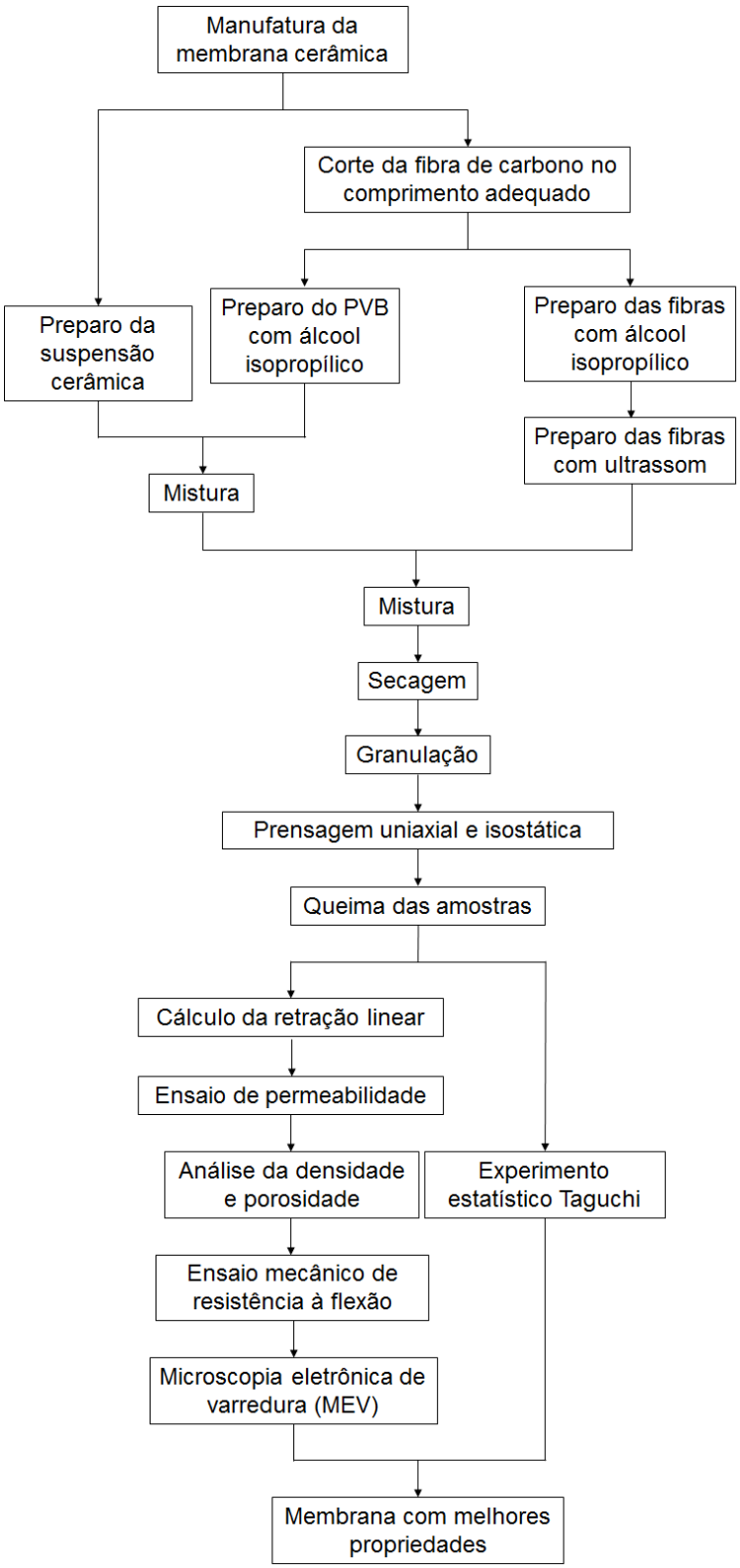
3. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi elaborado na formulação de massas cerâmicas com três diferentes concentrações (2 e 3 %v/v) de dois diferentes comprimentos de fibras de carbono (1 e 2mm) e que foram sinterizadas em duas diferentes temperaturas (1450 e 1500ºC) adicionado de um experimento inicial, resultando e uma matriz experimental $2^3 + 1$ (9 experimentos). As massas cerâmicas foram processadas em pó e convertidas em pastilhas porosas que foram analisadas morfologicamente por MEV e microCT, mecanicamente por flexão 3 pontos e por permeabilidade for fluxo de ar. A matriz experimental foi analisada por planejamento de experimento que apontou uma solução otimizada para o projeto e manufatura das membranas.

A manufatura das membranas foi realizada no laboratório de Tribologia e Compósitos da USP – São Carlos (LTC – USP) e no laboratório de Refrigeração da USP – São Carlos.

O planejamento da metodologia está representado no fluxograma da Figura 1.

Figura 1: Fluxograma da sequência experimental.



Fonte: Próprio autor.

3.1.Alumina

Para a fabricação do filtro, foi empregada a alumina calcinada 1000 SG (ALMATIS, Inc) como material matricial (Figura 2). Este componente apresentava diâmetro médio equivalente de partícula de 0,4μm, área superficial de 8,4m²/g e densidade de 3,99g/cm³.

Figura 2: Alumina calcinada 1000 SG (ALMATIS, Inc).

Fonte: Próprio autor.

3.2.Fibra de carbono

O agente porogênico utilizado foi a fibra de carbono Torayca T300® (Figura 3) na manufatura da membrana cerâmica, sendo seu diâmetro médio de (8±0,45)μm (D), razão de aspecto (L/D) entre 125 e 250 e densidade de 1,7g/cm³.

A fim de estudar a influência deste componente no desempenho da membrana, amostras com diferentes frações volumétricas (2% e 3% em volume) e comprimentos de fibra (1mm e 2mm) foram manufaturadas e posteriormente caracterizadas.

Figura 3: Fibra de carbono Torayca T300®.

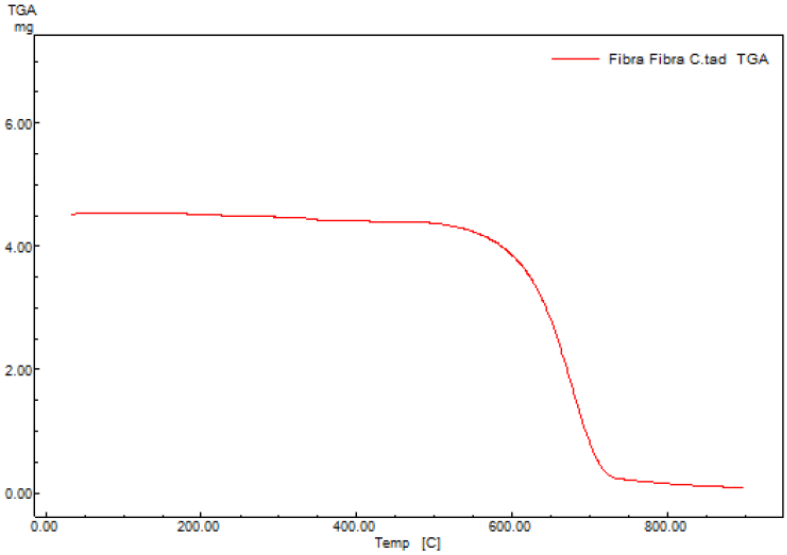
Fonte: Próprio autor.

3.3.Temperatura de sinterização

Após a conformação uniaxial e isostática, a fim de densificar a peça cerâmica, as mesmas foram queimadas em forno com atmosfera altamente oxidante. Dessa forma, o agente porogênico sofreu degradação entre 600°C e 700°C (Figura 4), promovendo a formação de canais com geometria muito próxima ao da fibra.

Assim como foi estudada a ação tanto da quantidade de fibra em porcentagem volumétrica bem como seu comprimento, a influência da temperatura de sinterização nas propriedades finais da membrana também foi avaliada. Para isso, duas temperaturas de sinterização foram escolhidas, 1450°C e 1500°C.

Figura 4: Análise termogravimétrica da fibra de carbono.

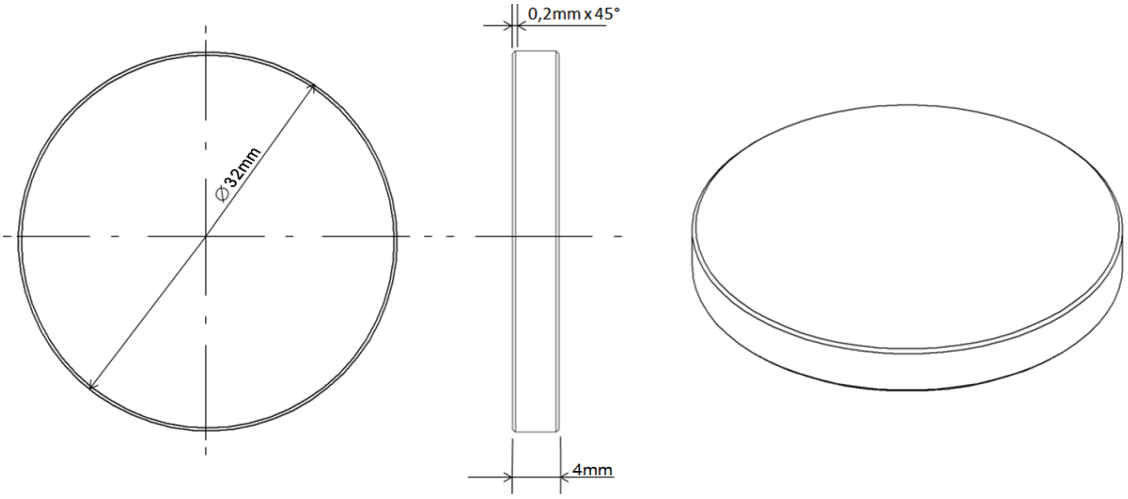


Fonte: Prado, 2014.

3.4.Manufatura da membrana cerâmica

A membrana deste estudo apresenta o formato de pastilha com diâmetro (D) de 32mm e espessura (L) de 4mm, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Projeto da membrana com dimensões aproximadas.



Fonte: Próprio autor.

A fabricação das membranas iniciou-se com a preparação da formulação e obtenção da barbotina, conformação uniaxial à 60MPa, densificação por prensagem isostática à 200MPa e sinterização subsequentes.

3.5.Formulação da barbotina

A formulação da barbotina aplicada neste trabalho consistiu em 25% volume de sólidos e 75% volume de líquidos. Os constituintes sólidos são Al_2O_3 e fibras de carbono, cada amostra apresentando frações volumétricas e comprimentos distintos e já especificados.

Os constituintes da fração líquida corresponderam ao álcool isopropílico P.A. (Synth) com densidade 0,786g/cm³ como solvente do ligante e meio líquido, polivinil butiral (PVB/BUTVAR B 98) com densidade de 1,1g/cm³ como ligante orgânico para promover a adesão superficial e a liga na barbotina e, como defloculante, o ácido 4-aminobenzóico (PABA) produzido pela VETEC com densidade de 1,38g/cm³.

3.6.Processamento, conformação, queima e sinterização das amostras

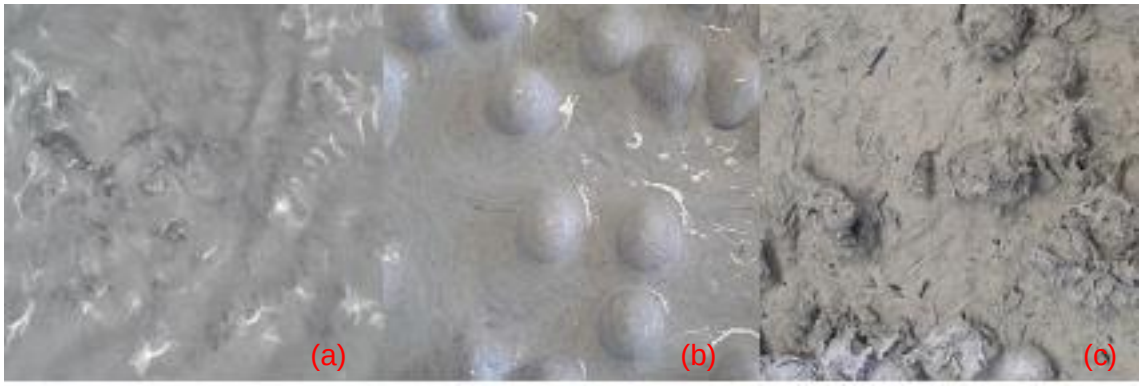
A mistura, desaglomeração e homogeneização dos constituintes da barbotina foi realizada em moinho de bolas, com jarro de polietileno de alto peso molecular com capacidade para 100mL e carregado com esferas de zircônia como elementos de moagem.

O PVB e as fibras de carbono foram previamente tratadas com 24h de antecedência à sua adição na suspensão de alumina. Tanto o PVB como as fibras foram imersas em álcool isopropílico, a fim de promover uma melhor dispersão dos mesmos na suspensão de alumina. E, além do meio de dissolução, as fibras foram dispersas no ultrassom da CHTech, modelo KS-C, à uma potência de 200W, por 5 minutos, momentos antes da sua adição na alumina.

A alumina, o álcool isopropílico, o PABA e as esferas de zircônia foram inseridas no moinho e mantidos por 2h, a fim de desaglomerar a alumina. Após este período, o PVB foi adicionado e agitado por 10 minutos em moinho de bolas. A fim de evitar a redução no tamanho das fibras de carbono, apenas 2% das esferas foram mantidas no jarro e, as mesmas adicionadas à mistura, permanecendo 20 minutos no moinho vibratório.

Após a mistura dos constituintes da barbotina, o solvente foi evaporado com o uso de um soprador de ar quente (Figura 6). Em seguida, o pó resultante foi granulado manualmente e classificado em malha de aço inoxidável de #10 e #16 mesh (Figura 7).

Figura 6: Etapas de secagem. (a) Mistura de alumina e fibra no início da secagem. (b) Conforme o solvente era evaporado, a consistência da composição tornava-se cada vez mais pastosa. (c) Composição pronta para granulação.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7: Pó resultante da granulação.

Fonte: Próprio autor.

Após a etapa de desaglomeração, o pó cerâmico ligado às fibras foi depositado em uma matriz cilíndrica de aço temperado para prensagem uniaxial à 60MPa (Figura 8). Para conferir uniformidade e reduzir a porosidade intrínseca (poros abertos e fechados) da peça, esta foi envolta por um molde polimérico e prensada isostaticamente à 200MPa.

Figura 8: Etapas da prensagem uniaxial. (a) Disposição do pó no molde para prensagem. (b) Molde pronto para prensagem.

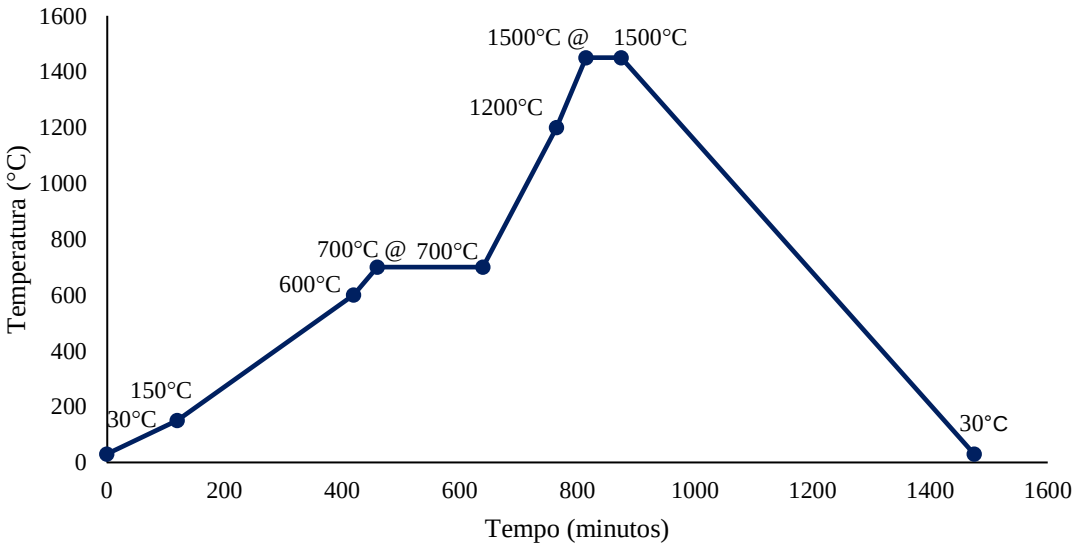
Fonte: Próprio autor.

Figura 9: Prensa isostática empregada neste trabalho.

Fonte: Prado, 2014.

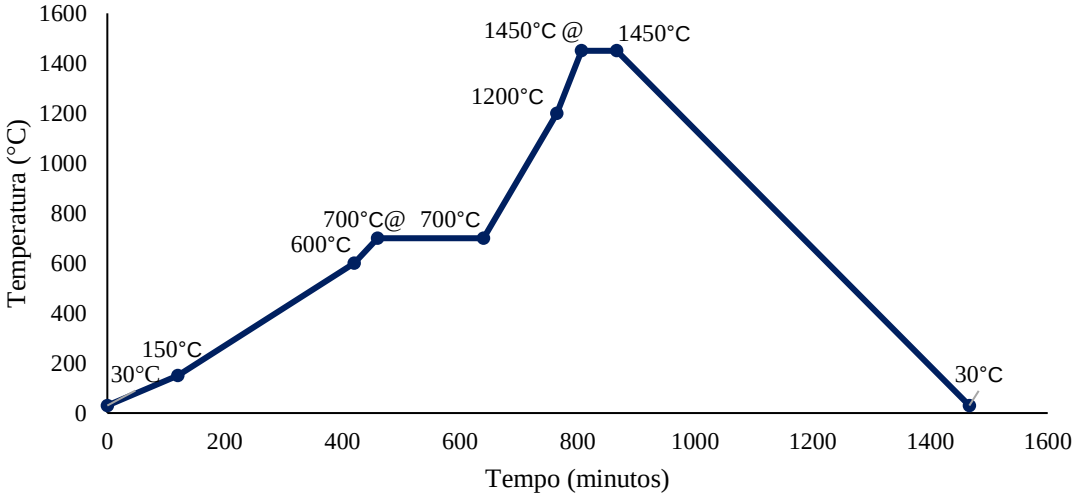
Os corpos cerâmicos, após a conformação e densificação, foram queimadas e sinterizadas para que o agente porogênico, a fibra de carbono, fosse volatilizada, resultando em poros na estrutura cerâmica. As temperaturas utilizadas foram de 1450°C e 1500°C, possibilitando o estudo da influência da temperatura no desempenho da membrana. Seu resfriamento ocorreu no forno desligado, com o intuito de evitar a formação de trincas. As rampas de sinterização abaixo exemplificam ambos os casos.

Gráfico 1: Curva de queima 1500°C



Fonte: Próprio autor.

Gráfico 2: Curva de queima 1450°C



Fonte: Próprio autor.

3.7.Caracterização do corpo cerâmico

3.7.1. Porosidade e densidade aparente

O método da imersão foi empregado na obtenção dos valores de porosidade e densidade aparente das amostras. Este experimento é baseado no Princípio de Arquimedes e, como fluido, foi utilizada a água destilada, segundo a norma ASTM C373-88 (2008).

A massa seca (M_s) das pastilhas foi medida em uma balança analítica com dupla escala Shimadzu, modelo AUW220D. As pastilhas foram mantidas imersas em água destilada por 24h e, sua massa imersa (Mi) e úmida (M_u), medidas também no mesmo equipamento, como ilustra a Figura 10.

Figura 10: Balança analítica empregada no experimento.

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados obtidos, foram calculados a densidade aparente (D_{ap}), porosidade aparente (P_a), porosidade total (P_t) e porosidade fechada (P_f) da membrana cerâmica com as equações a seguir.

$$D_{ap} = \frac{M_s}{M_u - M_s}$$

$$P_a = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i}.100$$

$$P_t = 100 - P_a$$

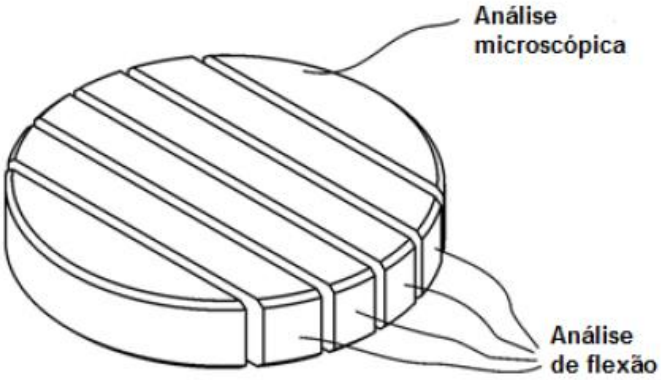
$$P_f = P_t - P_a$$

3.7.2. Resistência à flexão

A pastilha foi seccionada longitudinalmente em barras, de modo que as bordas não influenciem no ensaio e o acabamento superficial será realizado com lixa. A Figura 11 apresenta o planejamento do corte das membranas para a obtenção dos corpos-de-prova para ensaio de flexão e amostras para análise microscópica.

A caracterização mecânica quanto à solicitação de flexão procedeu segundo a norma ASTM C1161-02c (2008), com um ensaio de 3 pontos e em uma máquina servohidráulica MTS. A velocidade de avanço foi de 0,2mm/min, a célula de carga utilizada, de 1500kg e o span, de 20mm.

Figura 11: Planejamento de corte das membranas para obtenção de barras para ensaio de flexão e amostras para análise microscópica.

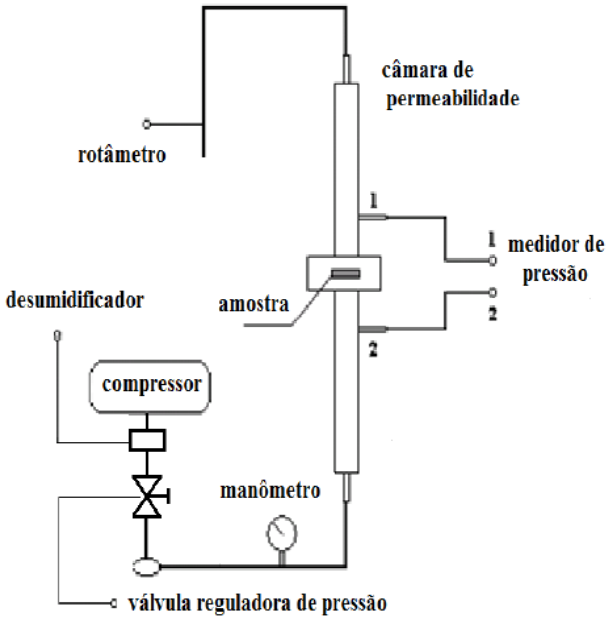


Fonte: PRADO, 2014.

3.7.3. Permeação de ar

A permeação de ar foi avaliada por meio de um equipamento experimental baseado nos conceitos de Darcy e Forchheimer, de acordo com Müller et al (2008), que determina a redução da pressão durante a passagem do fluido. O equipamento consistiu de uma câmara cilíndrica com fluxo perpendicular à amostra que se encontra em na região central da câmara. O fluido foi conduzido até a amostra, mantendo o escoamento estável e reduzindo a turbulência durante as medidas. A Figura 12 representa o desenho esquemático deste equipamento.

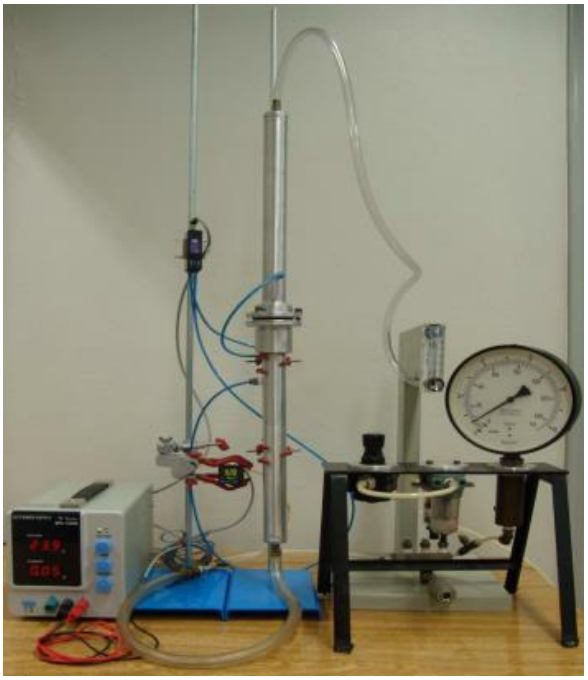
Figura 12: Representação do equipamento experimental para medidas de permeabilidade



Fonte: VASQUES, 2001.

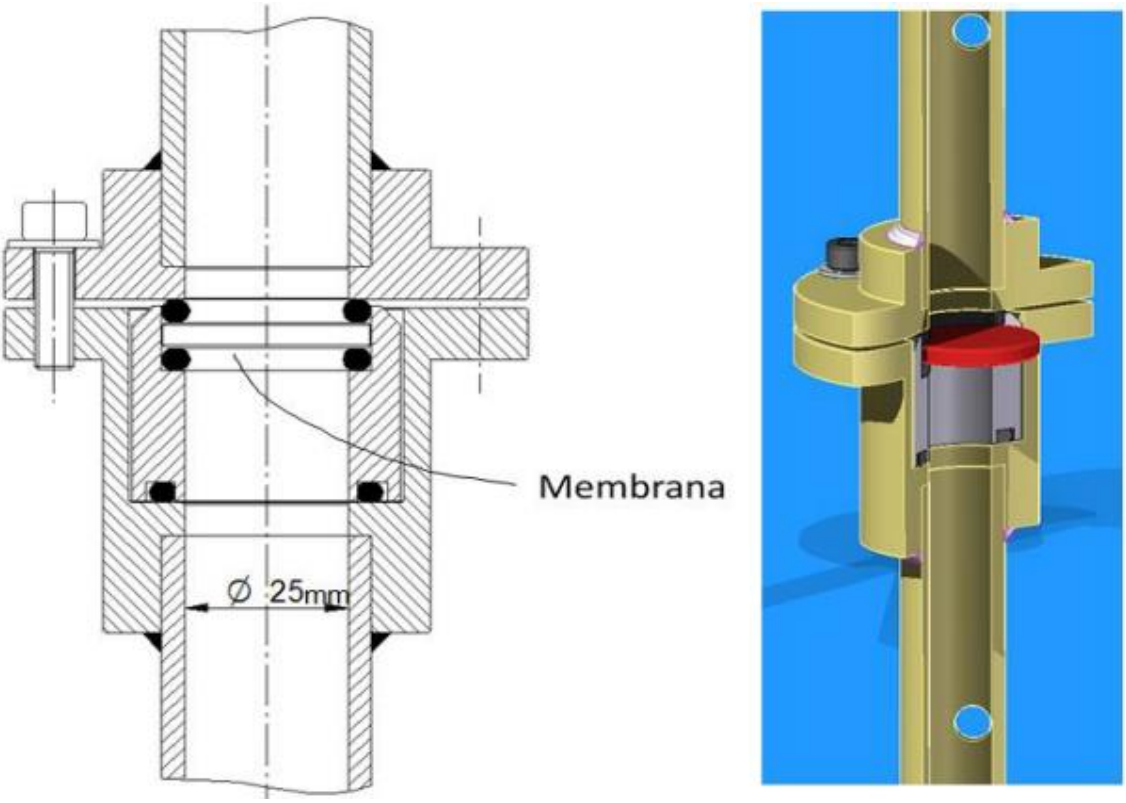
A Figura 13 mostra o banco de permeabilidade empregado neste trabalho, e a Figura 14, a câmara cilíndrica em detalhe.

Figura 13: Banco de permeabilidade



Fonte: PRADO, 2014.

Figura 14: Câmara cilíndrica em detalhe.



Fonte: PRADO, 2014.

O parâmetro de entrada para a avaliação da permeabilidade ao ar das membranas cerâmicas foi a vazão do fluído. Com o auxílio de sensores de pressão de entrada e diferencial (FESTO Brasil Ltda, com resolução 0,01Kgf/cm²), foi possível determinar a permeabilidade Darcyana (k_1) (m²) a partir dos valores de pressão de entrada e da variação de pressão.

$$k_1 = \frac{2.\mu.v.P_o.L}{P_o^2 - P_i^2}$$

3.7.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A macro e microestrutura dos poros do filtro cerâmico foram analisados por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV). A preparação das amostras consiste na impregnação de resina epóxi na membrana, com o intuito de aumentar a estabilidade mecânica durante o polimento. Em seguida, serão lixadas, polidas, tratadas termicamente para remoção

da resina e revelação dos contornos de grão e, por fim, recobertas com uma camada nanométrica de ouro.

3.7.5. Microtomografia computadorizada de raio-X (Micro CT)

A análise da formação de canais bem como sua disposição ao longo da estrutura cerâmica, foram realizadas com o emprego de um equipamento de microtomografia computadorizada de raio-x (Micro CT). O método consiste na reconstrução de um objeto em 3D a partir de imagens 2D obtidas por raio-X. Esta ferramenta é importante visto que a mesma preserva a complexidade morfológica do meio, tais como tortuosidades e caminhos aleatórios. Além disso, permite o controle computacional das condições de superfície, o que faz o uso da computação uma importante ferramenta de análise dos sistemas mais complexos.

3.7.6. Estatística

3.7.6.1.Método Taguchi

A fim de atender os parâmetros ideais de projeto, o método estatístico Taguchi foi aplicado, de maneira a minimizar as influências que por ventura, pudessem reduzir a qualidade do produto final. Tal abordagem enfatiza a redução da variabilidade como forma de reduzir a perda da qualidade. Além disso, Taguchi indica o cálculo razão sinal/ruído (S/R) para cada combinação de parâmetros de projeto. Dessa forma, é possível identificar os níveis dos fatores de controle com menor variabilidade, ou seja, com menor perda da qualidade.

3.7.6.2.Composições das membranas e temperaturas de queima

A membrana analisada neste teste foi manufaturada através da decomposição do agente porogênico, a fibra de carbono, durante a queima dos filtros. A Tabela 1 apresenta as composições de cada membrana deste trabalho e suas respectivas temperaturas de queima.

Tabela 1: Composição de cada membrana e sua temperatura de queima

	Volume de FC(%)	Comprimento da FC(mm)	Temperatura de queima(°C)
0	1,5	2	1450
1	2	1	1450
2	2	1	1500
3	2	2	1450
4	2	2	1500
5	3	1	1450
6	3	1	1500
7	3	2	1450
8	3	2	1500

Fonte: Próprio autor

3.7.6.3.Planejamento experimental

De acordo com cada propriedade analisada pela técnica, será utilizada a razão S/R para a condição “quanto maior, melhor” ou “quanto menor, melhor”. A Tabela 2 dispõe a forma na qual cada propriedade foi tratada.

Tabela 2: Razão S/R para cada condição específica de característica

Propriedade de interesse	Razão S/R para a condição
Permeabilidade	Quanto maior, melhor
Resistência mecânica	Quanto maior, melhor
Porosidade	Quanto menor, melhor
Densidade	Quanto menor, melhor
Retração linear da espessura	Quanto menor, melhor
Retração linear do diâmetro	Quanto menor, melhor

Fonte: Próprio autor.

Para fins de planejamento experimental, Taguchi propõe a construção de arranjos ortogonais, em que são dispostos os fatores de controle e os de ruído. O presente estudo utilizará um arranjo ortogonal L8, tal como apresentado abaixo.

Tabela 3: Arranjo ortogonal L8

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Fonte: Taguchi *et. al.* 2004

3.7.6.4.Análise de Variância (ANOVA)

Uma análise estatística de variância (ANOVA) foi empregada para identificar os parâmetros de processo que são estatisticamente significantes. A combinação do método S/R e ANOVA prediz com um nível relevante de precisão qual combinação de parâmetros resulta em um melhor compromisso entre maior permeabilidade, menor porosidade, melhores propriedades fluidodinâmicas, mecânicas e homogeneidade morfológica.

4. RESULTADOS

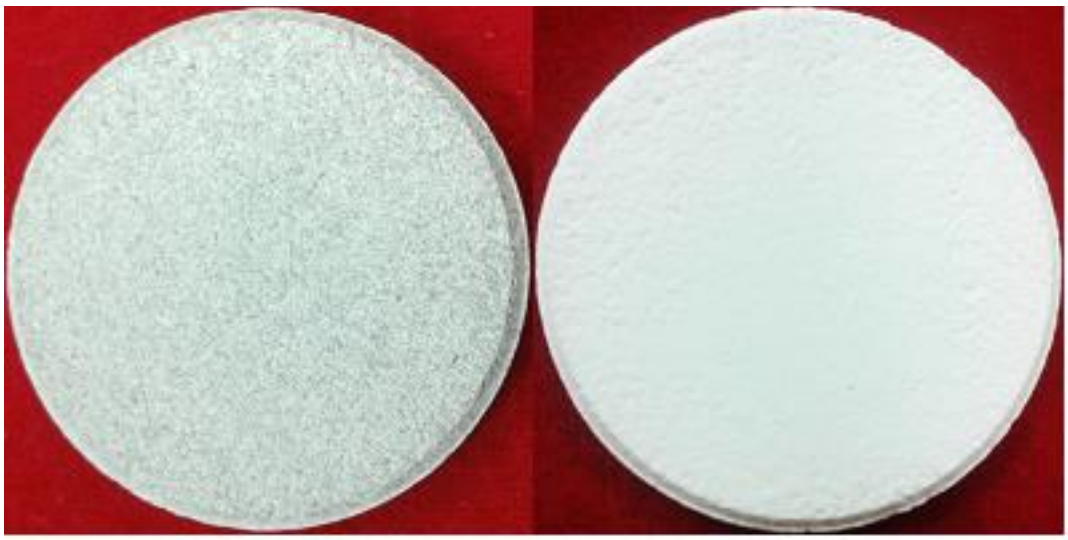
4.1.Manufatura dos filtros cerâmicos.

Todas as membranas das composições projetadas foram fabricadas e queimadas à 1450°C e 1500°C, como ilustrado nas figuras abaixo.

Figura 15: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 1,5% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 0).

Fonte: Próprio autor.

Figura 16: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 1).

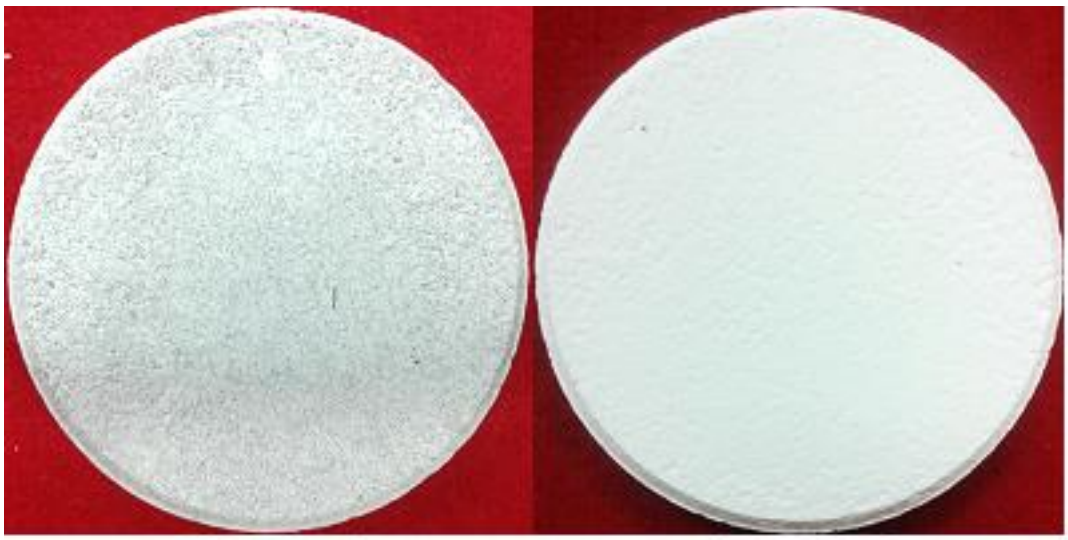


Fonte: Próprio autor.

Figura 17: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 2).

Fonte: Próprio autor.

Figura 18: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 3).



Fonte: Próprio autor.

Figura 19: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 2% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 4).

Fonte: Próprio autor.

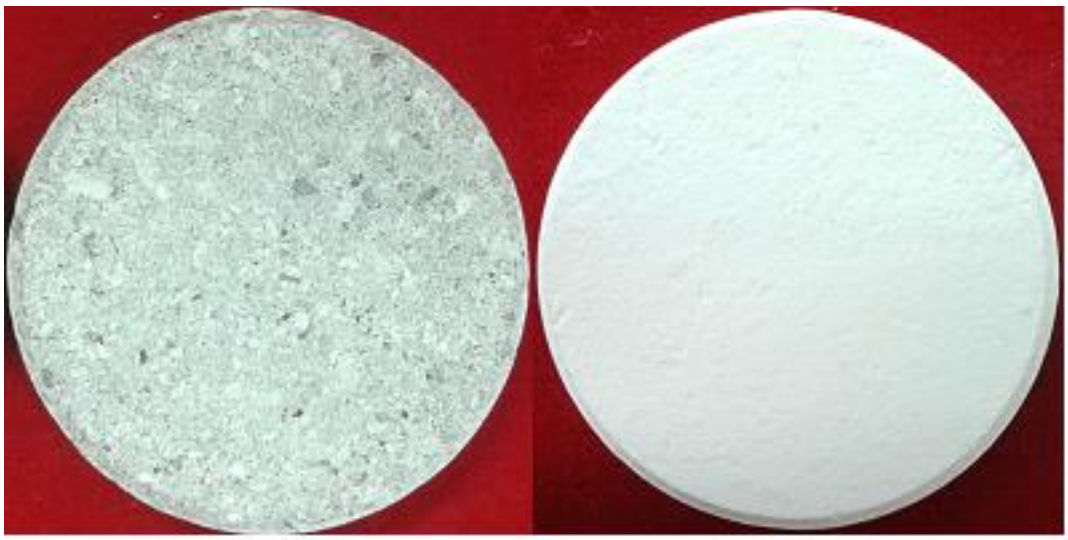
Figura 20: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 5).

Fonte: Próprio autor.

Figura 21: Composição com fibra de carbono de 1mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 6).

Fonte: Próprio autor.

Figura 22: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1450°C (amostra 7).



Fonte: Próprio autor.

Figura 23: Composição com fibra de carbono de 2mm de comprimento, 3% de volume de fibras e sinterizada à 1500°C (amostra 8).

Fonte: Próprio autor.

É visualmente notável a boa estabilidade geométrica das amostras, apesar da quantia de fibras e do seu comprimento.

As Tabela 4 e Tabela 5 apresentam a variação dimensional média das amostras após a conformação e após a queima.

Tabela 4: Dimensões iniciais e finais da espessura.

	L_i (mm)	Σ	L_f (mm)	Σ
0	4,5300	0,0100	3,9875	0,0137
1	4,3850	0,0000	3,8750	0,0200
2	4,3925	0,0125	3,8275	0,0125
3	4,5050	0,0288	4,0250	0,0222
4	4,5100	0,0150	3,9000	0,0150
5	4,3850	0,0000	3,8600	0,0150
6	4,3925	0,0075	3,8800	0,0100
7	4,5975	0,0075	4,1225	0,0075
8	4,6525	0,0125	4,0125	0,0175

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Dimensões iniciais e finais do diâmetro

	D_i (mm)	σ	D_f (mm)	σ
0	35,6650	0,0587	31,5100	0,0525
1	35,9000	0,0250	31,9100	0,0100
2	35,6800	0,0100	30,9375	0,0175
3	35,6650	0,0422	31,6150	0,0188
4	35,6200	0,0250	30,6650	0,0500
5	36,2775	0,0075	32,2125	0,0075
6	36,0400	0,0350	31,2125	0,0175
7	35,9100	0,0200	31,8550	0,0100
8	35,6200	0,0250	30,5575	0,0025

Fonte: Próprio autor.

As amostras apresentaram diferentes valores dimensionais em função da quantidade de fibras de carbono e do seu comprimento. É possível notar que os valores iniciais das amostras com fibra de carbono de 1mm e mesma porcentagem de fibra são similares entre si (amostras 1 e 2, 5 e 6), bem como aquelas compostas por agente porogênico de 2mm de comprimento (amostras 3 e 4, 7 e 8).

Da mesma maneira, os resultados finais da espessura das pastilhas exibiram o mesmo padrão. As amostras 1 e 2, 5 e 6 apresentaram dados finais parecidos, assim como as amostras 3 e 4, 7 e 8. Porém, os resultados finais do diâmetro não apresentam o mesmo comportamento.

É possível comparar os dados da amostra 0 com aqueles provenientes das amostras 3, 4, 7 e 8, uma vez que todas foram manufaturadas com o mesmo comprimento de fibra de carbono. Tendo em vista que a amostra 0 possuía a menor quantia de fibras, é esperado que suas dimensões, tanto iniciais como finais fossem, em geral, menores se comparado com as

demais amostras fabricadas com fibras de 2mm de comprimento. Isto é resultado tanto do maior grau de compactação como de retração linear apresentado pela alumina.

Logo, os resultados provenientes desta primeira caracterização estrutural são consistentes entre si e apresentam membranas com boa integridade.

4.2.Retração linear

A retração linear observada em cada membrana está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Retração linear da membrana cerâmica

Amostra	RL_{QE} (%)	Σ	RL_{QD} (%)	σ
0	12,0597	0,3041	11,6066	0,0419
1	11,6306	0,4561	11,1142	0,0340
2	12,8613	0,5326	13,2917	0,0733
3	10,4561	1,0308	11,2964	0,0553
4	13,5256	0,0450	13,9106	0,2008
5	11,9726	0,3421	10,2715	0,0834
6	11,6677	0,0768	13,3947	0,1327
7	10,3312	0,3094	11,2921	0,0216
8	13,5686	0,6097	14,2125	0,0532

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados laboratoriais obtidos, é possível verificar que a amostra 8 teve maior tanto na retração linear na espessura e no diâmetro, enquanto que a amostra 7 apresentou a retração linear menor na espessura, e a amostra 5, no diâmetro.

A geometria e a quantidade de agente porogênico são os fatores responsáveis por estes resultados. É conhecido que a matriz apresenta maior retração do que a fibra de carbono e sua área oca após sua decomposição. Além disso, a temperatura de sinterização exerce majoritária influência nesta característica, em que, quanto maior a temperatura, maior a retração exibida pela peça.

Logo, nota-se que a composição com maior quantidade de matriz e temperatura de queima apresentou maior retração e, aquelas com menor quantidade de matriz e temperatura de queima, as menores retrações.

Os valores intermediários são resultado da combinação entre quantidade de agente porogênico, seu comprimento e temperatura de sinterização. As amostras 2, 4, 6 e 8, por terem sido queimadas à 1500°C, exibem valores superiores de retração linear da espessura bem como

do diâmetro. Dentre estas amostras, os maiores valores de retração foram observados na composição de maior porcentagem de fibra de maior comprimento. Já os menores valores da característica foram constatados nas amostras com fibra de carbono de 1mm de comprimento.

Em contrapartida, as amostras 1, 3, 5 e 7, apresentaram valores inferiores de retração linear tanto da espessura como do diâmetro, em função da menor temperatura de sinterização, 1450°C. Os maiores valores de retração obtidos deste grupo de amostras foram encontrados nas amostras com menor porcentagem de fibra de carbono. E, os menores valores desta propriedade foram obtidos a partir das amostras com maior porcentagem de agente porogênico.

A amostra 0, apesar de apresentar alto valor de retração linear e ter sido sinterizada à 1450°C, era constituída por uma maior quantia de matriz. Por isso, neste caso foi observado valores superiores de retração, apesar a temperatura de sinterização ter sido menor.

Portanto, as membranas analisadas exibiram retração controlada, com valores consistentes entre si e de acordo com a literatura.

4.3.Porosidade e densidade

Em função dos parâmetros deste projeto, foram obtidas membranas com tamanho de poros específica e número de interconexões variados, para aplicação em processos de microfiltração. De acordo com a quantidade de fibra e do seu comprimento, a probabilidade de encontro das mesmas, a fim de formar uma conexão entre dois ou mais canais, era diferente de uma composição para outra. Então, sua porosidade e densidade diferem em função da existência ou não de uma abertura do poro e sua conexão com a superfície externa. Os dados experimentais estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Dados experimentais de porosidade e densidade

Amostra	P_t (%)	σ	P_a (%)	Σ	P_f (%)	σ	D_a(g/cm^3)	σ
0	26,9257	0,4908	26,1077	0,4745	0,8294	0,0440	2,9157	0,0196
1	27,1148	0,1472	26,3923	0,2018	0,7225	0,0546	2,9081	0,0059
2	21,7692	0,0363	20,0644	0,0129	1,7048	0,0234	3,1214	0,0014
3	28,4266	0,6247	27,6808	0,5740	0,7265	0,0520	2,8558	0,0249
4	20,4846	0,2114	18,6462	0,1269	1,8384	0,0845	3,1727	0,0084
5	30,2607	0,1905	29,4422	0,1853	0,8184	0,0052	2,7826	0,0076
6	25,3419	0,6382	23,6384	0,6893	1,7034	0,0510	2,9789	0,0255
7	32,7812	0,6478	32,1889	0,8403	0,5924	0,1925	2,6820	0,0258
8	24,6811	0,3597	23,0070	0,3562	1,6740	0,0035	3,0052	0,0143

Fonte: Próprio autor.

4.4.Permeabilidade

A caracterização fluidodinâmica das membranas consistiu na avaliação da permeabilidade deste material ao ar. O banco de permeabilidade desenvolvido em laboratório (Figura 13) forneceu os dados de queda de pressão, $\Delta P/L$, através de um filtro cerâmico de espessura L, e a vazão volumétrica pela área da seção transversal, perpendicular ao escoamento do ar. A permeabilidade ao ar foi obtida com o emprego do modelo de Darcy para o cálculo de k_1.

$$\frac{\left(P_i^2 - P_o^2\right)}{2P_oL} = \frac{\mu}{k_1}v$$

A Tabela 8 apresenta os resultados da permeabilidade obtida com o uso da equação acima, em função da vazão volumétrica ao escoamento do ar.

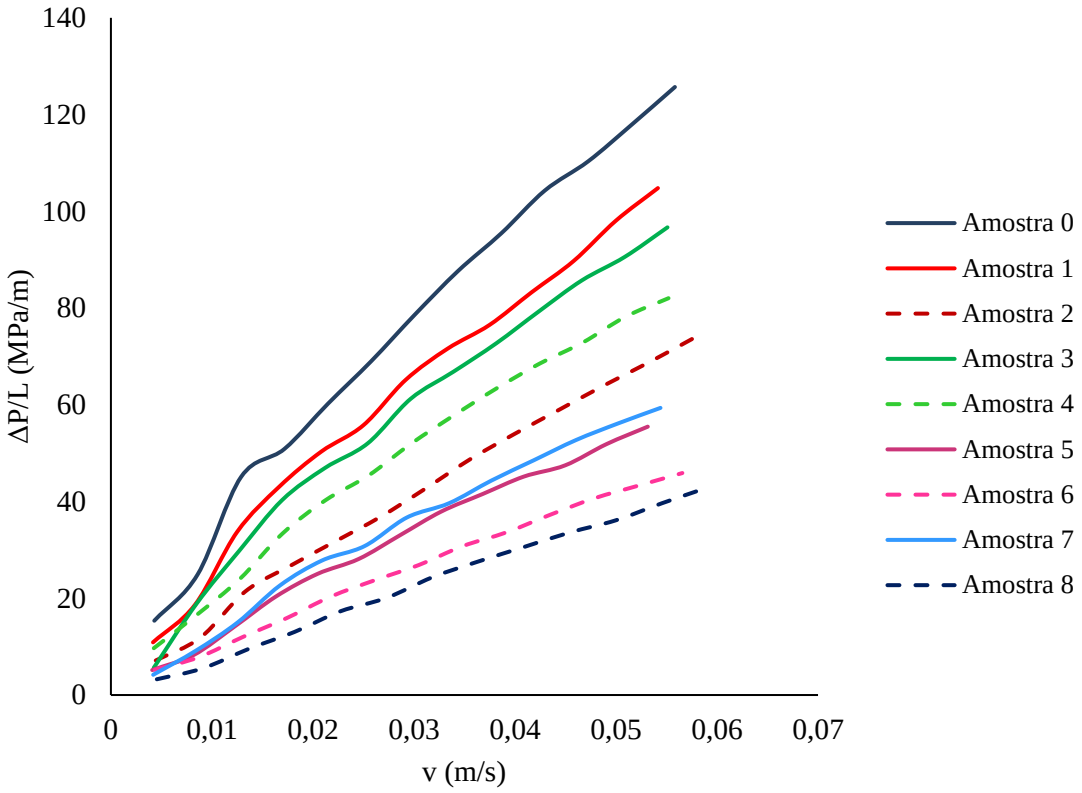
Tabela 8: Permeabilidade Darcyana das membranas

	k_1 ($10^{-16}m^2$)								
Vazão (l/min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0,2	9,5486	19,3011	38,8359	62,1879	25,7985	81,9306	67,8655	94,0674	122,406
0,4	6,8148	14,8413	35,7981	13,0725	20,3519	84,5566	64,7807	50,7406	135,62
0,6	3,2856	6,59298	18,7602	9,3782	14,1584	55,8112	560167	31,7764	84,1251
0,8	3,4648	5,50739	14,8054	5,4331	8,9917	29,6543	416122	20,0287	60,0028
1,0	3,1209	5,09767	13,3679	0	7,85608	13,9661	33,3218	15,1670	40,5205
1,2	2,8669	5,01353	13,6829	4,9678	7,49637	18,1639	19,9365	13,0733	41,4394
1,4	2,5929	3,73928	10,6811	0	5,81418	15,6311	24,835	10,8881	33,8744
1,6	2,0037	2,9782	9,44034	4,0657	6,24408	11,9074	21,9596	10,7172	30,6161
1,8	1,9048	3,50431	7,52649	3,87917	5,86825	12,9648	20,8596	9,7170	28,3548
2,0	1,4288	2,7657	7,03172	3,0454	4,8419	10,6307	34,9693	9,0626	20,3342
2,2	1,7492	2,62425	5,53898	2,8767	3,96304	10,6111	20,0318	8,4866	25,3241
2,4	1,3447	2,40434	7,24166	2,8156	4,48463	11,2703	19,4081	9,46766	20,494
2,6	0,9658	2,28402	5,90038	0	4,424	12,1415	18,798	7,9556	21,564

Fonte: Próprio autor.

A relação gráfica entre $\Delta P/L$ e v está representada no Gráfico 3.

Gráfico 3: Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade.



Fonte: Próprio autor.

A queda de pressão indica qual a dificuldade de o ar fluir através da membrana. Quanto maior a queda de pressão, maior tal dificuldade. Logo, maior será a velocidade necessária para que seja atingida a permeabilidade requisitada.

Como pode ser observado no gráfico, a amostra 0 exibiu valores maiores de queda de pressão, enquanto que a amostra 8, os menores. Dessa forma, a primeira apresentou menor permeabilidade e a segunda, a maior, tal como mostra a Tabela 8.

Tais amostras apresentam dois parâmetros diferentes deste projeto, visto que a amostra 0 era constituída por 1,5% de fibras de 2mm de comprimento e foi sinterizada à 1450°C e a amostra 8, por 3% de fibras de 2mm de comprimento e foi sinterizada à 1500°C.

A porosidade exibida por elas também representa os valores divergentes, como pode ser verificado na Tabela 7. De acordo com Salvini et al (2002), a porosidade aparente do meio altera o contato entre o fluido e o sólido, de modo que quando há uma redução da mesma, o contato entre eles é maior. Isto resulta no aumento do atrito e, consequentemente, em uma maior queda de pressão. Ainda, quanto menor a quantia de poros fechados, maior a contribuição da porosidade na permeabilidade do material. Observando as Tabela 7 e Tabela 8, a amostra 0

exibiu valores de porosidade aparente e poros fechados inferiores àqueles resultantes da análise fluidodinâmica da amostra 8. E, comparativamente pelo Gráfico 3, o desempenho da permeabilidade da amostra 8 foi superior ao da amostra 0, logo ambos os resultados estão condizentes.

As demais amostras apresentaram valores intermediários de permeabilidade, decorrentes de sua constituição e temperatura de queima. A amostra 1 era composta de 2% de fibra de carbono, de 1mm de comprimento, e a amostra 3, por 2% de fibra de carbono, de 2mm de comprimento, ambas sinterizadas à 1450°C. Nota-se, do Gráfico 3, que, com o aumento do comprimento da fibra, houve um aumento da permeabilidade. Possivelmente, fibras mais longas proporcionaram maior contato entre si, resultando e um número maior de interconexões, logo, na elevação dos valores nominais de permeabilidade.

Similarmente, a porosidade aparente da composição 1 foi menor àquela encontrada na amostra 3, o que eleva o atrito entre o ar e o poro e reduz a permeabilidade desta amostra. Em contrapartida, a quantia de poros fechados da amostra 3 foi ligeiramente superior à amostra 1, de modo que tais valores de canais não-permeáveis não seja um dos fatores majoritários na permeabilidade de membranas com 2% de agente porogênico fibrosos.

A análise das amostras 2 e 4 revelaram uma permeabilidade superior na amostra 2. Ambas foram manufaturadas com 2% de fibras de carbono e queimadas à 1500°C, sendo que este componente da amostra 2 apresentava 1mm de comprimento, enquanto que a amostra 4 era constituída por fibras de 2mm de comprimento. A dispersão das fibras na amostra 2 pode ter sido superior à amostra 4, em função do tamanho da fibra. Logo, mais interconexões podem ter sido formadas, elevando a taxa de permeação ao ar desta composição.

De modo análogo, a porosidade aparente da composição 2 foi superior à composição 4, reduzindo a taxa de atrito entre o fluido e os canais e elevando a permeabilidade desta amostra. Por outro lado, a porcentagem de poros fechados encontrada nesta composição foi inferior à composição 4, fator que possivelmente contribuiu para o aumento da permeabilidade da amostra 2.

Os estudos fluidodinâmicos das amostras 5 e 7, respectivamente compostas por 3% de fibras de carbono de 1mm de comprimento e 3% de fibras de carbono de 2mm de comprimento e sinterizadas à 1450°C, revelam um resultado inverso ao observado nas amostras 3 e 5. Também do Gráfico 3, verifica-se que o comportamento da amostra 5 quanto sua permeabilidade foi superior ao da amostra 7. Em função da maior quantidade de fibras, provavelmente as fibras de menor comprimento originaram uma maior dispersão do agente

porogênico na membrana. Consequentemente, um maior número de interconexões foi gerado, elevando a permeabilidade da composição 5

Tanto sua porosidade aparente como a quantia de poros fechados foram maiores aos valores encontrados na amostra 7, apesar da sua permeabilidade superior. Isto possivelmente procede da baixa influência que tais fatores têm sobre a permeabilidade final, perante à uma fração de 3% de agente porogênico.

Por fim, as amostras 6 e 8 eram ambas compostas por 3% de fibras e sinterizadas à 1500°C, porém, de comprimento 1mm e 2mm respectivamente. Do Gráfico 3, nota-se que a amostra 8 possui maior permeabilidade. Tal resultado contradiz o observado entre as amostras 5 e 7, uma vez que todas foram manufaturadas com 3% de agente porogênico e a maior permeabilidade foi obtida com a composição de maior comprimento de fibra. Devido à maior temperatura de queima, possivelmente, os canais decorrentes das fibras de maior comprimento apresentaram menos resíduos de carbono. Assim, apesar da maior dispersão possivelmente obtida na amostra 6, a temperatura de sinterização promoveu a geração de canais mais permeáveis na amostra 8 em virtude do maior comprimento de fibra.

Ademais, os resultados advindos do estudo da porosidade e densidade das amostras 6 e 8 não revelaram diferença significativa entre os valores de porosidade aparente e poros fechados. Logo, tais fatores podem não ter contribuído na permeabilidade final das composições.

De acordo com o estudo desenvolvido por Prado (2014), a permeabilidade resultante de uma membrana manufaturada com 2% de fibra de carbono de 1mm de comprimento foi de superior àquela por uma membrana de composição idêntica. Tal fato, possivelmente, deve-se às diferenças entre ambos os processos de manufatura.

São observadas também porosidades diferentes entre ambos os trabalhos. A partir da análise realizada por Prado (2014), foram encontradas menor porcentagem de porosidade aparente e maior porcentagem de poros fechados se comparados com o presente trabalho.

4.5.Resistência mecânica

As propriedades mecânicas das amostras manufaturadas foram avaliadas quanto à solicitação flexural. O ensaio foi conduzido segundo a norma ASTM C1161-02c (2008). A

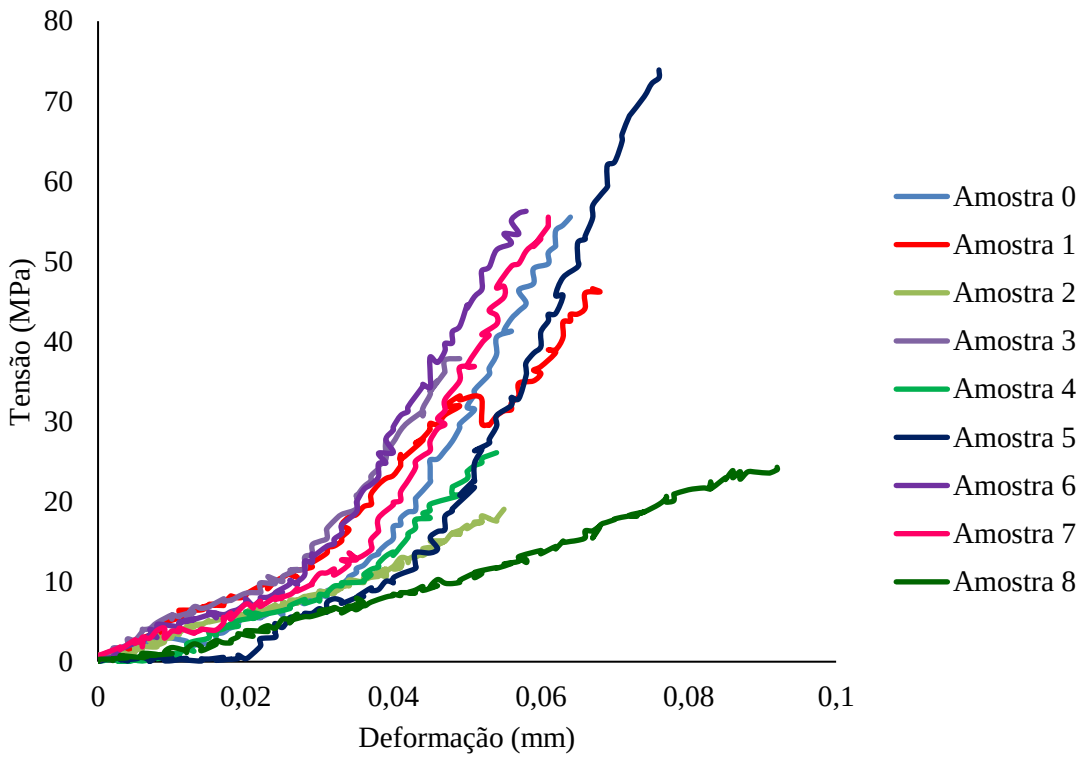
Figura 24 apresenta uma membrana já preparada para o ensaio.

Figura 24: Amostra seccionada para ensaio mecânico de flexão.

Fonte: Próprio autor.

O desempenho mecânico das amostras por flexão à 3 pontos está expressa pelo Gráfico 4. No início, a tensão aumenta com a deformação linearmente, sofre uma inflexão perto de 0,03mm e aumenta linearmente até fratura catastrófica. As amostras com maior resistência mecânica foram àquelas com menor quantia de fibras de carbono e correspondentes às maiores temperaturas de queima. Foi possível obter a máxima tensão que cada amostra resistiu (UTS), como apresentado na Tabela 9.

Gráfico 4: Resultado do ensaio mecânico.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Valores de resistência mecânica dos corpos-de-prova.

Corpo-de-prova	UTS (MPa)
0	55,5294
1	46,5944
2	19,0414
3	37,8550
4	26,1074
5	73,9095
6	56,2655
7	55,5301
8	27,6052
Média	42,2247

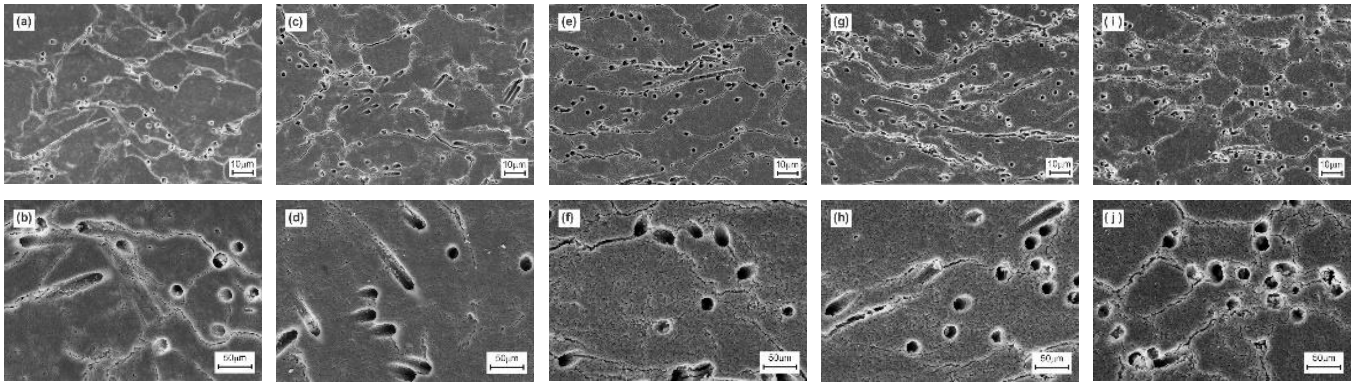
Fonte: Próprio autor.

É notável a discrepância entre os valores obtida a partir de um conjunto de corpo-de-prova avaliado sob uma propriedade. Este comportamento já era previsto e, de acordo com Zanotto (1991), explicado pela teoria do elo mais fraco de Weibull.

4.6.Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

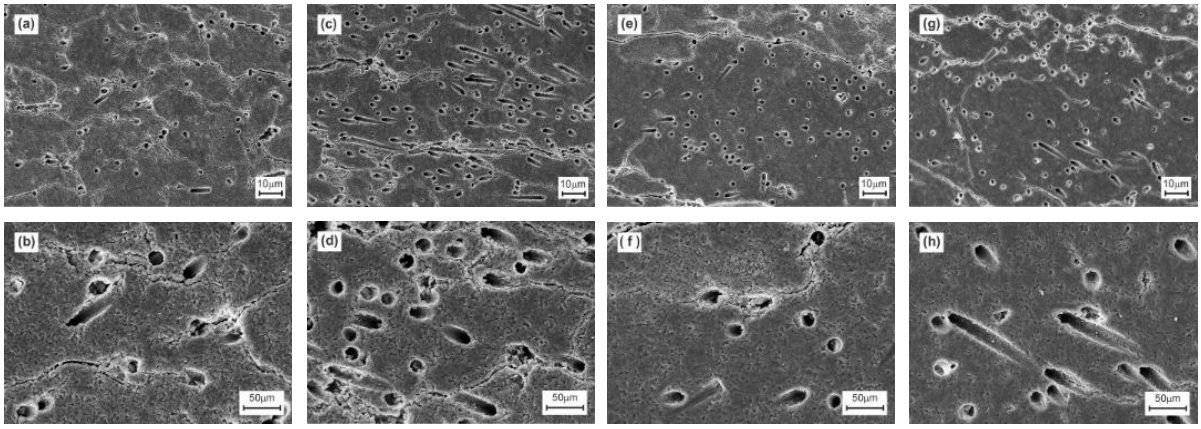
Para esta análise, foram utilizadas amostras ensaiadas mecanicamente. Estas foram embutidas em resina epóxi e, sua superfície, lixada e polida. Em seguida, a resina foi removida e as peças, submetidas à tratamento térmico, segundo as curvas abaixo, a fim de revelar o contorno de grão. Elas foram então fixadas ao suporte e recobertas por uma camada de ouro. A Figura 25 e a Figura 26 mostram as micrografias dos cortes transversais das membranas manufaturadas no presente trabalho.

Figura 25: Imagens das amostras queimadas à 1450°C, magnificações 1000x e 3000x (MEV); a) e b) 1,5% v/v de fibras à 2mm de comprimento (amostra 0); c) e d) 2% v/v de fibras à 2mm (amostra 1); e) e f) 3% v/v de fibras à 2mm (amostra 2); g) e h) 2% v/v de fibras à 1mm (amostra 3); i) e j) 3% em v/v de fibras à 1mm (amostra 4).



Fonte: Próprio autor.

Figura 26: Imagens das amostras queimadas à 1500°C, magnificações 1000x e 3000x (MEV); a) e b) 2% v/v de fibras à 1mm de comprimento (amostra 5); c) e d) 3% v/v de fibras à 1mm (amostra 6); e) e f) 2% v/v de fibras à 2mm (amostra 7); g) e h) 3% v/v de fibras à 2mm (amostra 8).



Fonte: Próprio autor.

De maneira geral se observou a presença de trincas na matriz para todas as composições, o que, não é desejável. Isto provavelmente foi resultado da degradação lenta das fibras. Em todas as imagens, é possível notar uma boa dispersão dos poros na matriz, em consequência da homogeneidade da mistura de alumina com a fibra de carbono. Ressalta-se ainda que, não se verificou uma orientação preferencial, visto a presença de poros com diferentes inclinações e a estabilidade dimensional e geométrica dos poros.

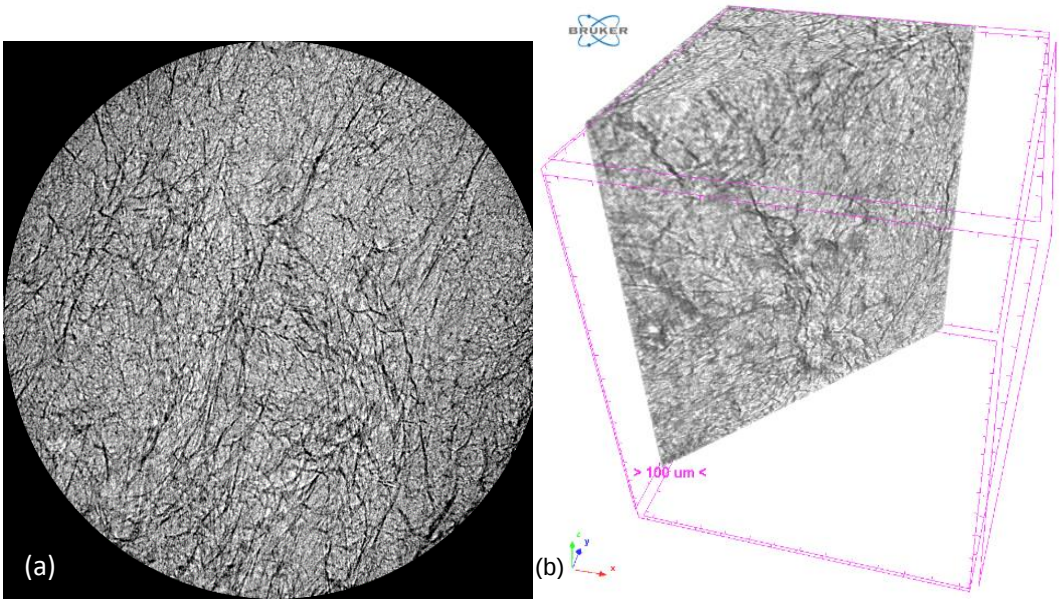
A Figura 25a até Figura 25f apresenta quantias crescentes de concentração de fibras (1,5% v/v, 2% v/v e 3%v/v), à um mesmo comprimento de fibra (2mm). É observada uma concentração de poros crescente, o que resultou, de modo geral em redução da densidade aparente, aumento da porosidade e permeação ao ar. Em função do aumento da concentração de trincas aliada do aumento da porosidade, observa-se uma redução da resistência mecânica. A partir da Figura 25g, a quantia de fibras é crescente, porém, com fibras de 1mm de comprimento. Assim como nas amostras anteriormente apresentadas, nota-se o aumento da concentração de poros, levando à valores decrescentes de densidade e crescentes de porosidade e permeabilidade. Considerando o volume crescente tanto de trincas como de poros, é observado um decréscimo nos valores de resistência mecânica.

Nas Figura 26a até Figura 26d, a concentração de fibras aumentou de 2%v/v para 3%v/v, com um mesmo comprimento de fibras (1mm). Da mesma maneira, houve um aumento na quantia de poros, o que resultou em uma redução da densidade e um aumento da porosidade e permeabilidade. Com o aumento da concentração de trincas, poros, observou-se uma redução da resistência mecânica, como observado nas amostras anteriores. Considerando da Figura 26e até Figura 26h, houve um acréscimo da concentração de fibras, de 2% v/v para 3%v/v, com a manutenção do comprimento. A partir de suas análises, é notável o aumento da concentração de poros, o que viabilizou o aumento tanto da porosidade como da permeabilidade e a redução da densidade. Também foi observado que, com o aumento da quantia de fibras, elevou-se a quantia de trincas, bem como reduziu-se os valores de resistência mecânica.

4.7.Microtomografia computadorizada de raio-x (Micro CT)

Para esta análise, foram amostras do corpo cerâmico poroso foram expostas ao raio-x. Foram obtidas imagens 2D ao longo de sua estrutura e, a partir da união destas imagens, foi possível reconstituir o objeto avaliado. Esta técnica permite a avaliação e estudo do interior de peças na região de interesse. A técnica foi fundamental na validação da aleatoriedade do arranjo de fibras, conforme a Figura 27.

Figura 27: - Imagens de micro CT da amostra 8: em a) seção e em b) montagem digital



Fonte: Próprio Autor.

4.8.Experimento estatístico

Após a realização dos experimentos fluidodinâmicos, resistência mecânica, porosidade e densidade, os dados coletados foram transformados em sinal-ruído, de acordo com a característica desejada. Estes resultados estão dispostos nas Tabela 10 à Tabela 13 abaixo.

Tabela 10: Resultados experimentais de permeabilidade e razão S/N.

Amostra	k_1 ($10^{-16}m^2$)	S/N (dB)
0	2,59288	-311,72
1	3,73928	-308,54
2	10,6811	-299,43
3	53,6106	-305,41
4	11,3028	-298,94
5	97,8026	-280,19
6	34,4245	-289,26
7	10,8881	-299,26
8	33,8744	-289,4
Soma	208,074	-2370,4

Fonte: Próprio autor.

Tabela 11: Resultados experimentais de resistência mecânica e razão S/N.

Amostra	σ_f (MPa)	S/N (dB)
0	55,5294	34,89046
1	37,855	31,56247
2	73,9095	37,37401
3	46,5944	33,36667
4	55,5301	34,89057
5	26,1074	28,33527
6	56,2655	35,00484
7	19,0415	25,59402
8	27,6051	28,81979
Soma	342,9085	254,9476

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12: Resultados experimentais de porosidade total e razão S/N.

Amostra	P_t(%)	S/N (dB)
0	26,92569625	-28,6033
1	27,11480035	-28,6641
2	21,76920268	-26,7569
3	28,42665675	-29,0745
4	20,48459584	-26,2285
5	28,42665675	-29,0745
6	25,34186055	-28,0768
7	32,781211	-30,3125
8	24,68109352	-27,8473
Soma	209,0260775	-226,035

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13: Resultados experimentais de densidade aparente e razão S/N.

Amostra	D_a(%)	S/N (dB)
0	2,91566472	-9,29475
1	2,908119466	-9,27224
2	3,121408813	-9,88701
3	2,855776395	-9,11448
4	3,172664626	-10,0285
5	2,782599534	-8,88901
6	2,978859764	-9,481
7	2,682029681	-8,56927
8	3,005224369	-9,55754
Soma	23,50668265	-74,7991

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados apresentados acima, os efeitos médios de cada nível de fator na razão sinal-ruído foram calculados como o exemplo abaixo e dispostos na Tabela 14 até a Tabela 17 .

$$Volume\ de\ fibra\ (\%)_1 = \frac{-308{,}54 - 299{,}43 - 305{,}41 - 298{,}94}{4} = -303{,}08$$

$$Volume\ de\ fibra\ (\%)_2 = \frac{-280{,}19 - 289{,}26 - 299{,}26 - 289{,}40}{4} = -289{,}53$$

$$\Delta Volume\ de\ fibra\ (\%) = -303{,}08 - (-289{,}53) = -13{,}55$$

Tabela 14: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator - Permeabilidade (dB).

Nível	Volume de FC(%)	Comprimento das FC(mm)	Temperatura de sinterização (°C)
1	-303,0808023	-294,3568924	-298,3533009
2	-289,5297982	-298,253708	-294,2572996
Δ	-13,55100409	3,896815593	-4,096001289

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator – Resistência mecânica (dB).

Nível	Volume de FC(%)	Comprimento das FC(mm)	Temperatura de sinterização (°C)
1	53,47225	48,53435	32,399575
2	32,25488	37,192775	53,32755
Δ	21,21738	11,341575	-20,927975

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator - Porosidade total (dB).

Nível	Volume de FC(%)	Comprimento das FC(mm)	Temperatura de sinterização (°C)
1	-27,6810106	-28,14306608	-29,28141488
2	-28,82776837	-28,36571288	-27,22736409
Δ	1,146757769	0,222646798	-2,054050791

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17: Efeito médio da razão sinal-ruído ponderada por fator - Densidade aparente (dB).

Nível	Volume de FC(%)	Comprimento das FC(mm)	Temperatura de sinterização (°C)
1	-9,575556308	-9,382318311	-8,961253655
2	-9,12420624	-9,317444238	-9,738508894
Δ	-0,451350068	-0,064874073	0,777255239

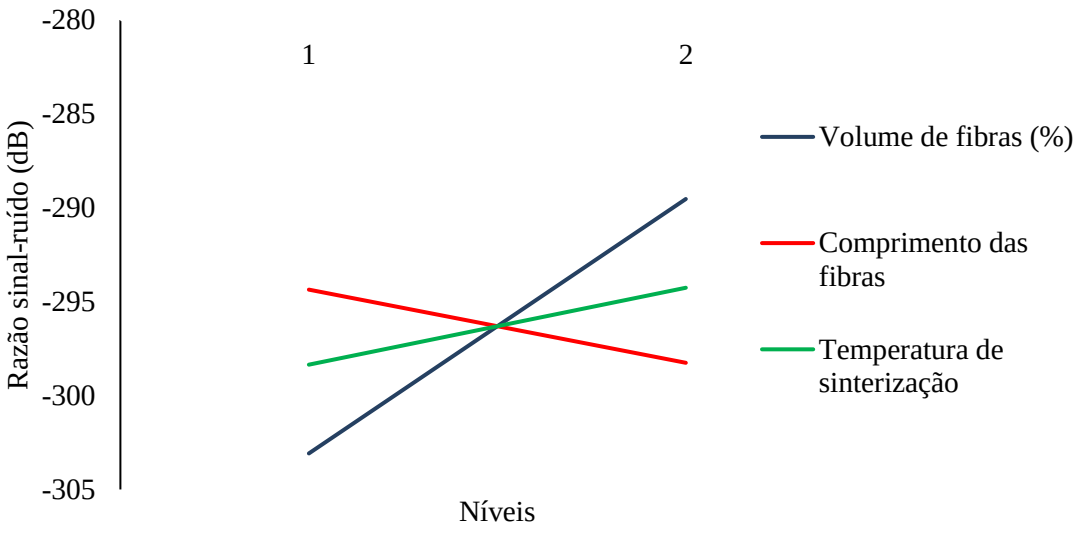
Fonte: Próprio autor.

De acordo com a revisão da literatura, a melhoria da qualidade do produto é alcançada com a máxima ou a mínima razão sinal-ruído, de acordo com a propriedade analisada.

No caso da permeabilidade, busca-se a máxima razão sinal-ruído. A Tabela 14 evidencia os níveis de cada fator que apresentam a maior razão sinal-ruído, e, portanto, é a melhor combinação de fatores. Sendo estes os fatores “Volume de fibras (%)” no nível 2 (3%), “Comprimento das fibras” no nível 1 (1mm) e “Temperatura de sinterização” também no nível 2 (1500°C).

A influência de cada fator na razão sinal-ruído é representada pelo Gráfico 5. Neste, é possível observar que os fatores “Volume de fibras (%)” bem como “Comprimento das fibras” apresentaram maior variação da razão sinal-ruído de um nível para o outro, se comparado com o fator “Temperatura de sinterização”

Gráfico 5: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Permeabilidade.



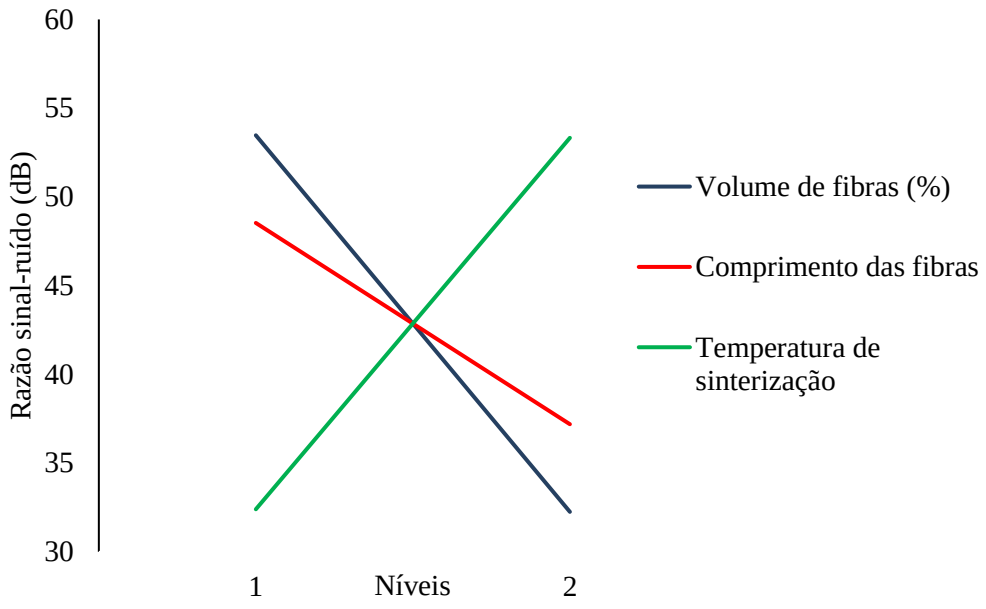
Fonte: Próprio autor.

Quanto maiores as propriedades mecânicas de uma membrana, melhor será seu desempenho em ambientes de elevado esforço mecânico. A Tabela 15 apresenta os efeitos de cada fator na resistência mecânica das amostras e desta, pode-se observar que os níveis de maior influência na resistência mecânica foram nível 1 tanto para volume de fibras (%), o que equivale à 2% de fibras, assim como para o seu comprimento (mm), que seria equivalente à 1mm. Já o nível mais expressivo da temperatura de sinterização foi o 2, sendo esta de 1500°C.

A influência de cada fator na resistência mecânica está representada no Gráfico 6. É possível observar que tanto o volume de fibras (%) como a temperatura de sinterização

exerceram majoritária influência, enquanto que o comprimento do agente porogênico não foi tão influente nesta propriedade.

Gráfico 6: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Resistência Mecânica.

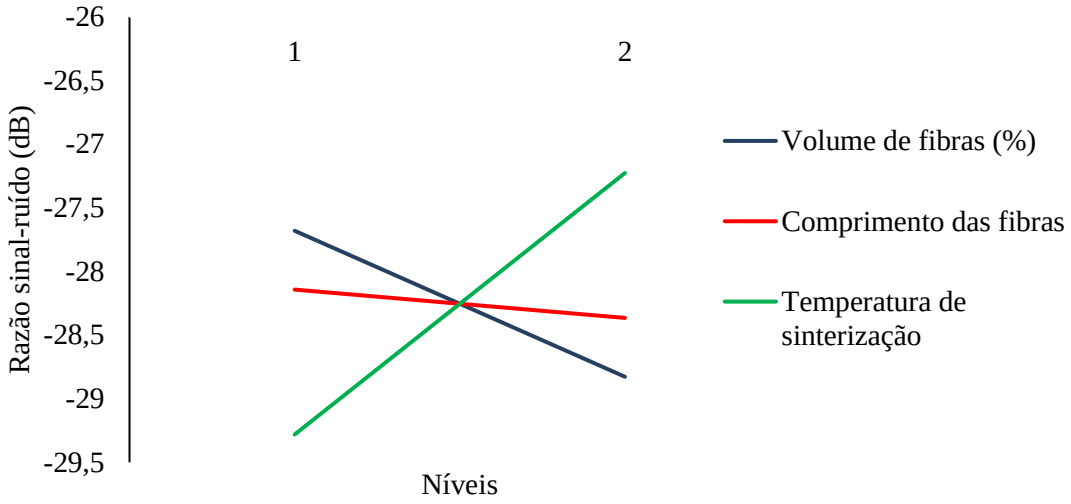


Fonte: Próprio autor.

A qualidade da membrana será maior se a porosidade total da membrana for menor. Logo, da Tabela 16, os fatores que minimizam esta relação são “Volume de fibras (%)” no nível 2 (3%), “Comprimento de fibra” no nível 2 (2mm) e “Temperatura de sinterização” no nível 1 (1450°C).

A importância de cada fator na razão sinal-ruído está ilustrada no Gráfico 7. É notável a majoritária influência da temperatura de sinterização na porosidade total final da membrana.

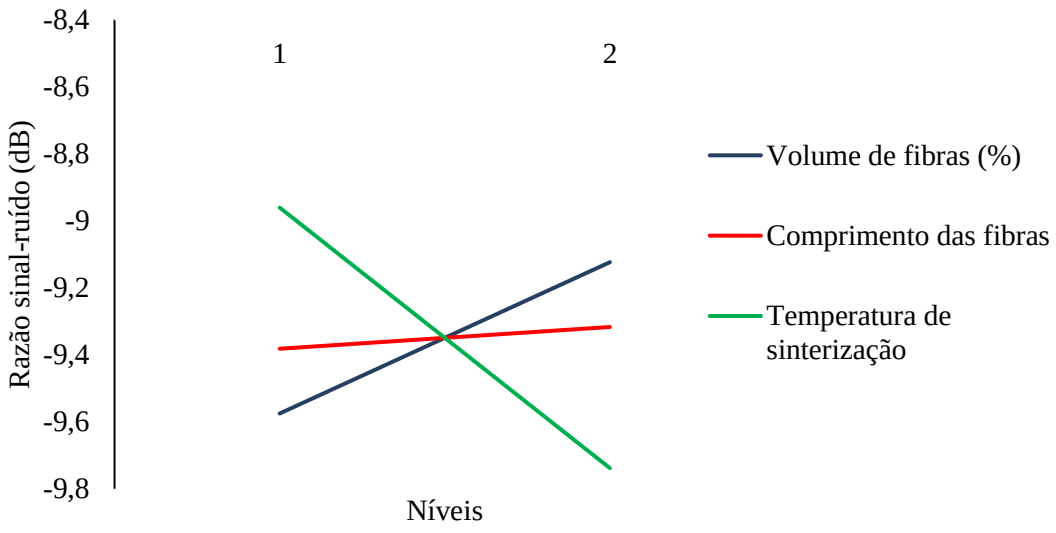
Gráfico 7: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Porosidade total.



Fonte: Próprio autor.

Por fim, a análise da densidade aparente demonstra que uma membrana terá sua qualidade elevada se o valor desta propriedade for reduzido. Assim, da Tabela 17, encontra-se os menores valores de razão sinal-ruído nos fatores “Volume de fibras (%)” no nível 1 (2%), “Comprimento das fibras” no nível 1 (1mm) e “Temperatura de sinterização” no nível 2 (1500°C). A fim de elucidar a influência de cada fator na relação sinal-ruído, o Gráfico 8 representa os valores de cada nível de cada fator. Novamente, a temperatura de sinterização demonstra elevada influência no resultado final de densidade aparente.

Gráfico 8: Influência dos níveis dos fatores na razão sinal-ruído – Densidade aparente.



Fonte: Próprio autor.

A análise de variância foi empregada com a finalidade de avaliar a significância dos dados estatísticos obtidos. Para tal, foram utilizados os valores da razão sinal-ruído de cada propriedade (Tabela 10 à Tabela 13) e estão apresentados na Tabela 18 à Tabela 21.

Tabela 18: Método ANOVA para permeabilidade.

Fonte	GL	SQ	Variância	F_{teste}	P^{α}(%)
Volume de FC (%)	1	367,2594	367,2594	9,9877	59,7132
Comprimento das FC (mm)	1	30,3703	30,3703	0,8259	4,9379
Temperatura de queima (°C)	1	33,5544	33,5544	0,9125	5,4556
Erro	5	183,8544	36,7709		29,8931
Total	8	615,0386			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 19: Método ANOVA para resistência mecânica.

Fonte	GL	SQ	Variância	F_{teste}	P^{α}(%)
Volume de FC (%)	1	47,2382	47,2382	13,9908	41,8905
Comprimento das FC (mm)	1	11,5333	11,5333	4,4159	10,2277
Temperatura de queima (°C)	1	37,1124	37,1124	10,9918	32,9111
Erro	5	16,8819	3,3764		14,9707
Total	8	112,7657			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 20: Método ANOVA para porosidade total.

Fonte	GL	SQ	Variância	F_{teste}	P^{α}(%)
Volume de FC (%)	1	2,6301	2,6301	11,6857	21,3954
Comprimento das FC (mm)	1	0,0991	0,0991	0,4405	0,8065
Temperatura de queima (°C)	1	8,4382	8,4382	37,4915	68,6435
Erro	5	1,1254	0,2251		9,1545
Total	8	12,2928			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 21: Método ANOVA para densidade aparente.

Fonte	GL	SQ	Variância	F_{teste}	P^{α}(%)
Volume de FC (%)	1	0,4074	0,4074	29,7780	24,0727
Comprimento das FC (mm)	1	0,0084	0,0084	0,6152	0,4973
Temperatura de queima (°C)	1	1,2082	1,2082	88,3072	71,3879
Erro	5	0,0684	0,0137		4,0420
Total	8	1,6925			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 22: Valores de F tabelados para diferentes α.

α	$F_{tabelado}$
0,1	4,060
0,05	6,6079
0,025	10,0070
0,01	16,2580
0,005	47,1807

Fonte: Próprio autor.

A hipótese nula avaliada neste estudo verifica se o fator em questão é estatisticamente insignificante, ou seja, se o valor do F_{teste} do fator de interesse for superior ao F tabelado com o nível de confiabilidade escolhido, este fator é estatisticamente significante.

Comparando os valores de F_{teste} da Tabela 18 com os tabelados da Tabela 22, observa-se que apenas o fator "Volume de fibras (%)" tem significado estatístico para a permeabilidade, com 95% de confiabilidade. A resistência mecânica apresenta por sua vez, tanto "Volume de fibras (%)" como "Temperatura de sinterização (°C)" significância estatística de 97,5%, enquanto que "Comprimento de fibra (mm)" tem significância estatística de 90%. A análise da porosidade total da membrana revelou que "Volume de fibras (%)" e "Temperatura de queima (°C)" como fatores estatisticamente significantes, de 97,5% e 99% de confiabilidade, respectivamente. E, por fim, para a densidade aparente, tanto o "Volume de fibras (%)" como a "Temperatura de queima" são fatores estatisticamente significante. Porém, esta afirmação

para o “Volume de fibras (%)” tem como nível de confiabilidade 99% e, para “Temperatura de queima”, 99,5%.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados alcançados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, algumas conclusões puderam ser obtidas.

A prensagem uniaxial e isostática possibilitou a integridade das membranas, boa estabilidade mecânica e geometria estável, com variação máxima de 1,4%

O método de manufatura foi capaz de produzir membranas com porosidade apropriada e baixa quantidade de poros fechados, tornando o processo de permeação mais eficaz.

Os ensaios fluidodinâmicos demonstraram que as amostras apresentavam boa permeabilidade em escoamento de ar, condizentes entre as composições e adequados para membranas de microfiltração. Ainda, é possível confirmar a relação entre as propriedades físicas, fluidodinâmicas, mecânicas e as micrografias. Um comportamento similar pôde ser observado tanto nas amostras queimadas à 1450°C como em 1500°C. Com o acréscimo da concentração de fibras, houve um aumento da porosidade e permeabilidade, bem como a redução da densidade e resistência mecânica, para os mesmos valores de comprimento de fibra e temperatura de queima. A influência da temperatura de queima também é expressiva na resistência mecânica, para amostras de mesma composição, em função da maior densificação em temperaturas superiores.

O método Taguchi ratificados pelo método ANOVA, com nível de confiabilidade mínimo de 99,5%, confirmou que o fator de projeto mais influente foi a concentração de fibras para a permeabilidade. Já para a resistência mecânica, porosidade e densidade foi a temperatura de queima. O comprimento das fibras (dentro do estudado) não influenciou significativamente nenhum dos resultados.

A partir das análises, tanto experimentais como estatísticas, a composição que melhor atendeu ao compromisso entre maior permeabilidade, menor porosidade, melhores propriedades mecânicas e homogeneidade do material foi composição composta por 3%v/v de fibras de carbono de comprimento 1mm e queimada à 1500°C.

6. REFERÊNCIAS

ALMANDOZ, M. C. et al. Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. **Ceramics International,** v. 41, n. 4, p. 5621-5633, May 2015. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000350513700052 >.

BREZNY, R.; GREEN, D. J. The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials. **Acta Metallurgica et Materialia,** v. 38, n. 12, p. 2517-2526, 1990. ISSN 0956-7151.

BREZNY, R.; GREEN, D. J.; DAM, C. Q. Evaluation of strut strength in open cell ceramics. Proceedings of the 12th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Part 1 of 2: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 9, Issue 7/8, 2009, John Wiley & Sons, Inc. p.649-652.

BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. **Carbon-carbon materials and composites**. William Andrew, 1993. ISBN 0815513240.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. CRC press, 1998. ISBN 1566765986.

CROVACE, M. C. Obtenção de estruturas porosas altamente bioativas via sinterização do Biosilicato. 2010.

DE ALMEIDA, H. S.; DE TOLEDO, J. C. Método Taguchi: qualidade voltada para o projeto do produto e do processo. **Revista de Administração da Universidade de São Paulo,** v. 24, n. 4, 1989.

DEL COLLE, R.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration. **Desalination,** v. 245, n. 1-3, p. 527-532, Sep 15 2009. ISSN 0011-9164.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. 2010. 151 (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

EMANI, S.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification. **Desalination,** v. 317, p. 32-40, May 15 2013. ISSN 0011-9164.

FORTULAN, C. et al. Twin vessel isostatic press: design. **Cerâmica,** v. 60, n. 354, p. 199-204, 2014. ISSN 0366-6913.

FORTULAN, C. A. et al. Manufatura de membranas cerâmicas tubulares. **Revista Minerva,** v. 3, p. 8, 2006.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. **Cellular solids: structure and properties**. Second Edition. Cambridge university press, 1997. ISBN 131602542X.

GU, Y.; MENG, G. A model for ceramic membrane formation by dip-coating. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 19, n. 11, p. 1961-1966, 1999. ISSN 0955-2219.

HERNÁNDEZ, A. et al. Metal Oxide Membranes. In: WINGRAVE, J. A. (Ed.). **Oxide Surfaces**. 1. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. cap. 9, p.514. ISBN 0-8247-0000-7.

HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. **Membrane Fabrication**. CRC Press, 2015. ISBN 1482210460.

HULL, D.; CLYNE, T. **An introduction to composite materials**. Cambridge university press, 1996. ISBN 0521388554.

INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability of fiber-containing - Refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin,** v. 81, n. 8, p. 65-68, Aug 2002. ISSN 0002-7812.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. Industrial Wastewater Recovery & re-use with membranes. **Filtration & separation,** v. 40, n. 7, p. 38-40, 2003. ISSN 0015-1882.

LEE, C.; CHIANG, A. S.; TSAY, C. The characterization of porous solids from gas adsorption measurements. Key Engineering Materials, 1995, Trans Tech Publ. p.21-44.

LEE, M. et al. Formation of micro-channels in ceramic membranes–Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science,** v. 483, p. 1-14, 2015. ISSN 0376-7388.

MIGUEL, A. F. Effect of air humidity on the evolution of permeability and performance of a fibrous filter during loading with hygroscopic and non-hygroscopic particles. **Journal of Aerosol Science,** v. 34, n. 6, p. 783-799, 2003. ISSN 0021-8502.

MOREIRA, E. A.; COURY, J. R. The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams. **Brazilian Journal of Chemical Engineering,** v. 21, n. 1, p. 23-33, 2004. ISSN 0104-6632.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Springer Science & Business Media, 1996. ISBN 079234247X.

MÜLLER, D. et al. Filtros cerâmicos fibrosos para gases a alta temperatura. **Exacta,** v. 6, n. 1, p. 49-56, 2008. ISSN 1678-5428.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S.; REQUENA, A. M. S. **Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications**. CRC press, 2015. ISBN 1466555580.

PRADO, G. G. **Projeto e caracterização de membranas cerâmicas utilizando microfibras como precursoras de porosidade**. 2014. 106 (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SALOMÃO, R. **Fibras poliméricas e a secagem de concretos refratários**. 2005. (Doutorado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SALVINI, V.; INNOCENTINI, M.; PANDOLFELLI, V. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al2O3-SiC. **Cerâmica,** v. 48, n. 307, p. 121-125, 2002.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Relationship between permeability and mechanical strength of Al2O3-SiC ceramic filters. **Cerâmica,** v. 46, n. 298, p. 97-103, 2000. ISSN 0366-6913.

SILVA, G. M. C. D. **Desempenho de filtros cerâmicos na filtração de gases a altas temperaturas**. 2008. 158 (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SIMÃO, L. et al. Permeability of porous ceramic based on calcium carbonate as pore generating agent. **Ceramics International,** v. 41, n. 3, Part B, p. 4782-4788, 4// 2015. ISSN 0272-8842.

SOUZA, F. B. M. D. Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia produzidas pelo método da réplica. 2008.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 89, n. 6, p. 1771-1789, Jun 2006. ISSN 0002-7820.

TAGUCHI, G.; CHOWDHURY, S.; WU, Y. **Taguchi's quality engineering handbook**. Wiley, 2005. ISBN 0471413348.

TAGUCHI, G.; CLAUSING, D. Robust quality. **Harvard Business Review,** v. 68, n. 1, p. 65-75, 1990.

UNAL, H. et al. Prediction and optimization of tribological behavior of nylon composites using Taguchi analysis method. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, p. 1-8, 2015. ISSN 1678-5878.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas (Description of Permeability in Porous Ceramics). **Cerâmica,** v. 43, n. 281-282, p. 119, 1997.

VASQUES, R. A. **Preparação e caracterização de elementos vítreos porosos para uso em microfiltração**. 2001. (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

VIANA, D. J.; NETO, A. F. Otimização do processo de fundição sob pressão aplicando o método de Taguchi. **Revista Produção Online,** v. 13, n. 4, p. 1435-1465, 2013. ISSN 1676-1901.

YANG, C. et al. Preparation and application in oil–water separation of ZrO 2/α-Al 2 O 3 MF membrane. **Journal of Membrane Science,** v. 142, n. 2, p. 235-243, 1998. ISSN 0376-7388.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica,** v. 37, n. 247, p. 7-16, 1991.