

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DÉBORA CRISTINA OLIVEIRA DE SOUZA NEVES

Aumento da resistência mecânica de membranas de SnO₂ usando dopagem com Fe₂O₃ para aplicação de filtros cerâmicos

São Paulo

2019

DÉBORA CRISTINA OLIVEIRA DE SOUZA NEVES

Aumento da resistência mecânica de membranas de SnO₂ usando dopagem com Fe₂O₃ para aplicação de filtros cerâmicos

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo

2019

DÉBORA CRISTINA OLIVEIRA DE SOUZA NEVES

Aumento da resistência mecânica de membranas de SnO₂ usando dopagem com Fe₂O₃ para aplicação de filtros cerâmicos

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Oliveira de Souza Neves, Débora Cristina
Aumento da resistência mecânica de membranas de SnO₂ usando dopagem com Fe₂O₃ para aplicação de filtros cerâmicos / D. C. Oliveira de Souza Neves -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
37 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.membrana 2.óxido de estanho 3.segregação superfície 4.cerâmicas porosas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio, confiança e principalmente pelo amor demonstrado diariamente.

Ao professor Douglas Gouvêa, pela orientação e paciência, por ter aceitado que eu fizesse parte do grupo e pelas broncas ao longo do caminho que foram fundamentais durante o processo.

A esta universidade, seu corpo docente e administração que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao IPT por permitir que eu fizesse alguns ensaios e a prensagem, agradecer a ajuda da Kátia por ter liberado o uso do laboratório, e ao Israel por sempre ter me ajudado quando precisei, também a Bianka Nani que me ajudou diversas vezes na preparação das amostras e por todo apoio.

Ao professor César Romano, por ter disponibilizado o uso de seu laboratório e equipamento para medir a permeabilidade, pela disposição em me ajudar sempre que eu precisei, estar aberto a discutir os resultados e até me dar algumas idéias para melhorar o trabalho.

A todos os técnicos e amigos que fiz nas disciplinas ao longo desses dois anos que me ajudaram de alguma forma.

Aos amigos de pós graduação e principalmente um agradecimento especial ao meu grupo de pesquisa André Silva, André Bernardes, Raphael, Gustavo, Lorena, que foram fundamentais para que eu conseguisse finalizar o trabalho.

RESUMO

As cerâmicas porosas têm despertado grande interesse devido às suas propriedades únicas, com o desenvolvimento de novas técnicas de obtenção e o melhoramento nos processos, a gama de aplicações deste material têm aumentado consideravelmente, dentre suas aplicações está o uso como membrana, que é uma tecnologia promissora e em breve será indispensável para empresas que demandam grandes volumes de efluentes para o tratamento correto de seus rejeitos, a tecnologia de separação por membranas é barata e de fácil adaptação em plantas comerciais. O óxido de estanho mostrou-se ser um ótimo material para esta aplicação devido a sua característica naturalmente porosa, além de possuir boa resistência química. O presente trabalho se propôs à sintetizar desde o pó de SnO₂ até a membrana a ser caracterizada, o pó foi obtido pela oxidação do estanho metálico com ácido nítrico, onde foi possível obter um pó com tamanho de cristalito de 3,4 nm e 162 m²/g de área de superfície específica, as membranas foram obtidas por prensagem uniaxial e isostática, e depois foram sinterizadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, como o óxido de estanho possui baixa retração linear foi possível manter o tamanho dos poros entre 0,01 e 1µm só com o controle da temperatura, além de apresentar boa permeabilidade. Para aumentar sua resistência mecânica foi utilizada uma técnica de segregação de superfície com dopagem de 1% de Fe houve o aumento de 13,3 MPa para 29,5 MPa na amostra pura e 12,2 MPa para 33 MPa na amostra dopada.

Palavras chave: Óxido de estanho, segregação, cerâmicas porosas, resistência mecânica, membranas, ultrafiltração.

ABSTRACT

Porous ceramics have aroused great interest due to their unique characteristics, with the development of new use techniques and process improvement, a range of applications of this material with considerable increase, of these applications is the use of membrane, which is a promising technology. And soon it will be indispensable for companies that require large volumes of effluents for the correct treatment of their tailings, a membrane separation technology is cheap and easy to adapt in commercial plants. Tin oxide has been shown to be a great material for this application due to its porous natural characteristic, besides offering good chemical resistance. The present work proposed to synthesize from SnO₂ powder until a membrane was characterized, the powder was used by oxidation of metal metal with nitric acid, where it was possible to obtain a crystal size powder of 3.4 nm and 162 m². / g specific surface area, such as membranes that were uniaxially and isostatically pressed and then sintered at temperatures of 500, 600, 700, 800, 900 and 1000 ° C, as tin oxide with low linear shrinkage allowed pore size between 0.01 and 1µm only with temperature control, besides presenting good permeability. To increase its mechanical strength, a 1% Fe doping surface segregation technique was used, with an increase of 13.3 MPa to 29.5 MPa of pure sample and 12.2 MPa to 33 MPa of sample.

Keywords: Tin oxide, segregation, porous ceramics, mechanical resistance, membranes, ultrafiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático de uma membrana e os tipos de força motriz.....	4
Figura 2: Imagem esquemática representando filtração frontal e filtração fluxo cruzado.....	6
Figura 3: Representação esquemática do uso de membranas e sua utilização no processo de separação de produtos lácteos.....	8
Figura 4: Esquema de difratômetro de raios-X em geometria Bragg-Bretano.....	13
Figura 5: Forma gota de água e forma gota de mercúrio sob uma superfície de vidro.....	17
Figura 6: Desenho esquemático do equipamento utilizado para medição da permeabilidade ao ar.....	19
Figura 7: Equipamento utilizado no ensaio de compressão.....	20
Figura 8: Difratograma do pó SnO ₂ precursor obtido por oxidação do estanho metálico.....	21
Figura 9: Difratogramas.....	22
Figura 10: Tamanho de cristalito.....	23
Figura 11: Área superfície específica.....	23
Figura 12: Micrografia SnO ₂	26
Figura 13: Micrografia SnO ₂ + 1%Fe.....	27
Figura 14: Curvas de volume acumulado x diâmetro do poro para o SnO ₂ e SnO ₂ +1%Fe	28
Figura 15: Derivada curvas porosimetria.....	29
Figura 16: Curvas obtidas nos ensaios de permeabilidade ao ar à temperatura ambiente para amostras a 500 e 1000 °C.....	30
Figura 17: Comparação dos resultados obtidos com a literatura.....	31
Figura 18: Gráfico tensão x deformação.....	32

:

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais diferenças entre os tipos de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.....	7
Tabela 2 - Massa específica das amostras de SnO ₂ e SnO ₂ + 1% Fe sinterizadas a 500°C e 1000°C.....	24
Tabela 3 – Tabela 3 - análise quantitativa das amostras dopadas, obtidas em ensaio de ICP-OES.....	25

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Membranas.....	4
3.2. Cerâmicas porosas.....	9
3.3. Óxido de estanho.....	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1. Materiais.....	12
4.2. Métodos	12
4.2.1. Síntese dos pós.....	12
4.2.2. Preparação das amostras.....	12
4.2.3. Difração de Raios-X.....	12
4.2.4. Análise de superfície específica segundo BET.....	14
4.2.5. Picnometria de hélio.....	15
4.2.6. Lixiviação química.....	16
4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura.....	16
4.2.8. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	17
4.2.9. Permeabilidade.....	18
4.2.10. Resistência Mecânica por ensaio de compressão.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
5.1. Caracterização dos pós precursores.....	21
5.2. Caracterização microestrutural.....	21
5.3. Permeabilidade e resistência mecânica.....	29
6. CONCLUSÕES	33
7. REFERÊNCIAS.....	34

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o uso da água ultrapassou o dobro da taxa de crescimento populacional, estudos mostram que até o ano de 2030 haverá um aumento de 40% na demanda por água potável o que ocasionará uma crise hídrica, já que atualmente já não há água potável disponível para toda a população.

A escassez se deve não só a questões físicas, como a dificuldade e complexidade da extração de água potável em alguns casos, como também à falhas de infraestrutura adequada nos centros urbanos e também em função do aumento da poluição.

A poluição hídrica trata-se de um problema ambiental alarmante que vem acompanhando o desenvolvimento dos centros urbanos, crescimento populacional e industrial. Esse problema ambiental tem gerado grande interesse de pesquisa, já que as leis ambientais têm ficado cada vez mais rigorosas.

Em 2015, o estado de São Paulo passou pela maior crise hídrica dos últimos 80 anos, chegando a utilizar o “volume morto” da represa Guarapiranga, que é a represa responsável pela maior parte do abastecimento do estado, forçando o governo do estado a tomar medidas como restrição do uso de água potável pelas indústrias, racionamento de água e implementação do uso de membranas para acelerar o processo de filtragem da água.

No futuro, e devido à políticas globais cada vez mais restritas em relação ao bom uso da água potável é possível que a implementação de sistemas de filtração de água se torne indispensável. Indústrias e processos que precisem de grandes volumes de água precisarão adaptar seus processos para produzir de forma mais sustentável.

O processo de separação por membranas têm se mostrado uma boa alternativa por ser um método rápido, simples e de baixo custo quando comparado aos métodos tradicionais [1]. Esse processo têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade da indústria devido a algumas vantagens que permitem competir com as técnicas convencionais de separação, como boa seletividade e padronização industrial que proporciona boa flexibilidade no uso de membranas e nas ampliações das unidades [2].

Em razão dessas necessidades, o estudo de novos materiais e métodos de obtenção de membranas têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, principalmente o uso de membranas cerâmicas que oferecem uma maior gama de vantagens quando comparadas com membranas poliméricas. Elas apresentam maior resistência química e mecânica, podem ser aplicadas em processos e ambientes mais hostis, como processos de separação de óleo ou

materiais mais abrasivos, também podem ser aplicadas em processos com faixa de pH entre 0 – 14, além de possuir uma vida útil muito maior do que as membranas poliméricas.

As desvantagem desse material envolvem tanto o custo elevado e também o método de obtenção da membrana. Um grande desafio das cerâmicas avançadas é a obtenção de corpos cerâmicos com boa resistência mecânica e com alta porosidade.

Nos materiais cerâmicos, a porosidade e a resistência mecânica são grandezas opostas, quanto mais poroso consequentemente menos resistente o material será. Portanto o avanço nos estudos têm possibilitado a obtenção de membranas cerâmicas cada vez melhores ampliando seu mercado de aplicação.

De um modo geral, a maior parte das membranas cerâmicas são de alumina, zircônia e outros óxidos. O óxido de estanho se mostrou um material interessante para aplicação como membrana, devido à sua característica naturalmente porosa mesmo quando submetida à altas temperaturas de sinterização.

Além da possibilidade da obtenção do pó precursor nanométrico a temperatura ambiente, em um processo simples de oxidação do estanho metálico com ácido nítrico concentrado. Facilitando o processo de obtenção da membrana em larga escala.

Porém é necessário que a membrana apresente uma boa resistência mecânica, tanto para o processo de fabricação quanto para sua aplicação.

Este trabalho propõe o aumento da resistência mecânica da membrana utilizando a técnica da dopagem e segregação de superfície com 1% de Fe, onde ao estabilizar a energia no contorno de grão, seja possível aumentar a resistência mecânica mantendo-se sua característica porosa em temperaturas de sinterização que vão de 500 à 1000 °C.

2. OBJETIVOS

- Realizar a síntese do pó nanométrico de óxido de estanho e a sua dopagem com Fe_2O_3 .
- Prensagem e sinterização em diferentes temperaturas, para avaliação do tamanho da evolução dos poros durante a queima.
- Estudar se o tamanho dos porosidade obtida pode ser utilizada para filtração, e se o corpo cerâmico obtido é permeável.
- Avaliar se houve aumento da resistência mecânica com a dopagem.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Membranas

Uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria [3].

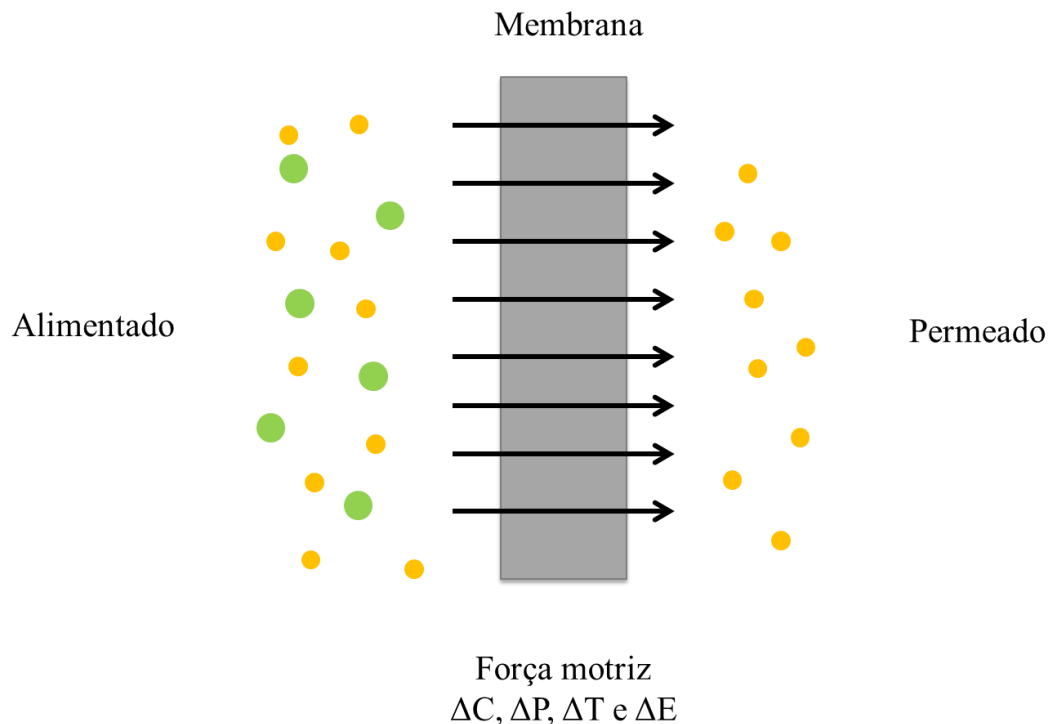


Figura 1 – Desenho esquemático de uma membrana e os tipos de força motriz.

O fluído é transportado através da membrana pela ação de uma força motriz, que pode ser provocada por vários tipos de gradientes: de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor e de pressão hidráulica. Esse último é o mais utilizado no tratamento de água [2].

Em função da força motriz empregada, os processos de separação por membranas são divididos em três categorias:

- 1) Processos cuja força motriz é o gradiente de pressão: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa;
- 2) Processos cuja força motriz é o gradiente de concentração: pervaporação, permeação de gases, diálise;
- 3) Processos cuja a força motriz é o gradiente de potencial elétrico: eletrodialise.

Na indústria o método mais utilizado é o do gradiente de pressão como força motriz, existem 4 tipos de separação por membranas divididas em função do tamanho de seus poros, são elas Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), o quadro a seguir apresenta as diferenças entre elas.

Tabela 1 – Principais diferenças entre os tipos de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz [2].

Processo	Força Motriz ($\Delta P - \Delta \pi$)	Diâmetro de poros das membranas (μm)	Materiais retidos	Materiais que permeiam
MF	0,5 – 2 bar	0,09 – 10	Materiais em suspensão e bactérias (MM > 500 kDa)	Água e sólidos dissolvidos
UF	1 – 7 bar	0,004 – 0,1	Colóides e macromoléculas (MM > 5000 Da)	Água solúvel e sais de baixa MM
NF	4 – 25 bar	0,001 – 0,005	Moléculas de massa molar média (500 < MM < 2000 Da)	Água, sais e moléculas de baixa MM
OI	10 – 80 bar	>0,002	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)

Na tabela acima os 4 tipos de membranas são caracterizados em função do tipo de solutos, tamanho e massa moleculares das substâncias a serem separados da solução.

A figura 2 se refere à direção do fluxo em relação a membrana. Na frontal a alimentação acontece perpendicular a posição da membrana, durante o processo costuma-se ocorrer a deposição de material na superfície do meio filtrante. Já a tangencial ou fluxo cruzado é alimentada de forma paralela à superfície da membrana, minimizando assim a deposição de material na superfície e no meio filtrante.

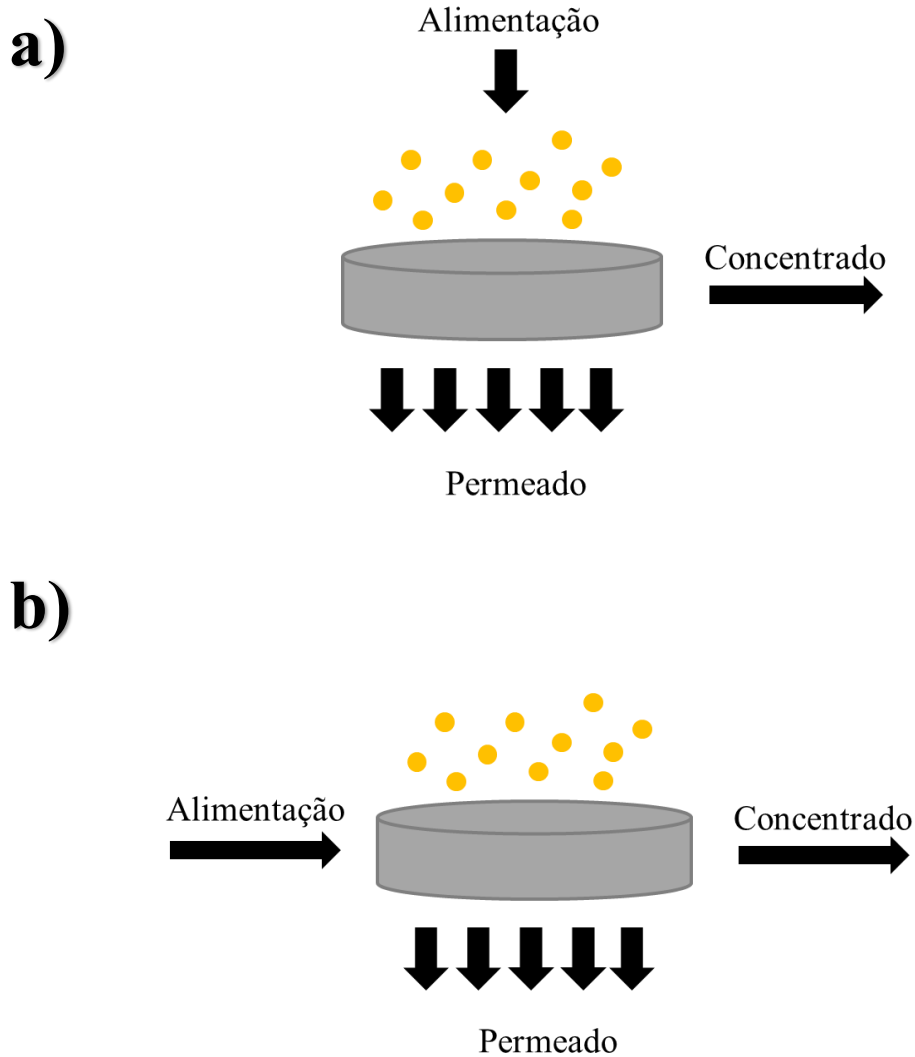


Figura 2 - Imagem esquemática representando (A) Filtração frontal; (B) Filtração fluxo cruzado.

Na operação de filtração em fluxo cruzado há produção de duas correntes efluentes: permeado e concentrado. O permeado é a corrente que passa pela membrana, e nele são encontradas poucas ou nenhuma partícula maior que o tamanho médio de poros da membrana. O concentrado, por sua vez, é a corrente rica em partículas maiores, que são incapazes de permear a membrana [12].

As membranas podem ser classificadas em duas classes, quanto à composição química [9]:

a) Orgânicas: constituídas por polímeros orgânicos (acetato de celulose, poliamidas ou polisulfonas) e amplamente utilizados nos processos comerciais de osmose reversa. Apresentam algumas limitações em seu emprego quanto às condições de utilização por

apresentarem sensibilidade a variações de temperatura, pH e pressão, a ação de alguns solventes e também a ataques por micro-organismos.

b) Inorgânicas: constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina, entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinados, como é o caso das membranas compósitas.

Estima-se que a produção de membranas cerâmicas tenha crescido 15% ao ano, devido ao crescente número de aplicações e o avanço nos processos de produção de cerâmica têm possibilitado a obtenção de formatos complexos com grandes áreas superficiais podendo assim adequar ao uso em espaços pequenos.

Quando comparadas a membranas poliméricas, as membranas cerâmicas possuem melhor distribuição e poros mais uniformes, são mais resistentes quimicamente podendo ser aplicadas em diversas faixas de pH, porém são mais frágeis e custam mais caro.

São utilizadas nas mais variadas indústrias, onde se é necessário extrema condição de limpeza ou com efluentes com alto nível de sólidos suspensos. As indústrias de alimentos, bebida, petroquímica, biotecnológica entre outras são exemplos onde as membranas inorgânicas desempenham papel importante nos processos.

Dentre as indústrias de alimentos, a indústria de laticínios foi a que melhor absorveu o uso de membranas de separação em seus processos. O conhecimento das características bioquímicas do leite e seus co-produtos, temperatura de processamento, alta poluição ambiental provocada pela descarga de soro de queijo o aprofundamento dos estudos relacionados a membranas cerâmicas ajudaram com que o uso desse processo de separação tenha se tornado tão comum.

Os processos convencionais envolviam tratamentos térmicos como pasteurização, termização ou esterilização em autoclave, em vias de aumentar a segurança dos produtos lácteos e derivados, porém seu efeito promove alterações nas propriedades físico-químicas dos sais de cálcio e também prejudicam a fabricação de queijos.

As membranas são utilizadas no fracionamento de misturas, soluções e suspensões. Elas podem ser utilizadas tanto no tratamento de efluentes quanto no processo concentração, purificação e fracionamento de componentes de uma solução [14]. Na produção de produtos lácteos as membranas podem ser utilizadas para concentração do leite e concentração de proteínas do soro.

Os quatro tipos de membranas são utilizados durante o processo, a microfiltração é utilizada para separar do fluxo as bactérias, esporos e glóbulos de gordura. A ultrafiltração

separa no caso o leite desnatado em dois fluxos, permitindo que a água com sais dissolvidos, lactose e os ácidos passem por ela enquanto retém e concentra proteínas e gorduras. As membranas de nanofiltração e osmose reversa são utilizadas para tratamento dos efluentes. A figura 2 mostra as diferentes membranas e suas funções.

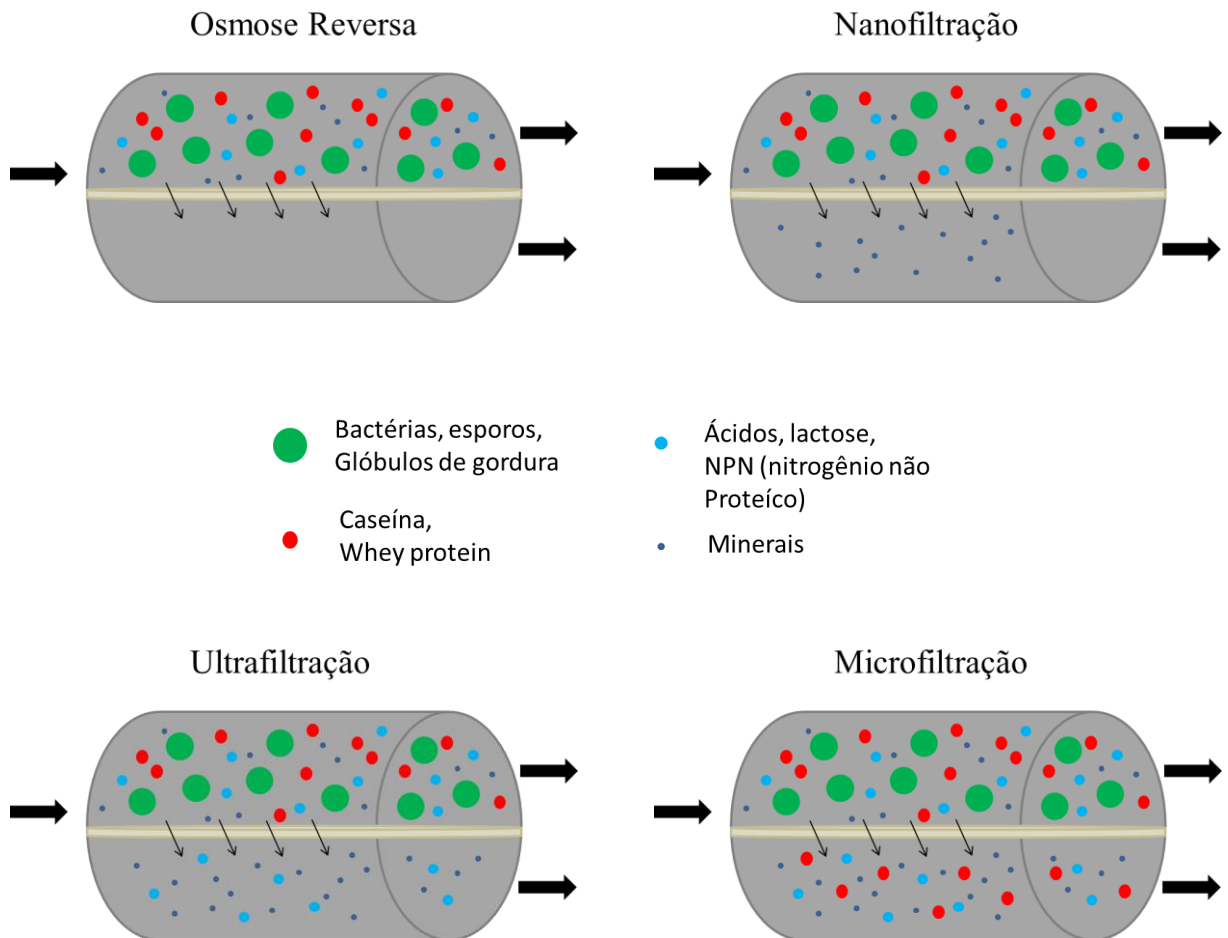


Figura 3 - Representação esquemática do uso de membranas e sua utilização no processo de separação de produtos lácteos. (Adaptado pelo autor)

Fora a indústria alimentícia as membranas de ultrafiltração têm sido implantadas no processo de filtração de água, já que é possível adaptar facilmente as plantas e projetos, além de ser possível a obtenção de um volume maior de água limpa em menor tempo do que os métodos utilizados tradicionalmente.

Em 2015, foi implementado em São Paulo o uso de membranas na limpeza de água na Estação de Tratamento de Água do Alto da Boa Vista do sistema Guarapiranga. Segundo dados do governo o sistema aumentou a produção em 500 litros de água potável por segundo.

3.2. Cerâmicas porosas

As cerâmicas porosas apresentam uma série de propriedades interessantes e de fácil aplicabilidade, novas pesquisas e novos métodos de obtenção têm possibilitado aumentar ainda mais sua aplicação na indústria.

Suas principais propriedades são a baixa densidade, grande área superficial, baixa condutividade térmica, alta permeabilidade, alta refratariedade e resistência mecânica e química. [15].

Dependendo da porcentagem da porosidade as cerâmicas porosas apresentam baixa resistência á compressão, que varia entre 0,5 a 10 MPa. Outros fatores como tamanho do poro, tamanho de grão, composição química e método de processamento também influenciam na sua resistência. [16].

Vários são os métodos de processamento para a fabricação de cerâmicas porosas: método da esponja polimérica, método de gelcasting aplicado a espumas, incorporação de produtos orgânicos ao pó cerâmico, geração de bolhas dentro da suspensão, controle nas condições de sinterização com o objetivo de alcançar uma densificação parcial, entre outros. Dependendo da escolha do método de processamento das cerâmicas porosas, é possível a obtenção de uma estrutura variada com diferentes tamanhos de poros, que podem variar entre nanocentímetros a milímetros [17].

O método da esponja polimérica consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica em uma esponja polimérica, que é eliminada após queima em alta temperatura. O método espumante é a incorporação direta de um espuma à uma suspensão cerâmica. O método mais utilizado é o do material de sacrifício onde é utilizado um material orgânico incorporado dentro de uma suspensão cerâmica, durante a queima esse material é totalmente eliminado deixando os poros no tamanho e formato deste material utilizado.

A porosidade nesses corpos cerâmicos pode se apresentar de duas formas, poros abertos e interconectados ou na forma de poros fechados. E esse é um parâmetro muito difícil de controlar. Elas podem ser agrupadas em duas categorias que são as cerâmicas reticuladas, que possuem poros abertos e interconectados rodeados por uma rede cerâmica, ou cerâmicas obtidas pelo método espumante, onde os poros não têm conexão entre si e estão envoltos por uma matriz cerâmica. A maior diferença entre esses dois grupos é a sua permeabilidade,

Outro fator a ser controlado no processo de fabricação do corpo poroso, é a temperatura de sinterização, de modo a manter a característica porosa porém com uma

resistência mecânica maior os processos citados acima envolvem sinterizações à temperaturas acima de 1200 °C.

Em temperaturas mais elevadas é possível alcançar maiores resistências, porém também acarretará em um custo de fabricação maior devido à elevada energia aplicada no processo.

Estudos e novas pesquisas têm buscado alternativas de sinterização à temperaturas mais baixas, diminuindo o custo de produção e mantendo a qualidade do material.

Diversos estudos vêm sendo feitos de modo a aprimorar o processo correto de obtenção que pode combinar alta permeabilidade, controle do tamanho e distribuição dos poros e uma boa resistência mecânica além do seu custo de fabricação.

3.3. Óxido de estanho

O óxido de estanho é um óxido anfotérico com características semicondutoras, possui condutividade negativa (tipo-n). Ele é muito utilizado em áreas relacionadas a elementos sensores, transistores, eletrodos, displays de cristal líquido, catalisadores, dispositivos fotovoltaicos, photo sensores, etc.

Possui estrutura cristalina tetragonal onde cada átomo de estanho está centralizado em um octaedro formado por seis átomos de oxigênio. Ele ocorre em dois estados de oxidação +2 e +4, entre eles o mais estável é o SnO₂.

As nanopartículas de óxido de estanho podem ser obtidas por vários métodos, os mais utilizados são por co-precipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, spray-pirólise, oxidação do Sn⁰, precursor polimérico rotas hidrotêmicas entre outras. [18 -24].

De todos os métodos citados o método mais simples, barato e de fácil reprodução é o da oxidação do Sn⁰, onde é possível controlar o tamanho e formato da partícula com o controle do pH da reação e as concentrações dos reagentes precursores. É possível obter pó nanométrico a temperatura ambiente. Tamanho médio de partícula obtida neste método varia entre 5 nm a 23 nm.

Uma das características do óxido de estanho é possuir uma tendência a estabilizar sua estrutura porosa dentro de uma faixa de temperatura de sinterização. É possível manter a sua estrutura porosa com baixa retração linear podendo-se controlar o tamanho dos poros apenas com o aumento da temperatura.

A densificação é o processo onde um corpo cerâmico prensado é submetido à uma temperatura próxima à sua temperatura de fusão, a evolução da microestrutura envolve uma série de fenômenos complexos de mecanismos de transporte. (SU; JOHNSON, 1996). O óxido de estanho possui baixa densificação mesmo em temperaturas altas. A energia de superfície possui papel fundamental na densificação do óxido de estanho, pequenas quantidades de ânions como Fe^{+2} , Mn^{+2} , Mg^{+2} entre outros já são suficientes para que um alto grau de densificação seja alcançado.

Quando o óxido é dopado os ânions podem entrar em solução sólida, segregar nas interfaces ou no contorno de grão.

O contorno de grão corresponde à interface sólido-sólido entre os nanocristais, afim de minimizar a energia total do sistema, o aditivo segrega nas regiões onde existem maiores energias. Essa segregação na interface aumenta a estabilidade das nanopartículas

De acordo com esta abordagem, o uso do aditivo correto na estrutura de SnO_2 para aplicação de membrana pode aumentar potencialmente as propriedades mecânicas aumentando a área de interface de contorno de grão, fortalecendo a ligação entre os átomos de interface com diferentes orientações de cristal.

$$\sigma_i = \sigma_0 - \Gamma_i \Delta H_{\text{seg}} \quad (1)$$

Onde σ_0 corresponde à energia de interface do material puro, ΔH_{seg} é a entalpia de segregação e Γ_i o excesso de soluto na interface. A eq. 1 só pode ser utilizada para sistemas com uma fase e baixas concentrações de dopantes.

Gleiter, utilizou um modelo para descrever a morfologia do contorno de grãos onde existem duas fases, a fase cristalina do bulk onde os átomos ocupam seus parâmetros regulares de rede, e outro na interface entre os grãos onde os átomos presentes entre os grãos são comprimidos. A segregação torna o limite de grãos mais regular, resultando em uma maior resistência à deformação.

Esse fortalecimento das conexões nos limites é o que dá maior resistência macroscópica à resistência mecânica, pois impede a concentração e propagação de fissuras. Limites de baixa energia são mais resistentes a fraturas, enquanto limites de alta energia são regiões preferenciais para nucleação e propagação de trincas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados nas sínteses foram:

- Ácido nítrico P.A. – HNO_3 – 65,0% - Synth;
- Nitrato de ferro P.A. – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Exodo Científica;
- Estanho granulado P.A. 20MESH - Synth;

4.2 Métodos

4.2.1. Síntese

A síntese do óxido de estanho ocorreu através da oxidação do estanho metálico. Foi pesado 50g de estanho metálico puro que foi colocado em um béquer de 500 mL, dentro da capela, onde com o auxílio de uma bureta foi gotejado lentamente sobre o pó metálico 200 mL de ácido nítrico concentrado, após terminada a reação foi adicionado 500 mL de água destilada e foi deixado em agitação e temperatura de 100°C durante 24 horas de forma que todo o NO_2 fosse eliminado através da evaporação.

O pó obtido foi lavado com água destilada e centrifugado a 3500 rpm durante 6 min, até que o pH estivesse entre 5-6. O precipitado foi calcinado em estufa à 100°C durante 24 horas.

Para a amostra dopada foi adicionado 1% molar de nitrato de ferro III à uma suspensão do pó SnO_2 sintetizado e água, que foi deixada em agitação durante 24 horas, centrifugada a 3500 rpm durante 6 min, até que o pH estivesse entre 5-6 e deixado em estufa à 100°C durante 24 horas.

4.2.2. Preparação das amostras

Para as caracterizações foram preparadas dois tipos de amostras, todas prensadas uniaxialmente à 20 MPa e isostaticamente a 206 MPa, porém com dimensões diferentes.

Para o ensaio de permeabilidade foram preparadas amostras apenas nas temperaturas de 500 e 1000 °C para as amostras puras e dopadas, com dimensões 32 mm de diâmetro e 6 mm de espessura.

Para o ensaio de resistência mecânica, foram preparadas 3 amostras de cada apenas nas temperaturas de 500 e 1000 °C nas amostras puras e dopadas, com dimensões 10 mm de diâmetro e 11 mm de espessura.

Para as demais caracterizações foram preparadas amostras nas mesmas dimensões citadas para o ensaio de resistência mecânica, porém com temperaturas de sinterização de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Todas as sinterizações foram feitas em forno mufla FL-30, durante 2h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min.

4.2.3 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X é uma técnica aplicada para a análise estrutural dos materiais é realizada por meio de um difratômetro, que possui um goniômetro constituído de uma fonte de Raios-X (Tubo), um porta-amostras e um detector. Esta configuração é conhecida como geometria de Bragg-Brentano $\theta:2\theta$, onde se tem um tubo fixo e o detector gira um ângulo que é dobro do ângulo que a amostra gira, em relação à posição “zero” do feixe incidente, conforme figura 2.

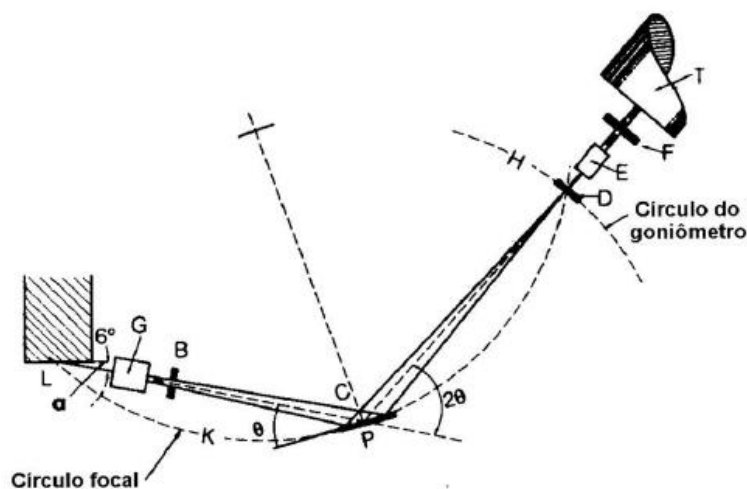


Figura 4 - Esquema de difratômetro de raios-X em geometria Bragg-Brentano (Jenkins, 1989 in GOBBO, 2009).

Essa técnica permite saber informações sobre a estrutura cristalina do material. Quando um feixe de raios-X incide na amostra com um comprimento de onda único, os raios X são espalhados em todas as direções. A radiação espalhada pelo átomo geralmente é anulada pelo espalhamento dos outros átomos. Entretanto dependendo do ângulo de incidência no plano cristalográfico esses raios são reforçados ao invés de anulados.

Pela lei de Bragg e conhecendo o comprimento de onda é possível determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{eq.2}$$

Onde:

$$n = 1,2,3$$

λ = comprimento de onda

d_{hkl} = distância interplanar entre os planos cristalográficos

$\text{sen } \theta$ = ângulo de Bragg

O método rietveld é um método matemático quantitativo de refinamento de estrutura, onde é possível refinar através dos modelos matemáticos dos mínimos quadrados os perfis teóricos de difração até que esses perfis se apresentem muito próximos dos perfis medidos. Dando informações sobre a disposição dos átomos na estrutura, tamanho de cristalito, quantificação das fases presentes, planos cristalográficos, etc.

A análise foi realizada no laboratório de caracterização tecnológica da USP utilizando o equipamento modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ nm}$) com passo de $0,02^\circ$ por 100 segundos no intervalo de 4° a 70° .

O método rietveld foi feito utilizando o software X'Pert Highscore e os tamanhos de cristalito foram calculados usando o ajuste de perfil completo usando o software Materials Studio 6.0 com estruturas de CaF_2 e anatase como padrões.

4.2.4 Análise de Superfície Específica Segundo BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Esta técnica baseia-se na determinação de quanto adsorvato é necessário para recobrir com uma monocamada a superfície do material a ser analisado, neste trabalho o gás nitrogênio (N_2) foi utilizado como gás adsorvente.

A análise ocorre em duas etapas na primeira o material (pó) passa por um tratamento térmico de forma que toda a água presente na superfície do material seja eliminada, portanto o material é deixado por 12 horas à vácuo na temperatura de 250°C . Na segunda etapa o gás adsorvente vai sendo adicionado incrementalmente em função da pressão e entra em contato com o pó a ser analisado na temperatura do nitrogênio líquido gerando assim o resultado apresentado.

Pelo método também é possível calcular a área do contorno de grão. Considerando-se uma partícula esférica e com o resultado do cálculo do tamanho de cristalito da amostra.

Além disso, ainda é possível quantificar o excesso de superfície pela lixiviação química.

As medidas da área de superfície específica foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics. O tratamento térmico para a retirada de gases adsorvidos superficialmente como o vapor de água, foi realizado a 150 °C nos pós precursores e 250°C nas amostras depois de sinterizadas, sob pressão de 100µm de Hg ($1,32 \times 10^{-4}$ atm) numa unidade VacPrep 061 acoplada da Micromeritics.

4.2.5 Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio determina o volume verdadeiro de um sólido, através da comparação da variação de pressão do gás, entre uma câmara com a amostra a ser realizada e uma câmara de volume conhecido.

O hélio é utilizado por ser um gás inerte e por seus átomos serem tão pequenos que é possível penetrar facilmente nos poros e obter um resultado mais preciso.

Sua medida é calculada de acordo com a equação:

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (2)$$

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3)$$

Onde; V_a corresponde ao volume da câmara da amostra, V_e corresponde à câmara de expansão e V_s o volume do sólido.

A análise foi realizada em alíquota previamente seca em estufa (105 °C) por 12 horas. A determinação da massa específica foi efetuada por picnometria com intrusão de gás Hélio, em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com 200 ciclos de purga. Pelo laboratório de caracterização tecnológica do departamento de engenharia de minas e de petróleo.

4.2.6 Lixiviação Química

A lixiviação química da amostra ocorre pela diferença de solubilidade dos óxidos em ácido nítrico que permite retirar o Fe da superfície do SnO₂ e quantificá-lo pelas análises de espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.

A lixiviação é feita com uma solução de 2g do pó a ser analisado, com ácido nítrico 0,1 M (pH 1), onde foi separado 100 mg que foi deixado em ultrassom por 1h. Então a amostra foi centrifugada a 13000 rpm por 20 min. Foi coletado aproximadamente 1 g do líquido sobrenadante, que foi diluído em 10 g de água destilada a amostra então foi enviada para análise de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.

A técnica de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente é um método de análise química, que possui um limite de detecção que varia entre 0,1 e 100 ng/mL. A amostra é nebulizada pelo equipamento e direcionada a uma tocha de plasma, onde os elementos a serem analisados são vaporizados e excitados de forma a liberar gases na forma iônica, emitindo fótons. Cada elemento possui um comprimento de onda característico, esses fótons liberados permitem a identificação do elemento de origem, além da quantificação de acordo com o número de fótons detectados, que é proporcional à concentração do analito. (REF)

A fluorescência de raios X é também um método de análise química, não destrutivo que consegue identificar os elementos químicos presentes baseada na medida dos comprimentos de onda e intensidade dos espectros de raios-X emitidos por excitação secundárias da amostra. Quando o raio X incide na amostra, os elementos químicos são excitados e emitem um comprimento de onda característico.

O equipamento utilizado para as medidas de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente foi ICP OES Horiba JobinYvon modelo Ultima Expert. Para as medidas de fluorescência foi utilizado um equipamento da marca Malvern Panalytical, modelo Zetium.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico com a capacidade de produzir imagens de alta resolução (até 300.000x de ampliação) da superfície de uma amostra. As imagens formadas pelo MEV tem uma aparência tridimensional característica que nos ajudam a avaliar a estrutura superficial da amostra.

As pastilhas prensadas foram fraturadas e sua superfície de fratura foi analisada, todas as amostras foram recobertas com uma camada de ouro de espessura de 10 nm utilizando um equipamento Balzers SCS 050 Sputter Coater.

Esta técnica foi utilizada para avaliar a porosidade e acompanhar a evolução da estrutura formada ao longo das diferentes temperaturas de sinterização. O equipamento utilizado foi Microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50 FEG com detector de elétrons secundários e retroespalhados.

4.2.7 Porosimetria por intrusão de Hg

Esta técnica consiste na avaliação do tamanho dos poros e porosidade presente na amostra através da intrusão do mercúrio.

O ensaio consiste primeiramente na secagem do material, de modo que seja eliminado todo fluido presente na sua superfície, então o material é colocado em um penetrômetro, onde é feito vácuo e o mercúrio é colocado de forma que a amostra fique imersa.

O mercúrio quando em contato com a superfície da amostra ao contrário de uma gota de água que se espalha pela superfície, o mercúrio assume uma geometria de equilíbrio esférica como mostrado na figura 4.



Figura 5 – Forma gota de água e gota de mercúrio sob uma superfície de vidro.

O formato da gota de mercúrio é determinado pelas energias das diferentes superfícies. Em materiais sólidos o ângulo de contato costuma ser entre 130 e 140°. Como o mercúrio não penetra a amostra é necessário introduzir uma força externa na forma de pressão para o mercúrio penetre a amostra e consiga preencher os poros de forma q seja possível dimensionar através do volume absorvido a quantidade e o tamanho dos poros presentes na amostra.

A pressão é feita de modo progressivo e determinado previamente por uma tabela de pressão programada no software, a cada pressão é feito uma medida em volume de intrusão do mercúrio, fornecendo um dado de distribuição de tamanhos de poros da amostra.

O ensaio foi realizado no equipamento Micromeritics AutoPore III-9400, até 62 mil PSI.

4.2.8 Permeabilidade ao ar

A permeabilidade foi medida segundo a lei de Darcy, que descreve o fluxo de um fluido através de um meio poroso. As medidas devem correlacionar as características do fluido, o fluxo e a estrutura porosa pela qual o fluido passará.

A equação de Forchheimer's é uma equação bem aceita na academia e descreve uma boa relação entre a queda de pressão e a velocidade superficial do fluxo, ela é expressa em uma relação parabólica descrita na equação ... abaixo:

$$\frac{\Delta P}{L} = \mu \frac{v_s}{k_1} + \frac{\rho v_s^2}{k_2} \quad (4)$$

Para gases:

$$\Delta P = \frac{P_i^2 - P_0^2}{2P} \quad (5)$$

Onde P_i e P_0 correspondem a pressão de entrada e saída respectivamente, μ é a viscosidade do fluido e ρ a densidade.

Em cerâmicas porosas a equação 1 é quantificada pela espessura e pela determinação das constante k_1 e k_2 . O parâmetro k_1 ($\mu v_s / k_1$) corresponde a constante de permeabilidade darciana ou viscosa, ela representa a perda de energia viscosa em razão das camadas de fricção do fluido. Já o parâmetro k_2 ($\rho v_s^2 / k_2$) representa a perda de energia cinética em razão das mudanças na direção do movimento causadas pela tortuosidade dos poros ao longo do fluxo.

Foram feitas duas medidas para cada amostra, em temperatura ambiente onde os parâmetros utilizados foram $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{atm}} = 715 \text{ mmHg}$; $\mu = 1,86 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$; $\rho = 1,11 \text{ kg/m}^3$; $L = 0,62 \text{ cm}$.

Através da curva obtida com a eq ... de Forchheimer's, com a regressão polinomial foram obtidos os valores de k_1 e k_2 .

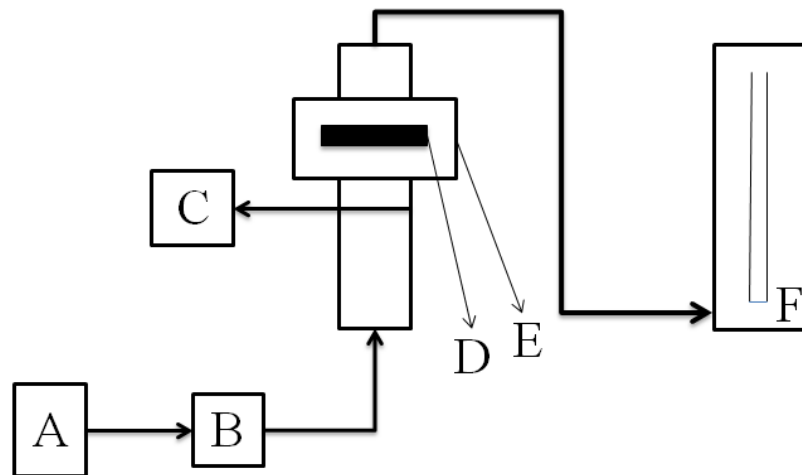


Figura 6 - Desenho esquemático do equipamento utilizado onde, A – compressor de ar; B – Válvula de controle de pressão; C – Leitor de pressão; D – Porta amostra adaptado de silicone com diâmetro de 2,2 cm; E – Porta amostra com diâmetro de 5,7 cm; F – bolhômetro.

A figura 5 representa o equipamento utilizado, onde foi necessário a adaptação do porta amostra para garantir que o fluxo de ar passasse apenas pela amostra.

Ensaio realizado no laboratório de caracterização de materiais da construção civil pertencente a Poli-Civil.

4.2.9 Resistência Mecânica por compressão

Foi utilizado o ensaio mecânico de compressão para avaliar a resistência mecânica da amostra. Nos materiais cerâmicos os ensaios de resistência são feitos por compressão devido à sua característica frágil, e essa resistência pode ser medida por flexão em três pontos ou por esmagamento da amostra. Devido a dificuldade de preparação da amostra para ensaio de flexão em três pontos foram preparadas amostras para ensaio de esmagamento.

O ensaio foi baseado na norma NBR 5739, onde foram preparados 2 corpos de prova para cada temperatura, com 10mm de diâmetro x 11mm espessura.

A norma se refere ao ensaio de compressão para corpos de prova cilíndricos, a resistência mecânica do material é dada pela tensão máxima necessária para o rompimento do corpo de prova dividido por sua área de seção transversal.

O ensaio consiste no esmagamento da amostra entre dois pratos e com carga conhecida, mantendo-se a velocidade do ensaio constante até o rompimento da mesma.



Figura 7 – Equipamento utilizado no ensaio de compressão.

O ensaio foi realizado em um equipamento da marca Kratos série KE com carregamento de 1000 kgf.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do pó precursor

O pó precursor de SnO₂ sintetizado foi caracterizado por difração de raios-X e pela análise de superfície específica pelo método BET.

Abaixo na figura 8 é apresentado o difratograma obtido, onde é possível observar picos bem alargados, uma característica de materiais em tamanhos nanométricos.

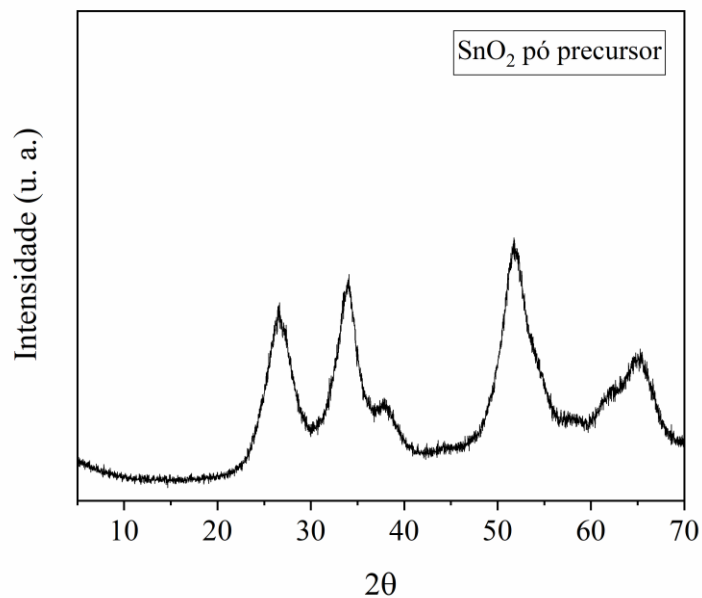


Figura 8 – Difratograma do pó SnO₂ precursor obtido por oxidação do estanho metálico.

O pó analisado apresentou tamanho de cristalito de 3,4 nm calculado através do software utilizando método rietveld, tamanho abaixo da média de 5 a 23 nm encontrada na literatura pelo método de síntese escolhido.

A análise de superfície das amostras apresentou resultado de 162 m²/g para o SnO₂ e 154 m²/g para o SnO₂ + 1% Fe. A amostra dopada apresentou menor área de superfície específica devido à adsorção do Fe na superfície do SnO₂.

5.2. Caracterização microestrutural

Os padrões de difração são apresentados na Fig.9 onde a) corresponde de SnO₂ puro e b) ao SnO₂ dopado. Os picos correspondem apenas a fase da cassiterita (cartão JCPDS n° 98-001-7039) não houve formação de segunda fase.

Nas temperaturas 500°C e 600°C os picos possuem formato alargado similar ao do pó precursor, conforme o aumento da temperatura há o engrossamento das nanopartículas e os picos passam a ser mais estreitos.

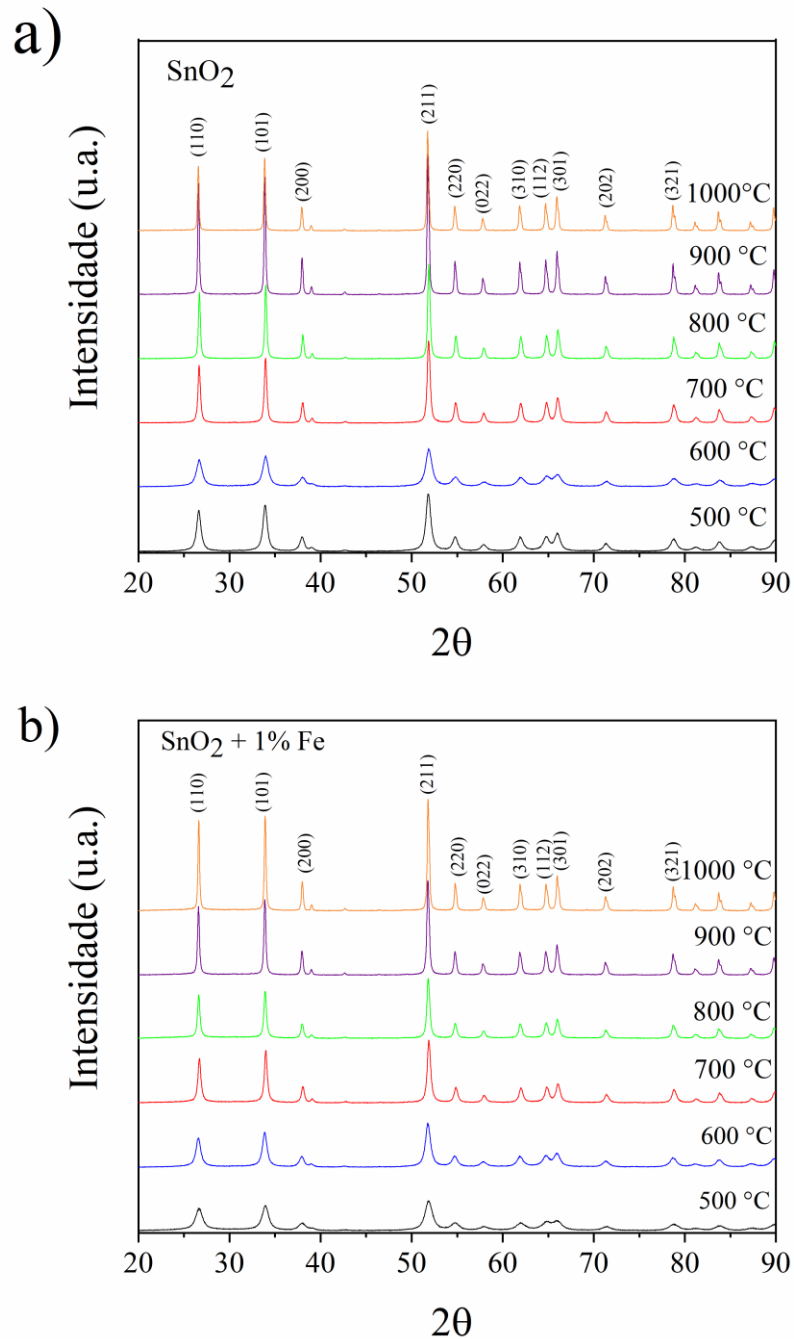


Figura 9 - Difratogramas das amostras onde a) SnO₂ e b) SnO₂ + 1% Fe.

Na figura 10 é possível observar que as amostras dopadas apresentaram tamanho de cristalito menor em todas as temperaturas quando comparadas com as amostras puras. O tamanho de cristalito aumentou sistematicamente conforme o aumento da temperatura.

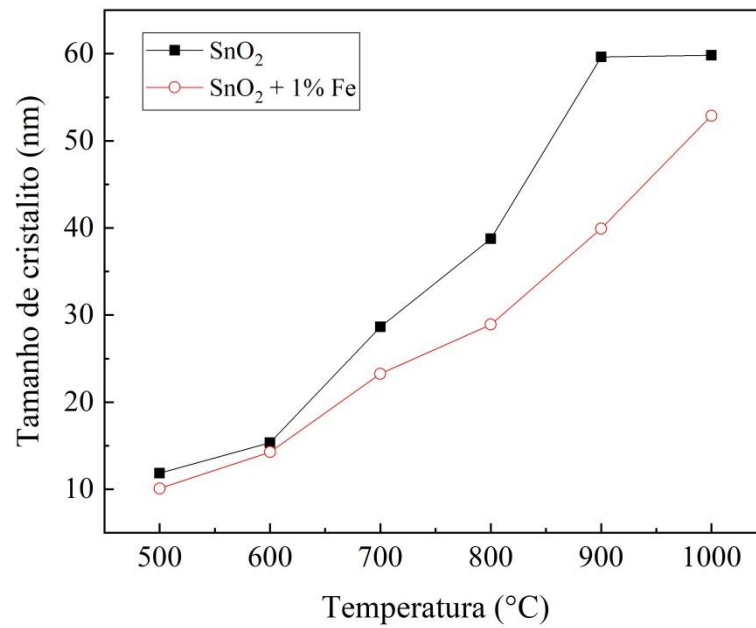


Figura 10 - Tamanho de cristalito de acordo com a temperatura de sinterização das amostras de SnO₂ e SnO₂ + 1% Fe.

A figura 11 mostra que ao contrário do tamanho de cristalito as amostras dopadas apresentaram maior área de superfície específica em todas as temperaturas, ou seja, a área de superfície específica é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito.

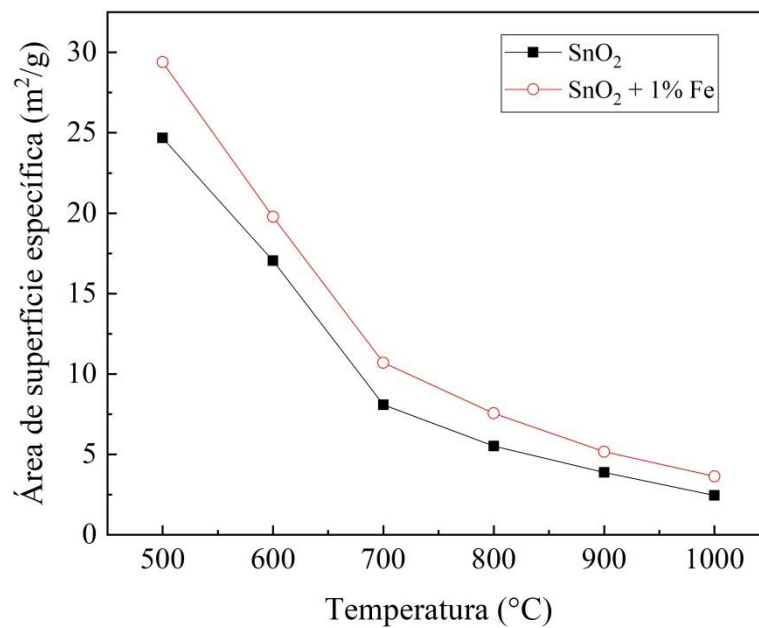


Figura 11 - Área de superfície específica do SnO₂ e SnO₂ + 1% Fe.

Tamanho de cristalito menores aliados a maiores áreas de superfície específica tem sido associados à segregação de interface. O excesso de interface gera uma diminuição na energia da interface e também um tamanho de cristalito menor. [

Tabela 2 - Massa específica das amostras de SnO₂ e SnO₂ + 1% Fe sinterizadas a 500°C e 1000°C

Temperatura (°C)	Amostra	Densidade (g/cm ³)	Área específica total (m ² /g)	Área do contorno de grão	Γ (μmol/m ²)	Γ _{GB} (μmol/m ²)
500	SnO ₂	6,55 ± 0,01	78,15 ± 0,67	26,73 ± 0,23	-	-
1000	SnO ₂	6,89 ± 0,00	15,47 ± 0,03	6,51 ± 0,03	-	-
500	SnO ₂ + 1% Fe	6,51 ± 0,01	91,3 ± 1,63	30,95 ± 0,55	0,00 ± 0,00	1,19 ± 0,02
1000	SnO ₂ + 1% Fe	6,87 ± 0,00	17,46 ± 0,22	6,91 ± 0,09	0,31 ± 0,01	7,00 ± 0,09

A tabela 2 mostra as massas específicas obtidas nas temperaturas de 500 e 1000 °C. Para o cálculo apresentado abaixo foi considerado que as partículas possuem formato esférico, portanto o cálculo da área específica total é:

$$AET = \frac{6}{\rho d} \quad (6)$$

Onde, ρ é a densidade e d é o tamanho de cristalito.

O cálculo da área do contorno de grão foi feito através da equação 7.

$$SGB = \frac{(AET - ASE)}{2} \quad \text{eq. (7)}$$

Foram calculadas as áreas de contorno de grão e área específica total e é possível observar que as amostras com Fe possuem área de contorno maior do que as amostras puras. O aumento na interface do contorno de grão foi associado à segregação preferencial no contorno de grão ao invés da superfície.

O excesso da superfície foi quantificado através da equação a seguir, e com os resultados dos ensaios de análise química apresentados na tabela ...:

$$\Gamma = n_{Fe}/ASE \quad \text{eq. (8)}$$

Onde, n_{Fe} corresponde ao número de moles do Fe lixiviado das amostras, e ASE corresponde à área de superfície específica obtida pelo método BET. Para o cálculo Γ_{GB}, foi calculada a diferença entre a quantidade total de Fe (n_T), solubilidade no bulk (n_{bulk}), e o excesso de superfície (n_s). Com a seguinte equação: n_{GB} = n_T - n_{bulk} - n_s. Considerando que a solubilidade no bulk é nula, como foi possível observar nos difratogramas, excesso do

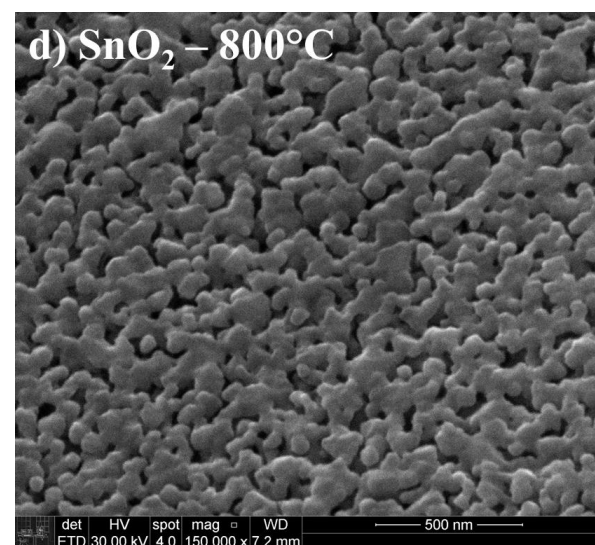
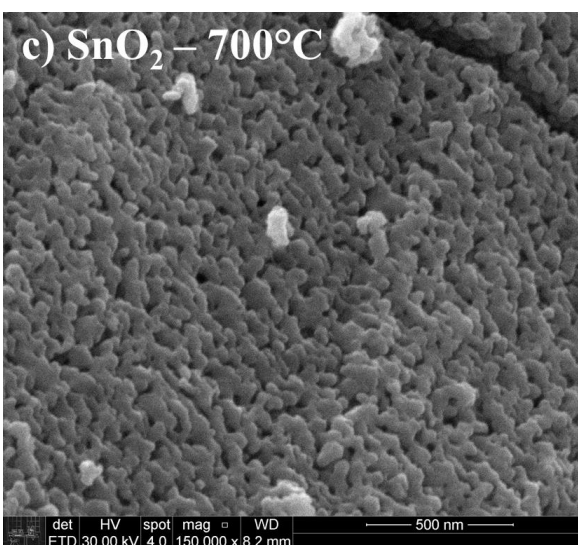
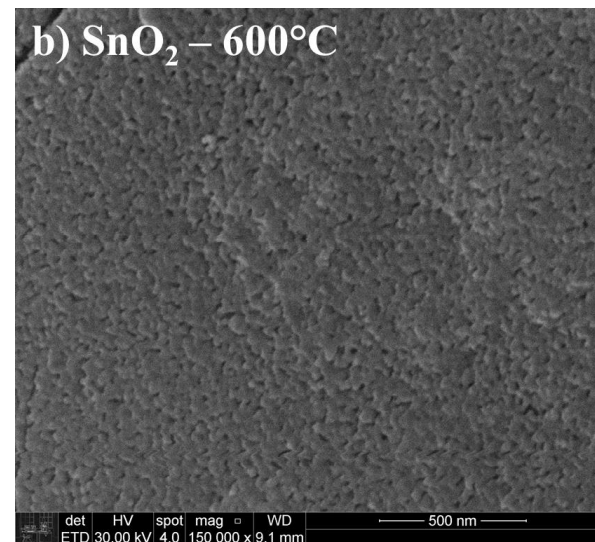
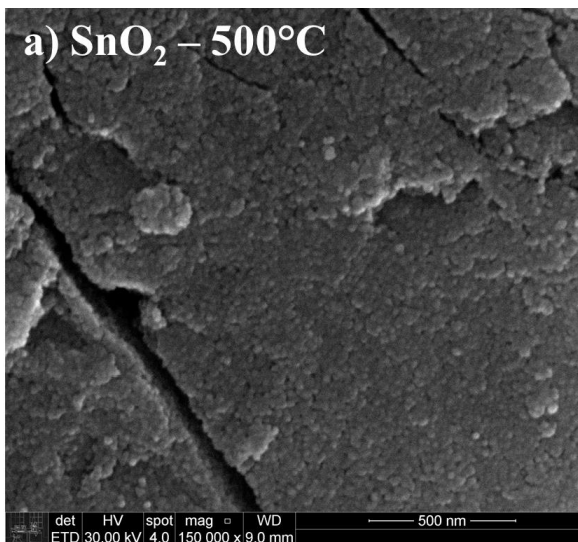
contorno de grão foi calculado como a fração entre o número de moles do Fe segregado e a área do contorno de grão.

Tabela 3 - análise quantitativa das amostras dopadas, obtidas em ensaio de ICP-OES.

SnO ₂ + 0,5% Fe	Fe (mg/ L)	Sn (mg/ L)
500 °C	-	-
1000 °C	0,29	-

A 500 °C, 100% do Fe segregou na superfície e na temperatura de 1000 °C aproximadamente 97,7% segregou.

As micrografias apresentadas abaixo nas figuras 12 e 13 acompanham o aumento do tamanho dos poros conforme o aumento da temperatura de sinterização.



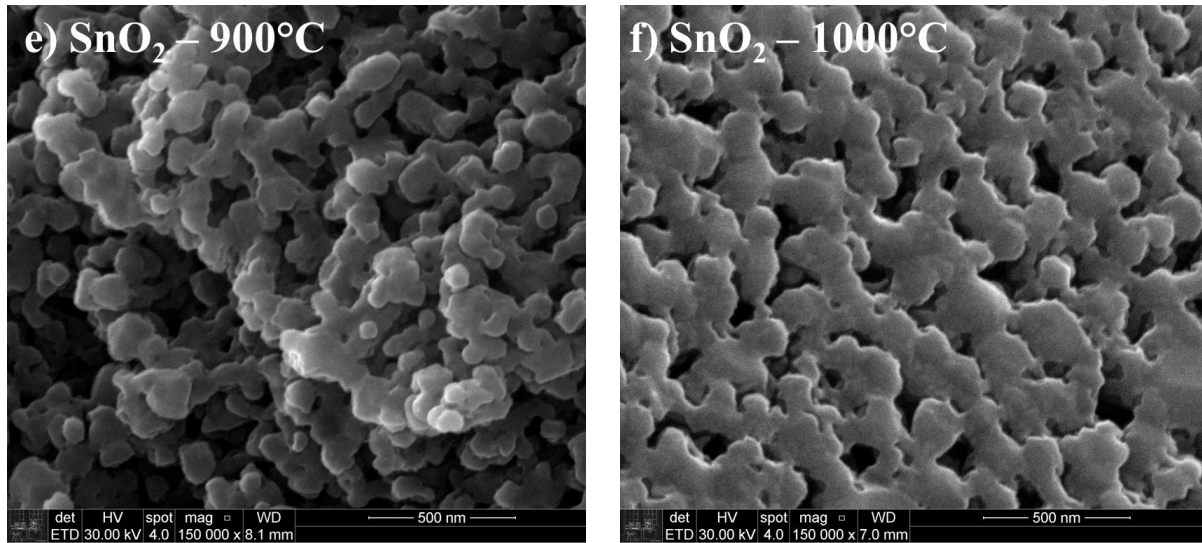
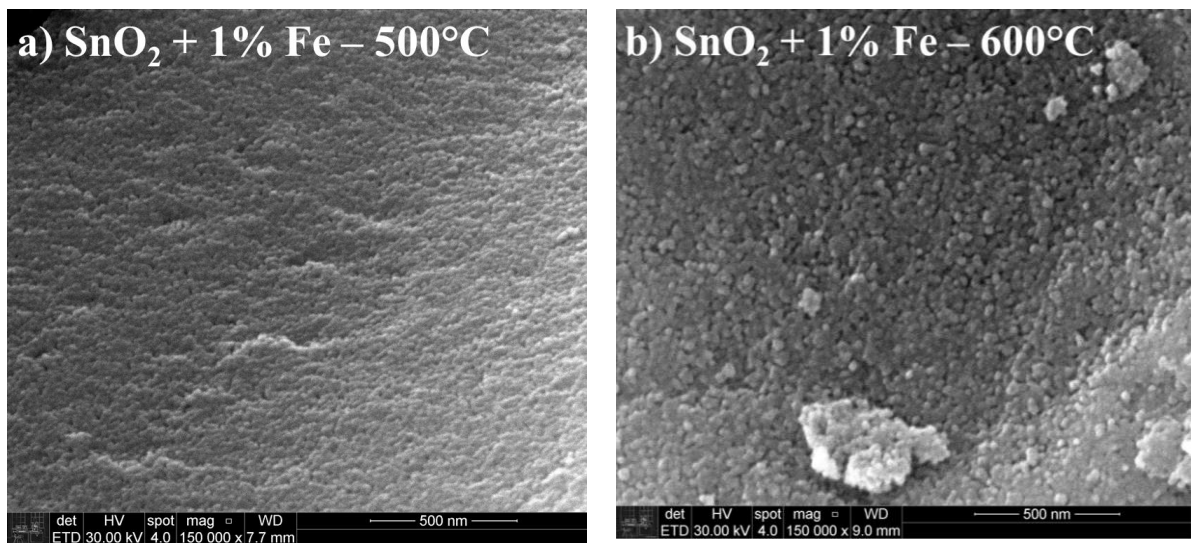


Figura 12 - Evolução da microestrutura do SnO₂ nas diferentes temperaturas de sinterização.

A amostra com adição de Fe apresentou estrutura semelhante como é possível observar na figura 13 a distribuição e tamanho dos poros ficou similar a da amostra pura.



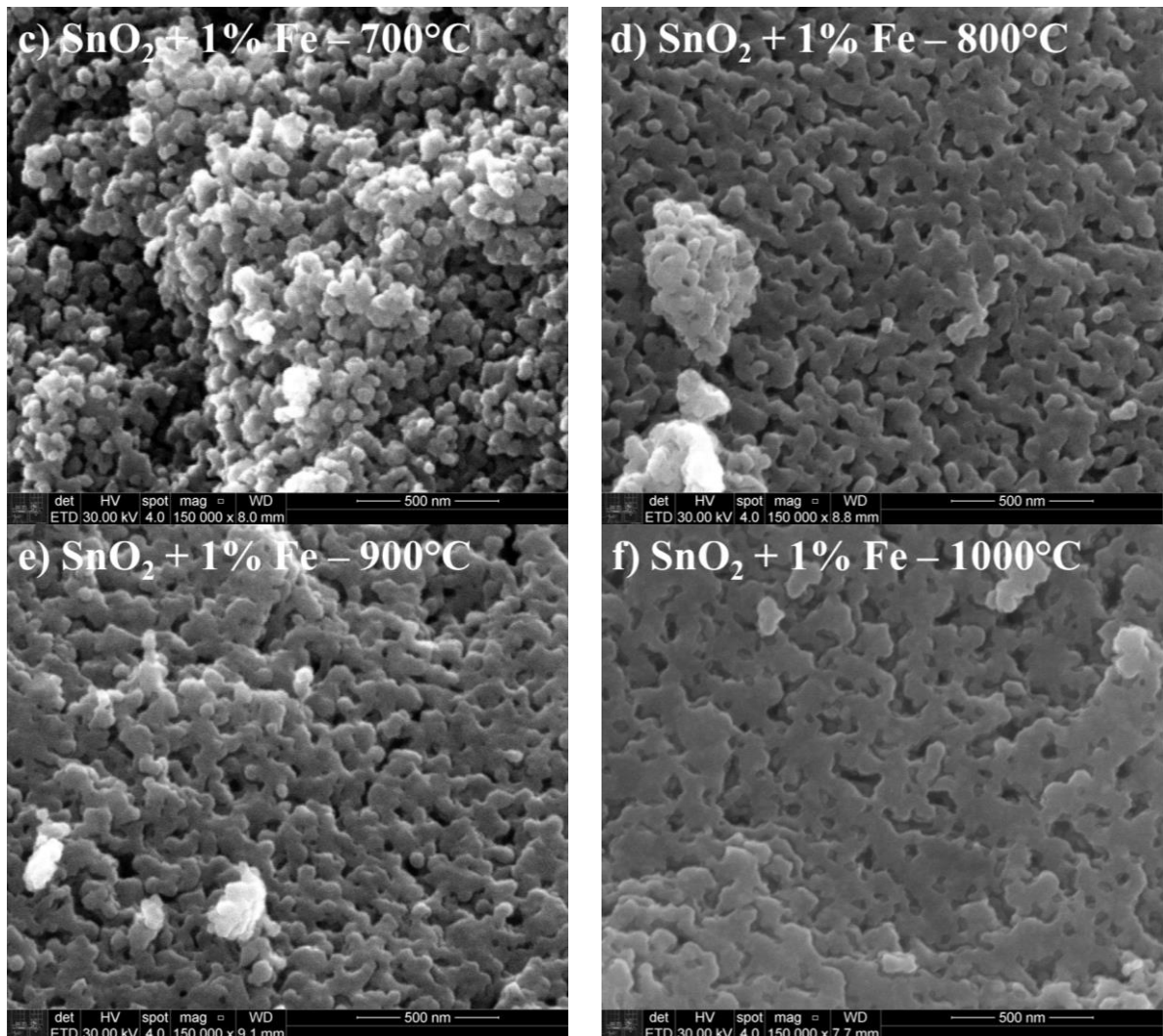


Figura 13 - Evolução da microestrutura do SnO₂ + 1% Fe nas diferentes temperaturas de sinterização.

As micrografias mostram a porosidade característica do SnO₂ encontrada na literatura, e estão de acordo com as porosimetrias que serão apresentadas a seguir.

A evolução do tamanho dos poros obtida por porosimetria de mercúrio apresentada na figura 14 mostra que tanto a) quanto b) mostram que há duas distribuições de tamanhos de poros, mostrando que o material aglomerou em dois tamanhos diferentes, com poros intra-aglomerados entre 0,01 e 0,1 μm e inter-aglomerados entre 0,1 e 1 μm .

Outra característica que vale ser destacada é que as curvas obtidas mostram que o volume de poros permaneceu constante conforme o aumento da temperatura, o tamanho dos poros aumentou simultaneamente com o crescimento dos grãos sem que houvesse muita retração. Foram feitas medidas da espessura e diâmetro das amostras antes e depois da sinterização para que fosse possível obter os valores de retração linear. Os valores calculados foram entre 7 e 10% de retração.

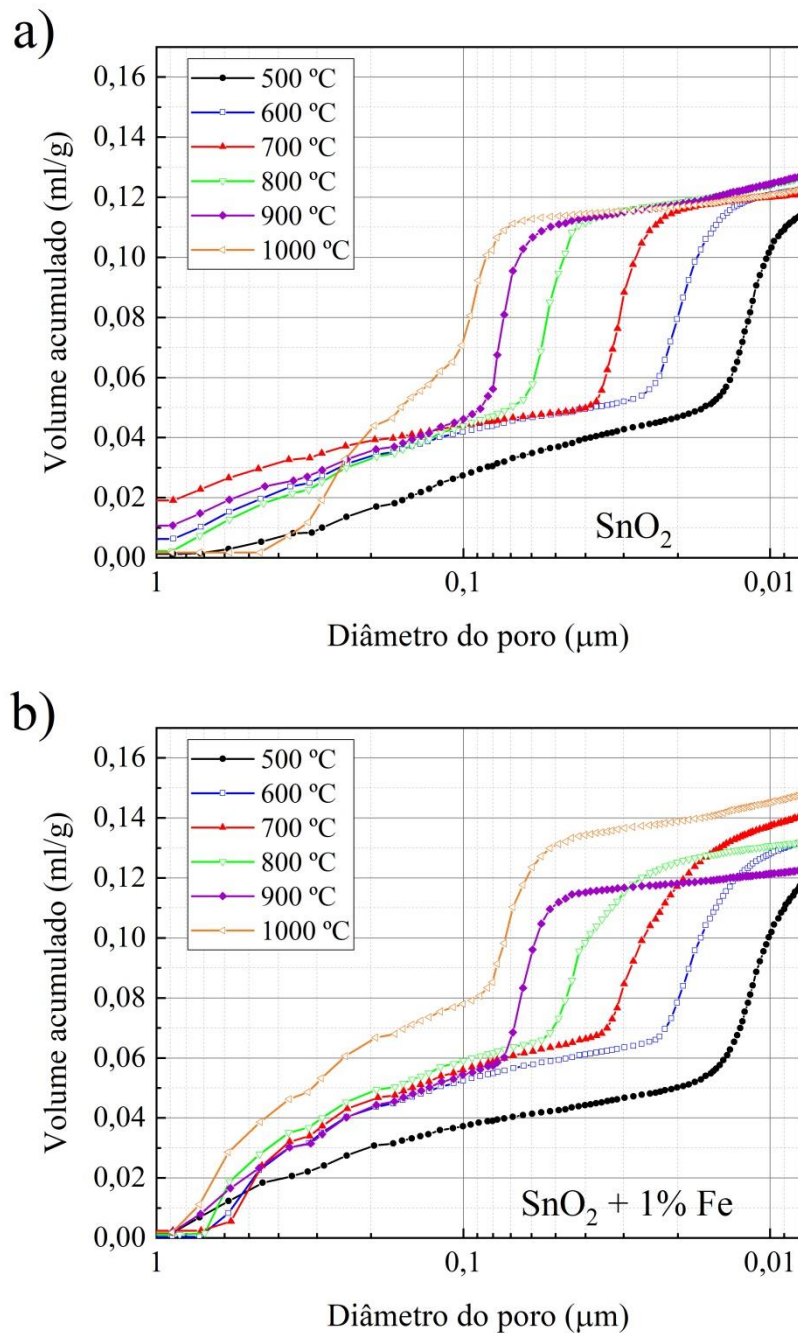


Figura 14 - Curvas de volume acumulado x diâmetro do poro para o SnO_2 e $\text{SnO}_2 + 1\% \text{Fe}$.

Já a figura 15 abaixo mostra o tamanho médio dos poros nas diferentes temperaturas, a amostra com ferro apresenta tamanho de poros ligeiramente menor em algumas temperaturas. Porém à 1000°C a amostra dopada apresentou poros maiores da ordem de 0,4 μm .

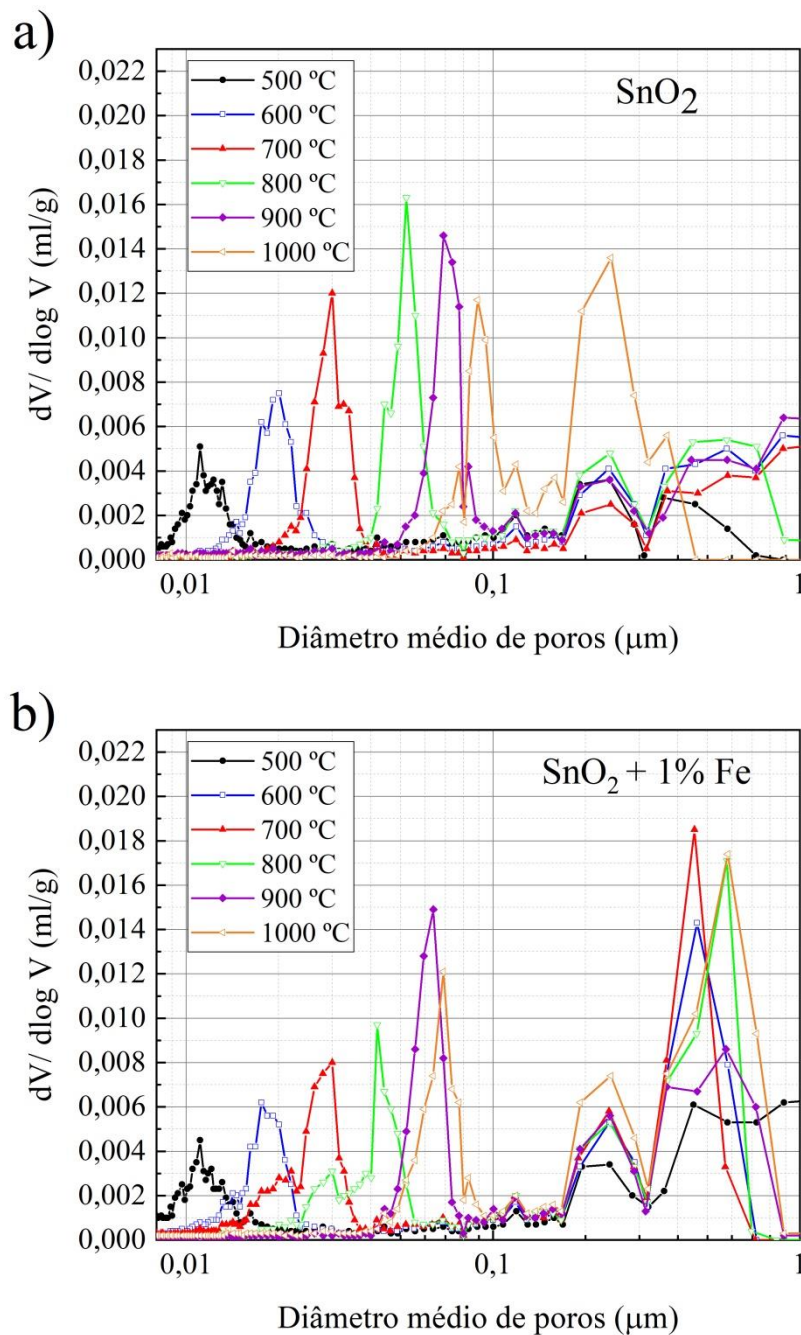


Figura 15 – Derivada das curvas de volume acumulado x diâmetro do poro para o SnO₂ e SnO₂+1%Fe.

5.3. Permeabilidade e Resistência mecânica

Com o ensaio de permeabilidade foi possível obter os valores de k_1 e k_2 , destacados nos gráficos apresentados na figura 13. Onde foram feitas duas medidas de cada amostra, e o resultado obtido apresentou pouca variação e os valores de R^2 foram – 0,98, sendo satisfatório e mostrando boa reprodutibilidade.

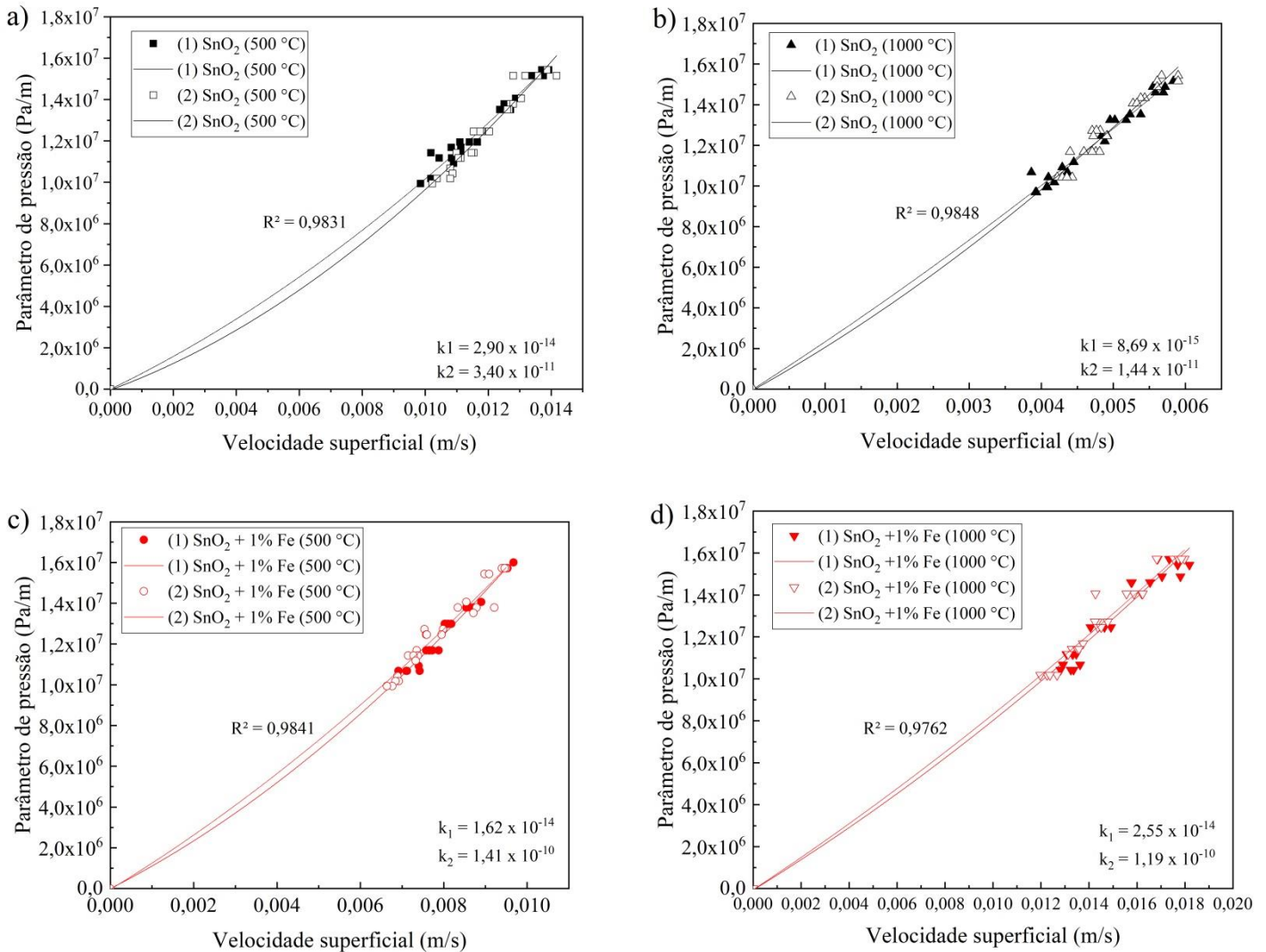
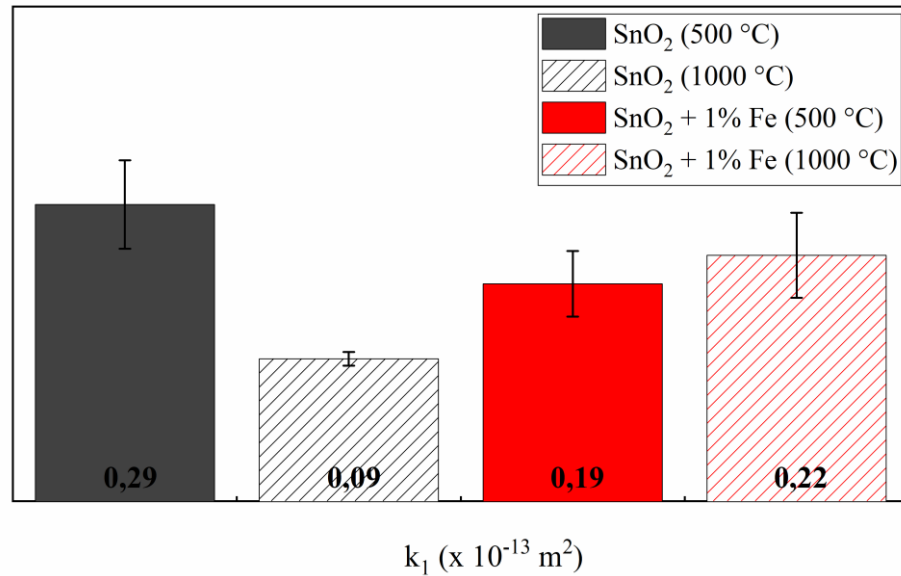


Figura 16 – Curvas obtidas nos ensaios de permeabilidade ao ar à temperatura ambiente para amostras a 500 e 1000 °C. Linha refere-se ao ajuste polinomial da equação de Forchheimer.

A figura 16. a) mostra a permeabilidade das amostras, a pura queimada a 500°C de apresentou a maior permeabilidade, seguidas das amostras dopadas com ferro e por último a amostra pura queimada a 1000°C.

Comparando as amostras dopadas com as puras, a presença do Fe não interferiu na interconectividade dos poros e na permeabilidade.

a)



b)

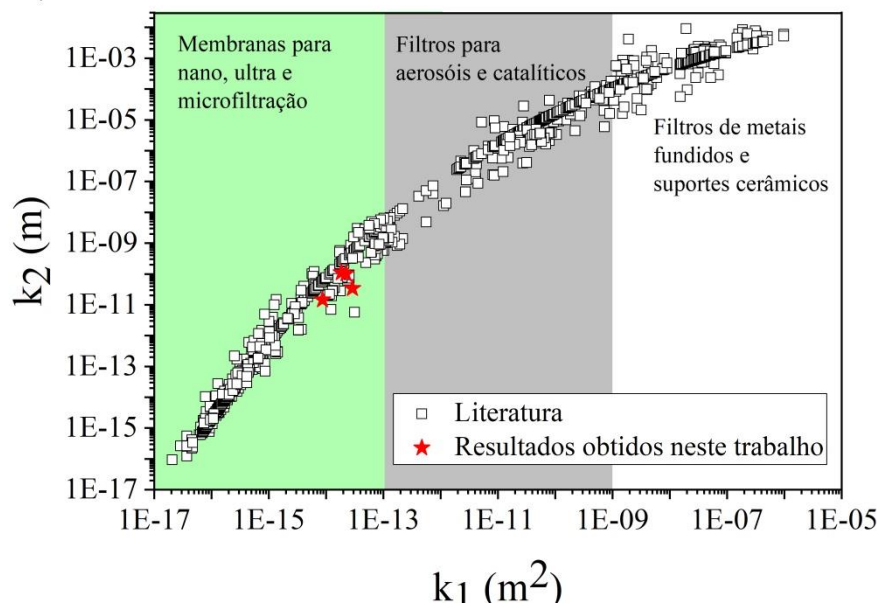


Figura 17 - (a) Permeabilidade de SnO_2 e $\text{SnO}_2 + 1\% \text{ Fe}$ a 500 e 1000 °C. (b) comparação dos resultados com a literatura.

A figura 17 b) mostra uma comparação com resultados obtidos na literatura e todas as amostras ficaram dentro da faixa que corresponde a amostras de nano, ultra e microfiltração. Até a amostra que possui menor permeabilidade continua dentro da faixa, ou seja foi possível obter uma faixa de permeabilidade com tamanho de poros nanométricos satisfatória em todas as amostras analisadas.

A figura 18 apresenta o comportamento mecânico em ensaio de compressão, onde é possível ver que as amostras dopadas apresentaram resistência mecânica muito maior que as

amostras puras, nas duas temperaturas houve aumento da resistência, a 500°C o aumento na resistência foi de 120% e na amostra a 1000°C o aumento foi de 171%.

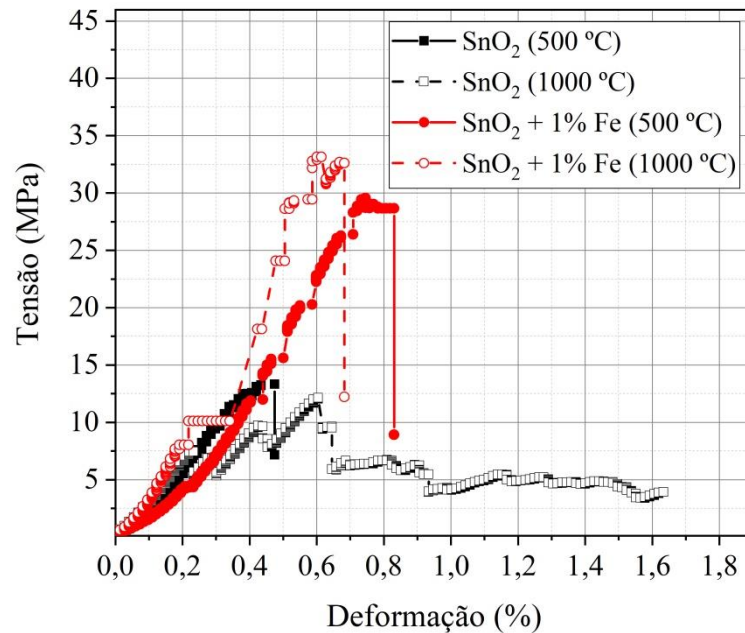


Figura 18 - Gráfico do comportamento das amostras de SnO₂ e SnO₂ + 1% Fe nas temperaturas de sinterização de 500°C e 1000°C em ensaio de compressão.

Como foi observado no ensaio de porosimetria a amostra dopada apresenta maior quantidade de poros entre 0,1 e 1 µm nas duas temperaturas, portanto os efeitos apresentados no ensaio de resistência a compressão não se devem à porosidade do material mas sim as propriedades alteradas com a segregação do Fe no contorno de grão. Mudando-se a ligação nessa região foi possível aumentar consideravelmente sua resistência mecânica.

Apresentando grandes vantagens para o processo de obtenção da membrana que mesmo em temperatura baixa (500 °C), apresentou resistência de 29,5 MPa. Tornando o processo mais econômico, pois as amostras dopadas apresentaram permeabilidade e resistência mecânica com valor bem próximo.

6. CONCLUSÃO

- A síntese do pó escolhida mostrou-se uma boa escolha, pois foi possível a obtenção de SnO_2 de uma forma simples econômica e de fácil reprodutibilidade, com reagentes simples e de fácil acesso, com reação ocorrendo em temperatura ambiente. Com alto rendimento e tamanho de cristalito de 3,4 nm;
- O método de obtenção da membrana através da compactação do pó e da sinterização também é um ótimo método e simples de ser reproduzido, conseguindo obter poros de dimensões nanométricas;
- As porosidades apresentadas nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e na porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram que o SnO_2 possui uma estrutura porosa que favorece sua utilização como membrana;
- O Fe_2O_3 segregou no contorno de grão, fato observado na diminuição do tamanho de cristalito e no aumento da área de superfície específica e também na quantificação pelo método da lixiviação química;
- A técnica de segregação de superfície mostrou-se um excelente método para aumentar a resistência mecânica. Houve aumento de 13,3 para 29,5 MPa em 500 °C e 12,2 para 33 MPa em 1000 °C;
- Além de todas essas vantagens a membrana obtida ainda apresentou permeabilidade característica de membranas de nano, ultra e microfiltração;
- As permeabilidades obtidas em ensaio de permeabilidade ao ar apresentaram bons resultados, a de maior permeabilidade foi a pura de 500 °C, seguida das amostras dopadas que apresentaram pouca variação entre 500 e 1000 °C, o que pode significar um ganho energético no processo de separação;
- Mesmo a amostra de menor permeabilidade ainda está dentro da faixa de microfiltração;
- Em resumo, o trabalho apresentou uma nova perspectiva na obtenção de cerâmicas porosas. É possível controlar o tamanho dos poros somente com o controle da temperatura, além de possibilitar obter amostras porosas e resistentes em baixas temperaturas de sinterização como 500 °C;

7. REFERÊNCIAS

1. MARTÍ-CALATAYUD, M. C., GARCÍA-GABALDÓN, M., PÉREZ-HERRANZ, V., SALES, S., MESTRE, S. **Synthesis and electrochemical behavior of ceramic cation-exchange membranes based on zirconium phosphate**. *Ceramics International*, 39, 2045 – 4054, 2013.
2. HABERT, C.A.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers., 2006
3. MADAENI, S.S. (1999) **The application of membrane technology for water disinfection**. *Journal of Water Research*, v. 33, n. 2, p. 301-308.
4. SHIMAMURA, Akihiro et al. Fabrication and characterization of porous alumina with denser surface layer by direct foaming. **Journal Of The Ceramic Society Of Japan**, [s.l.], v. 125, n. 1, p.7-11, 2017. Ceramic Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.16171>.
5. SISKENS, C.A.M., Chapter 13 **Applications of ceramic membranes in liquid filtration**, in *Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf and L. Cot, Editors. 1996, Elsevier. p. 619-639.
6. MIYAKE K., HIRATA Y., SHIMONOSONO T., SAMESHIMA S., **The Effect of Particle Shape on Sintering Behavior and Compressive Strength of Porous Alumina**, *Materials*, 11 (2018) 1137.
7. SU, Hungai; JOHNSON, D. Lynn. **Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering**. *Journal Of The American Ceramic Society*, [s.l.], v. 79, n. 12, p.3211-3217, dez. 1996. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08097.x>.
9. BHAVE, I.; RAMESH, R. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications**. New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84, 1991.
10. NÓBREGA, R.; HABERT, A.C.; BORGES, C.P. **Introdução aos Processos de Separação por Membranas**, PEQ-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, (1999).
11. NÓBREGA, R. **Membranas: Uma Tecnologia Alternativa para o Tratamento de Efluentes**, FEEMA, Rio de Janeiro. 1998.
PONTIDA, M. et al. **Seawater nanofiltration (NF): fiction or reality?**. *Desalination*, 158, 277-289, (2003).
12. CHEREMISINOFF, N.P. **Liquid Filtration**, 2nd edition, Butterworth-Heineman, USA, (1998).
13. (DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. de Araújo. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. *Cerâmica*, [s.l.], v. 48, n. 308, p.223-230, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132002000400010>.

14. BALDASSO, C.; BARROS, T.C.; TESSARO, I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination*, v. 278, p. 381-386, 2008.
15. CURTO, K. A. S. **Produção de cerâmicas porosas a partir de argilas e resíduos**, 2003, 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
16. COSTA, H. de S. Fabricação de biocerâmicas de matriz porosa com estrutura em alúmina, recobrimento superficial de fosfato de cálcio e zinco incorporado à superfície. Tese de Pós Graduação – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
17. SOUZA, E.; RAMBO, C. R.; MORAES, E. g.; FERNANDES, C. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. **Influência do método de produção nas propriedades de vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 2006, Foz do Iguaçu.
18. AL-SHAMMIRI, M.; SAFAR.; AL-DAWAS, M. **Evaluation of Two Different Antiscalants in Real operation at the Doha Research Plant**. *Desalination*, v.128, p.1-16, 2000.
19. ALVES, Thais de Lima. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Ciência de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Cap. 2.
20. E. R. Leite, J. A. Cerri, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 669.
21. J. M. Herrmann, J. Disdier, A. Fernández, V. M. Jiménez, J. C. Sánchez-López, *Nanostructured Mater.* 8 (1997) 675.
22. ARMOA, M.H.; JAFELICCI Jr, M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia: FATEC – JB**, São Paulo, v.2, n. 1, p. 80-97, 2011.
23. BAILEY, B.; CRABTREE, M.; TYRIE J.; ELPHICK J.; KUCHUK F.; ROMANO C.; ROODHART L. **Water control**, *Oilfield Review* 12, p.30-51, 2000.
24. CHAIN, K. K.; BROWNSTEIN, A. M. **Ceramic membranes**. *Ceramic Bulletin*, v.70, nº4, p. 703-707, 1991.
25. CURBELO, F. D. S.; **Estudo da Remoção de Óleo em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo, por Adsorção em Coluna Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Programa de pós-graduação em engenharia química. UFRN. Natal/RN, 2002.

26. HONG, A.; FANE, A. G.; BURFORD, R. **The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions.** *Desalination*, v.144, n. 1-2, p. 185-191, 2002.

27. HONG, A.; FANE, A. G.; BURFORD, R. **Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions.** *Journal of Membrane Science*, v.222, p. 29-39, 2003.

28. JUDD, S. & JEFFERSON, B. **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use.** Oxford: Elsevier. (2003).

29. JUNIOR, M. J.; VARANDA, L.C., **Química e Sociedade: O Mundo dos Colóides.** *Química Nova Escola*. Nº 9, maio, 1999.

30. KOSUTIC, K. et al. **Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity.** *Separation and Purification Technology*, 37, 177-185, (2004).

31. LABBEZ, C. et al. **Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane.** *Separation and Purification Technology*, 30, 47-55, (2003).

32. MANSUR, H. S.; SILVA, R. F.; ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; LOBATO, Z. **FTIR and UV-visible characterization of bovine serum albumin protein incorporation in porous sol-gel matrices.** *Journal of International Federation for Medical and Biological Engineering*, v37, sup2, p.372, 1999.

33. MOHAMMAD, A.W.; TAKRIFF, M.S. **Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes,** *Desalination*, 157, 105-111, (2003).

34. MULDER; M. **Basic Principles of Membrane Technology;** Klumer Academic Publishers, 1991.

35. RAMOS, G.M. **Fibras Ocas Compostas para Osmose Inversa e Nanofiltração Baseadas em Poli(álcool vinílico) com Resistência a Agentes Oxidantes e Incrustações Orgânicas.** Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

36. SAMPAIO, J. A.(Ed.) ; FRANÇA, S. C. A.(Ed.); BRAGA, P. F. A. (Ed). **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais.** Rio de Janeiro: CETEM, 2007. 570p.

37. SILVA, R. F.; VASCONCELOS. W. L. **Influence of processing variables on the pore structure of silica gels obtained with TEOS.** *Material Research*, v.2, n.3, p. 197-200, 1999.

38. VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWIEK, R. J. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane,** Argonne National Laboratory, U.S., 2004.

39. XU, Y., LEBRUN, R.E. **Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane effect of pH, ionic strength and solute type** Journal of Membrane Science, 239, 9-15, (2004).