



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ILIANA DE OLIVEIRA GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES  
OBTIDAS A PARTIR DE UM RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ALUMINA**

**Campina Grande - PB**

**2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ILIANA DE OLIVEIRA GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES  
OBTIDAS A PARTIR DE UM RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ALUMINA**

Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais  
da Universidade Federal de Campina Grande, como  
parte dos requisitos para obtenção do  
Título de Doutora em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Hélio de Lucena Lira, Ph.D

**Campina Grande - PB**

**2014**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G963d

Guimarães, Iliana de Oliveira.

Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares obtidas a partir de um resíduo da produção de alumina / Iliana de Oliveira Guimarães. – Campina Grande, 2014.

97 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".

Referências.

1. Membranas Cerâmicas. 2. Resíduo de Alumina. 3. Caracterização.  
I. Lira, Hélio de Lucena. II. Título.

CDU 666.3-127(043)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES OBTIDAS  
A PARTIR DE UM RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ALUMINA

ILIANA DE OLIVEIRA GUIMARÃES

Tese Aprovada em 29/08/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



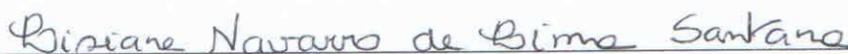
---

Dr. Hélio de Lucena Lira  
(Orientador)  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
(Examinador Interno)  
UAEMa/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana  
(Examinadora Interna)  
UAEMa/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup> Djane de Fátima Oliveira  
(Examinadora Externa)  
UEPB



---

Dr.<sup>a</sup> Wilma Sales Cavalcanti  
(Examinadora Externa)  
PNPD/UFCG

## DEDICO ESTE TRABALHO

Ao meu esposo Sidinei,  
sem sua ajuda,  
este trabalho não teria sido possível.

Aos meus filhos, Athos e Dante,  
que nasceram no meio desta jornada e  
deram um novo sentido a minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de desenvolver este doutorado.

Ao meu orientador, Prof. Hélio de Lucena Lira, pelos ensinamentos, sugestões e colaboração para a realização deste trabalho.

Aos Professores Heber C. Ferreira, Gelmires de A. Neves e Tomás J. A. de Melo pelos vários ensaios (DRX, EDX, Granulometria, MEV e análises térmicas) realizados no Laboratório de Caracterização da UAEMA.

Ao Prof. Marcus Vinícius Lia Fook, pelos ensaios de MEV feitos no CertBio.

Ao Prof. Kepler B. França, por disponibilizar o Labdes para os testes de fluxo.

A Profa. Lisiane N. de L. Santana e ao aluno de doutorado Wherllyson Patrício Gonçalves, pela ajuda com os ensaios de porosidade.

Ao aluno de iniciação científica Moisés I. R. Neto, que me auxiliou nos testes de fluxo.

A minha irmã, Eveline, por ter conseguido a matéria-prima utilizada no desenvolvimento das membranas cerâmicas.

A minha mãe, Maria das Graças, e meu irmão, Osvaldo Jr., pelo incentivo para a finalização deste trabalho.

Aos colegas do doutorado que estiveram ao meu lado nestes anos de pesquisa.

A ANP/PRH 25 e a Capes pelo apoio financeiro.

A Deus por mais esta oportunidade de crescimento.

## TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA TESE

### Participação em Congressos com Apresentação de Trabalhos

- **Guimarães, I.O.**; Lira, H.L.; Silva, S.K.; Dias, S.L.; Lima, R.C.O. Alumina Residue Characterization to Produce Tubular Ceramic Membranes. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology (Ptech), Florianópolis, Brazil, 2011.
- Lima, R.C.O.; **Guimarães, I.O.**; Lira, H.L.; Neves, G.A.; Silva, C.D.; Farias, M.C.S. Development of Ultrafiltration Tubular Ceramic Membranes Using in their Composition Granite Residue. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology (Ptech), Florianópolis, Brazil, 2011.
- **Guimarães, I.O.**; Lira, H.L.; Lima, R.C.O.; Cunha, A.L.; Silva, S.K. Use of Alumina Residue in the Manufacture of Low Cost tubular Ceramic Membranes. IV Congresso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro (CLECV), Aveiro, Portugal, 2011.
- Cunha, A.L.; Farias Neto, S.R.; Lima, A.G.B.; Souza, J.S.; **Guimarães, I.O.**; Chaves, A.C. Avaliação numérica do escoamento de água em membranas cerâmicas usadas na microfiltração. IV Congresso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro (CLECV), Aveiro, Portugal, 2011.
- Lima, R.C.O.; Lira, H.L.; Neves, G.A.; **Guimarães, I.O.** Influence of Sintering Temperature on Average Pore Diameter of tubular Ceramic Membranes. IV Congresso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro (CLECV), Aveiro, Portugal, 2011.
- **Guimarães, I.O.**; Lira, H.L.; Lima, R.C.O.; Silva, S.K. Characterization of Tubular Ceramic Membranes Produced from an Alumina Residue. VIII Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas (CITEM), Salta, Argentina, 2012.
- Lima, R.C.O.; Lira, H.L.; Silva, M.C.; **Guimarães, I.O.**; Neves, G.A.; Chaves, A.C. Indigo Separation Using Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membrane. VIII Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas (CITEM), Salta, Argentina, 2012.
- **Guimarães, I.**; Lira, H.; Guimarães, E.; Silva, S.K. Development and Characterization of Tubular Ceramic Membranes Produced from an Alumina Residue. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop (AQW), Perth, Australia, 2012.
- Silva, M.F.; Costa, D.L.; Gomes, J.; Neves, G.A.; Menezes, R.R.; Lira, H.L.; **Guimarães, I.O.**; Santana, L.N.L. Misturas de Caulim e Resíduo de Alumina como Fonte Alternativa de Obtenção de Mulita. 20<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Joinville, Brasil, 2012.

### **Artigos Publicados em Revista**

- **Guimarães, I.O.**; Lira, H.L.; Silva, S.K.; Dias, S.L.; Lima, R.C.O. Alumina Residue Characterization to Produce Tubular Ceramic Membranes. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1508-1513, 2012.
- Lima, R.C.O.; **Guimarães, I.O.**; Lira, H.L.; Neves, G.A.; Silva, C.D.; Farias, M.C.S. Development of Ultrafiltration Tubular Ceramic Membranes Using in their Composition Granite Residue. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 652-656, 2012.

### **Artigo Selecionado para Participação Patrocinada**

- **Guimarães, I.**; Lira, H.; Guimarães, E.; Silva, S.K. Development and Characterization of Tubular Ceramic Membranes Produced from an Alumina Residue. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop (AQW), Perth, Australia, 2012.

## RESUMO

O processo Bayer, utilizado para a obtenção de alumina, usa bauxita como matéria-prima. Este processo abrange quatro estágios: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. O resíduo gerado na etapa de calcinação é um produto com pequeno tamanho de partícula, conhecido como ESP dust. Esta pesquisa teve como objetivo desenvolver membranas cerâmicas tubulares utilizando em sua composição o ESP dust, um pó de alumina do precipitador eletrostático, e uma argila bentonítica. Inicialmente, foi realizada a caracterização dos precursores. Foram analisadas duas amostras do resíduo, uma do resíduo bruto e outra do resíduo calcinado a 1200°C. Essas amostras apresentaram um alto teor de alumina nas suas composições químicas. As fases gibbsita e  $\alpha$ -alumina foram identificadas no resíduo bruto e, após sua calcinação, a gibbsita foi totalmente transformada em  $\alpha$ -alumina. Observou-se que não houve alterações significativas no tamanho e morfologia das partículas após a calcinação, mas durante este processo, as partículas tornaram-se porosas, provavelmente devido às mudanças de fase cristalina da alumina e a saída de água dos cristais. Dentre vinte formulações diferentes testadas para produzir membranas cerâmicas, quatro composições apresentaram os melhores resultados com relação ao processamento por extrusão: duas composições com o resíduo bruto e duas com o resíduo calcinado. Neste trabalho, as membranas tubulares compostas pelo resíduo de alumina e pela argila bentonítica foram produzidas por extrusão e foram sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C. Foi observado que as membranas produzidas apresentaram superfícies com poros distribuídos. A porosidade aparente variou entre 47,70% (composição com 60% de resíduo calcinado e 40% de argila bentonítica sinterizada a 1000°C) e 58,40% (composição com 70% de resíduo bruto e 30% de argila bentonítica sinterizada a 1000°C). Foram realizados ensaios de fluxo tangencial com água deionizada em pressões de 1,0; 1,5 e 2,0 Bar. O maior fluxo permeado (909,24L/h.m<sup>2</sup>) foi observado para as membranas feitas da composição contendo 70% de resíduo bruto e 30% de argila bentonítica sinterizadas a 1100°C, aplicando pressão de 1 Bar.

**Palavras-chave:** Membranas cerâmicas, resíduo de alumina, caracterização.

## ABSTRACT

The Bayer process uses bauxite as raw material to obtain alumina. This process includes four stages: digestion, clarification, precipitation and calcination. The waste generated during the calcination step is a product with small particle size, known as ESP dust. This research aimed to develop tubular ceramic membranes using in its composition the ESP dust, an alumina powder from electrostatic precipitator, and a bentonite clay. Initially, the characterization of the precursors was performed. Two samples were studied, one from crude residue and other from calcined residue at 1200°C. These samples showed a high content of alumina in chemical compositions. The gibbsite and  $\alpha$ -alumina phases were identified in crude residue and after calcination gibbsite was completely transformed into  $\alpha$ -alumina. Were observed no significant changes in particles size and morphology after calcination, but during this process, the particles become porous, probable due changes in crystalline phase of alumina and the water outlet of crystals. Among twenty different formulations tested to produce ceramic membranes, four compositions showed better results with regard to the extrusion processing: two compositions with crude residue and two with calcined residue. In this paper, tubular membranes produced from alumina residue and bentonite clay were sintered at 900, 1000 and 1100°C. It was observed that the produced membranes had surfaces with distributed pores. The apparent porosity was between 47.70% (composition with 60% of calcined residue and 40% of bentonite clay sintered at 1000°C) and 58.40% (composition with 70% of crude residue and 30% of bentonite clay sintered at 1000°C). Tangential flow tests were performed with deionized water at pressures of 1.0; 1.5 and 2.0 Bar. Higher permeate flow rate (909,24L/h.m<sup>2</sup>) was observed for membranes made of a composition containing crude residue (70%) and bentonite clay (30%) sintered at 1100°C, applying pressure of 1 bar.

**Keywords:** Ceramic membranes, alumina residue, characterization.

## SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

**ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas

**ATG** - Análise Termogravimétrica

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Óxido de Alumínio

**α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - α-alumina

**BPF** - Baixo Ponto de Fusão

**DRX** - Difração de Raios X

**DTA** - Análise Térmica Diferencial

**EDX** - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

**ICDD** - International Center for Diffraction Data

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**PDF** - *Powder Diffraction File*

**RB** - Resíduo de Alumina Bruto

**RC** - Resíduo de Alumina Calcinado

**UAEMa** - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

**UEPB** - Universidade Estadual da Paraíba

**UFCG** - Universidade Federal de Campina Grande

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	13
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	13
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>14</b>
2.1 Classificação das Membranas .....	14
2.2 Porosidade das Membranas .....	15
2.3 Processos de Separação por Membranas.....	16
2.3.1 <i>Microfiltração</i> .....	16
2.3.2 <i>Ultrafiltração</i> .....	17
2.3.3 <i>Nanofiltração</i> .....	18
2.4 Filtração Convencional e Filtração Tangencial .....	19
2.5 Membranas Cerâmicas.....	20
2.6 Membranas Cerâmicas Desenvolvidas a partir de Resíduos Industriais .....	21
2.7 Resíduos Sólidos .....	23
2.8 Alumina ESP <i>dust</i> .....	24
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
3.1 Materiais .....	27
3.1.1 <i>Resíduo de Alumina</i> .....	27
3.1.2 <i>Argila Bentonítica, Argila Ball Clay, Amido e Óleo Diesel</i> .....	27
3.2 Métodos .....	27
3.2.2 <i>Formulações Preliminares</i> .....	29
3.2.3 <i>Caracterização das Matérias-Primas</i> .....	31
3.2.4 <i>Fabricação das Membranas Tubulares</i> .....	34
3.2.5 <i>Caracterização das Membranas Cerâmicas</i> .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1 Calcinação do Resíduo.....	43
4.2 Formulações .....	43
4.3 Caracterização das Matérias-Primas .....	48
4.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	50
4.3.3 <i>Granulometria por Difração de Laser</i> .....	52
4.3.4 <i>Análise Química</i> .....	55
4.3.5 <i>Análise Térmica</i> .....	56

4.4 Caracterização das Massas Cerâmicas.....	59
4.4.2 <i>Análise Química</i> .....	60
4.4.3 <i>Análise Térmica</i> .....	62
4.4.4 <i>Granulometria por Difração de Laser</i> .....	66
4.4.5 <i>Difração de Raios X</i> .....	70
4.5 Caracterização das Membranas Cerâmicas.....	75
4.5.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	75
4.5.2 <i>Porosidade Aparente</i> .....	82
4.5.3 <i>Medidas de Fluxo</i> .....	84
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as membranas são largamente utilizadas em processos de separação na indústria química, metalúrgica, têxtil e de papel, em aplicações farmacêuticas, tratamento de efluentes industriais e residenciais, reciclagem e dessalinização de água, recuperação de produtos químicos, separação óleo/água e processamento de alimentos e bebidas (LENNTECH, 2014).

Segundo Bhave (1991), as membranas cerâmicas possuem diversas vantagens, principalmente no que se refere à alta estabilidade química, mecânica e térmica e à sua longa vida útil. Apresentando um alto custo de fabricação como uma desvantagem.

Por outro lado, a maioria dos processos químicos gera uma série de rejeitos que exigem um grande investimento econômico para a sua manipulação. A reciclagem de resíduos industriais para a produção de materiais com alto valor agregado atrai um grande interesse da sociedade em geral, e em particular, dos pesquisadores (AYALA et al., 2010).

Um exemplo destes processos é a obtenção de alumina pelo processo Bayer. O resíduo gerado no último estágio desse processo é um produto com pequeno tamanho de partícula, comumente chamado de pó do precipitador eletrostático ou alumina ESP *dust* (SANCHO et al., 2009).

Esse material particulado muito fino, proveniente de filtros eletrostáticos, não satisfaz as especificações industriais para sua utilização ou para a produção de alumínio. A quantidade produzida desse rejeito é muito alta e ele é descartado junto à lama vermelha (principal resíduo da fabricação da alumina) em barragens e aterros industriais, onde fica armazenado por tempo indeterminado nesses lagos de resíduos, gerando a necessidade do seu reaproveitamento (GONÇALVES, 2003; RUTZ et al., 2008 e SANCHO et al., 2009).

Nesse trabalho estudou-se a utilização desse rejeito da produção de alumina no desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares. Deste modo, a preparação de membranas cerâmicas usando um resíduo de alumina é interessante tanto do

ponto de vista ambiental, por reduzir o impacto causado pelo descarte desse rejeito gerado durante o processo de produção de alumina, como por seu baixo custo, pela aplicação de um resíduo industrial como matéria-prima alternativa.

## **1.1 Objetivos**

### ***1.1.1 Objetivo Geral***

Desenvolver membranas cerâmicas tubulares a partir de composições contendo um resíduo proveniente do processo de produção de alumina.

### ***1.1.2 Objetivos Específicos***

- Preparar composições de massas cerâmicas, com diferentes teores de resíduo de alumina, para fabricação de membranas cerâmicas;
- Caracterizar as matérias primas e as formulações desenvolvidas por difração de raios X, granulometria a laser, microscopia eletrônica de varredura, análises químicas e térmicas;
- Obter membranas cerâmicas tubulares por extrusão;
- Estudar diferentes temperaturas de sinterização;
- Caracterizar as membranas produzidas por microscopia eletrônica de varredura, porosidade aparente e medidas de fluxo permeado com água deionizada.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

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

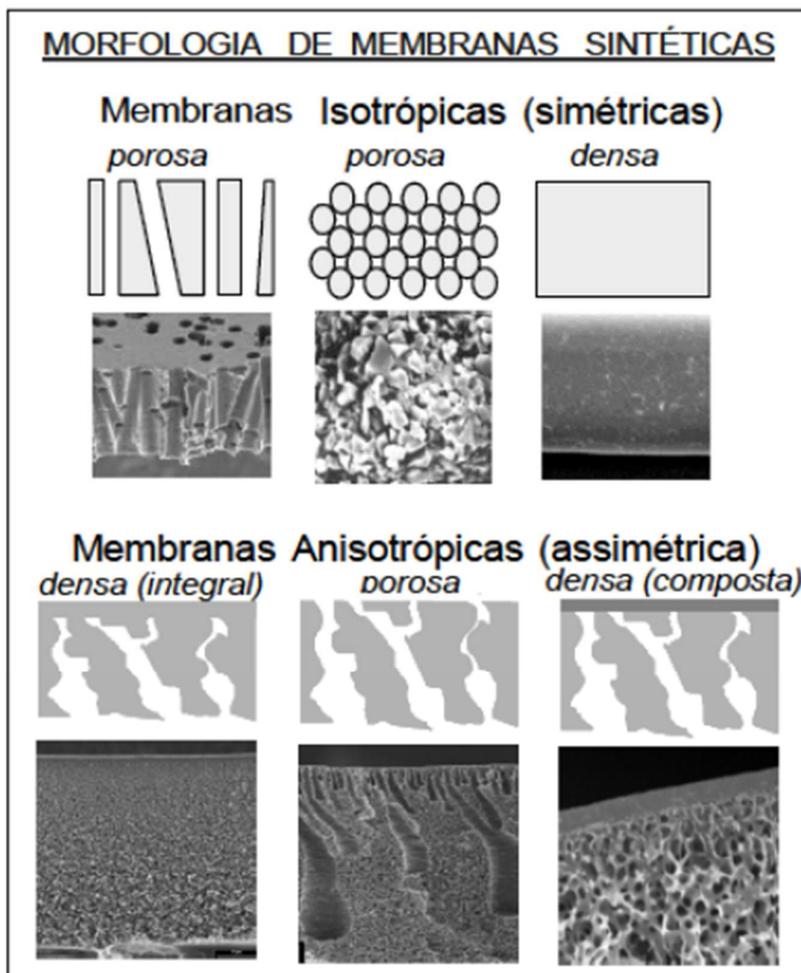
As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais e são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: os materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como cerâmica, metal, vidro e carbono (HABERT et al., 2006 e MIKULÁSEK et al., 1993).

### **2.1 Classificação das Membranas**

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada e que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa (HABERT et al., 2006).

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (Figura 1). As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (HABERT et al., 2006).

**Figura 1** - Representação esquemática e micrografias das morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas sintéticas.



Fonte: Habert et al. (1997)

## 2.2 Porosidade das Membranas

A porosidade relaciona a parte sólida e a quantidade de vazios, os poros. Ela pode ser denominada, em relação à região superficial da membrana, como densidade de poros, a qual é definida como quantidade de poros por unidade de área da membrana. Independente da forma dos poros é imprescindível que estes sejam passantes, pois são estes que contribuem efetivamente para o fluxo permeado (BASSETTI, 2002).

A determinação do tamanho médio de poro e da distribuição de tamanhos de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas porosas. Como os poros de uma membrana não são idênticos e uniformes, não é correto se referir a um tamanho único de poros. Devido à variedade de tamanho de poros encontrada numa membrana, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros, conhecida como curva de corte, para determinação do tamanho médio destes poros. Desta curva é definido o valor da massa molar da menor espécie, para a qual se obtém uma rejeição de 90% (BASSETTI, 2002 e HO e SIRKAR, 2001).

## **2.3 Processos de Separação por Membranas**

Dentre os processos de separação por membranas, os que mais utilizam membranas cerâmicas são microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração (SILVA, 2009).

### **2.3.1 Microfiltração**

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 $\mu$ m, sendo, portanto indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na microfiltração, o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido (HABERT et al., 2006).

As membranas de microfiltração têm um tamanho bem definido de poros e a separação é conseguida com base no efeito de peneiramento. Os poros das membranas são suficientemente grandes para permitir o transporte do fluxo por convecção (LI, 2007).

Mulder (1996) enumera algumas aplicações industriais deste processo:

- esterilização a frio de bebidas e produtos farmacêuticos;
- clarificação de sucos de fruta, vinhos e cervejas;
- produção de água ultrapura para a indústria de semicondutores;

- tratamento de efluentes;
- separação de emulsões óleo-água;
- biotecnologia e tecnologia biomédica;
- tratamento de água.

### **2.3.2 Ultrafiltração**

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de ultrafiltração apresentam poros na faixa entre 0,001 e 0,1 $\mu$ m, portanto mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Por este motivo as diferenças de pressão através da membrana variam na faixa de 2 a 10 bar (HABERT et al., 2006).

Na ultrafiltração a rejeição de solutos é determinada com base no tamanho dos poros e distribuição de tamanho dos poros da membrana, e as interações entre a superfície da membrana com o solvente e os solutos (LI, 2007).

Mulder (1996) cita que as aplicações podem ser encontradas em campos como:

- indústrias de alimentos e laticínios;
- indústrias farmacêuticas, químicas, têxteis e metalúrgicas;
- indústrias de papel e couro;
- tratamento de água.

Tanto a microfiltração como a ultrafiltração funcionam principalmente por exclusão de tamanho, permitindo que as espécies menores passem através da membrana, enquanto as maiores são retidas (NOBLE e STERN, 1995).

### **2.3.3 Nanofiltração**

Os processos de osmose inversa e nanofiltração permitem a passagem seletiva de uma determinada espécie (solvente), enquanto que outras espécies, os solutos, são retidos parcialmente ou completamente. A separação do soluto e a permeabilidade do solvente são características da membrana e são dependentes do material e da estrutura da membrana. A principal diferença entre os dois processos é que a membrana de osmose inversa rejeita todos os solutos, incluindo os íons monovalentes, enquanto que a membrana de nanofiltração só pode rejeitar íons multivalentes sem seletividade para íons monovalentes (LI, 2007).

Na nanofiltração os poros variam entre 0,1 e 1,0nm (SILVA, 2009). Embora geralmente muito similar à osmose inversa em termos químicos da membrana, as membranas de nanofiltração são mais abertas e, portanto, com baixa rejeição a sais, mas com fluxo permeado elevado. A nanofiltração pode ser operada em pressões mais baixas e vem sendo utilizada em um número crescente de aplicações. (HABERT et al., 2006 e MULDER, 1996).

Pesquisas para a preparação de membranas cerâmicas de nanofiltração têm sido desenvolvidas recentemente e têm sido relatadas membranas preparadas de óxido de titânia, zircônia, sílica-zircônia, hafnia e  $\alpha$ - alumina. A maioria destas membranas de nanofiltração é preparada usando o processo sol-gel, onde um suporte cerâmico poroso é revestido com uma camada de um óxido metálico que determina o tamanho final dos poros. Isto fornece uma grande vantagem no controle do diâmetro dos poros através da escolha apropriada de soluções coloidais no estágio final do revestimento (LI, 2007).

A nanofiltração é também um processo movido pela diferença de pressão, que pode variar entre 5 e 25 bar (SILVA, 2009). Benfer et al. (2004) menciona algumas aplicações da nanofiltração em:

- Indústrias de alimentos e laticínios;
- Indústrias farmacêuticas;
- Indústrias têxteis;
- Reciclagem de efluentes.

## 2.4 Filtração Convencional e Filtração Tangencial

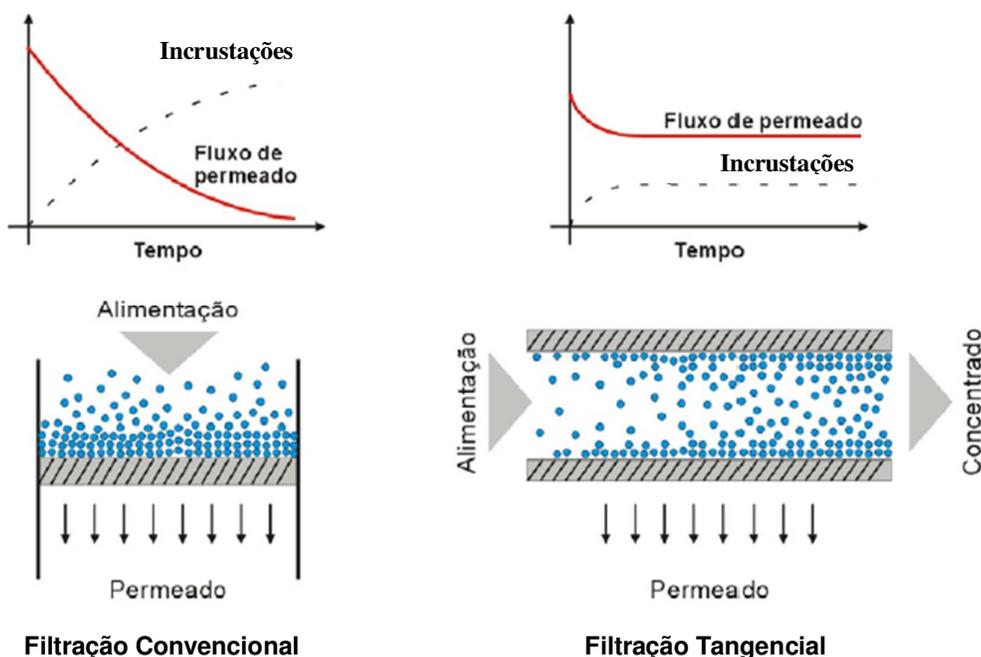
O processo de filtração por membranas pode ser realizado em dois tipos de configuração: convencional (frontal) ou tangencial (fluxo cruzado). Na filtração convencional, o fluido permeado escoia perpendicularmente através de uma membrana, enquanto que todas ou a maioria das partículas são retidas e se acumulam com o tempo sobre a superfície da membrana. Como resultado, o processo deverá ser parado periodicamente para remover as partículas ou para substituir a membrana (HO e SIRKAR, 2001).

Na filtração tangencial, ao contrário da filtração convencional, esta camada de partículas não se acumula indefinidamente. Devido ao arraste do material depositado na superfície da membrana, a camada formada permanece relativamente fina. Devido a isso, fluxos relativamente elevados podem ser mantidos ao longo de períodos de tempo prolongados (HO e SIRKAR, 2001). Portanto, a configuração de fluxo cruzado diminui o acúmulo dos sólidos retidos na superfície da membrana, atenuando os fenômenos de incrustações (Figura 2).

A eficiência de uma membrana depende da sua capacidade de separar as partículas de uma maneira seletiva e do fluxo que pode ser alcançado através desta membrana (MIKULÁSEK et al., 1993).

Uma grande diferença no funcionamento dos dois regimes é a conversão por passagem. Na filtração convencional, todo o fluido que entra na membrana ou é retido na superfície dela ou emerge como permeado, de modo que a conversão pode se aproximar de 100% já na primeira passagem. Para uma configuração com fluxo cruzado, muito mais da alimentação passa pela membrana ao invés de passar através dela, e a conversão por passagem para várias membranas em série é geralmente <20%. Reciclar permite a conversão final ser muito mais elevada (NOBLE e STERN, 1995).

**Figura 2** - Esquema da filtração convencional e da filtração tangencial.



**Fonte:** Adaptado de Ho e Sirkar (2001).

No fluxo cruzado, o fluido a ser filtrado é bombeado através da membrana, em paralelo à sua superfície. Apenas uma pequena fração do fluido que passa pela membrana realmente flui através dela. Ao manter a velocidade do outro lado da membrana, o material retido pela membrana é removido da sua superfície. Uma vez que há pouco acúmulo de material retido na superfície da membrana, existe uma menor tendência de bloqueio dos poros da membrana, e a saída pode ser mantida a um nível mais elevado do que é possível em um mesmo sistema de funcionamento em fluxo convencional (NOBLE e STERN, 1995).

## 2.5 Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas têm sido cada vez mais empregadas em uma série de setores industriais, pois podem oferecer várias vantagens, como alta estabilidade química, mecânica e térmica, vida útil longa, facilidade de limpeza, economia de

energia, simplicidade de operação e ocupação de pouco espaço físico (BHAVE, 1991; SILVA, 2009; LENNTECH, 2014).

Como consequência, um grande número de pesquisas tem focado no desenvolvimento de novos materiais para membranas cerâmicas e suas aplicações nos últimos anos. Vários materiais têm sido usados na fabricação destas membranas, dentre os quais se destacam alumina, sílica, zircônia e titânia. (CAO et al., 2014 e LU et al., 2014). Muitos outros materiais, como mulita e cordierita, também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (SILVA e LIRA, 2006).

Entretanto, estas membranas apresentam a desvantagem do seu alto custo de fabricação. Por isso, o desenvolvimento de membranas cerâmicas à base de resíduos industriais pode agregar valor econômico para estes materiais, muitos dos quais, produzidos em grandes quantidades em todo o mundo e ainda sem aplicação (DONG et al., 2009).

## **2.6 Membranas Cerâmicas Desenvolvidas a partir de Resíduos Industriais**

Atualmente, as tecnologias adotadas pelo mercado devem ser eficientes não apenas do ponto de vista técnico, mas também ecológico. O desenvolvimento de materiais e produtos ambientalmente sustentáveis é mais que uma alternativa, é uma exigência do mercado cada vez mais competitivo e consciente das demandas do planeta (LIMA, 2014).

O foco ambiental da tecnologia de membranas ainda está voltado quase que exclusivamente para sua aplicação, como por exemplo, em tratamento de efluentes industriais. A utilização de resíduos industriais na fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo ainda tem sido pouco relatada e analisada nos últimos anos. Muito pouco se tem discutido acerca de uma produção mais limpa e ecológica (LIMA, 2014).

Em um trabalho semelhante foi pesquisada a possibilidade de desenvolver suportes porosos para a produção de membranas cerâmicas a partir de um resíduo

de alumina. Nesse estudo, Avci et al. (1996) comparou o uso de uma alumina comercial, Alcoa A-16 SG, e da Seydisehir alumina, que é o resíduo do eletrofiltro de uma planta de alumina produzida pelo processo Bayer em Istambul (Turquia). Os substratos foram preparados por prensagem a seco em forma de discos com diâmetro de 40mm e espessura de 2,5mm. Estes discos foram sinterizadas a 1200 e 1400°C com taxa de aquecimento de 1°C /min. Os substratos sinterizados foram revestidos com boemita e, em seguida, submetidos a 600°C durante 3h. O fluxo de água foi determinado com água ultrapura. Foi constatado que a sinterização a 1400°C diminuía a porosidade dos substratos produzidos a partir da Seydisehir alumina, enquanto aumentava o tamanho dos poros. A sinterização dos substratos a 1400°C diminuiu a porosidade para um nível suficiente para suportar pressões de até 10bar, sem qualquer efeito negativo sobre o volume de fluxo. Observou-se que quanto maior a porosidade dos substratos, mais densa era a camada superior da membrana. Foi concluído que os suportes obtidos poderiam ser utilizados em processos de microfiltração, mas deveriam ser avaliados para altas pressões.

Tavares (2011) desenvolveu membranas cerâmicas tubulares por extrusão, usando em sua composição um resíduo de caulim, bentonita, *ball clay* e talco. Neste estudo foram utilizadas quatro temperaturas de sinterização: 850, 900, 950 e 1000°C. A composição química da massa crua continha quantidades elevadas de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. A porosimetria através de intrusão de mercúrio identificou poros com tamanhos médios de 0,159; 0,162; 0,175 e 0,220µm, adequados ao uso em microfiltração e porosidades de 43,4; 44,3; 42,2 e 41,2%, para temperaturas de sinterização de 850, 900, 950 e 1000°C respectivamente. Nos ensaios de permeabilidade, através de fluxo tangencial com água dessalinizada, para as membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C foram encontrados valores médios de 53,87; 65,85; 66,20 e 72,75Kg/h.m<sup>2</sup> respectivamente. As membranas foram aplicadas no tratamento da água de um poço artesiano e reduziram significativamente a turbidez da água, com um rendimento próximo a 100% para todas elas.

Lima (2014) pesquisou o desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de duas composições diferentes contendo um resíduo de granito, para serem testadas na separação do corante índigo em efluente da indústria têxtil.

As membranas fabricadas com bentonita, resíduo de granito e quartzo, foram conformadas por extrusão e queimadas a 750, 800, 850 e 900°C. Foi realizada uma análise do fluxo tangencial com água deionizada e, em seguida, um estudo preliminar onde as membranas foram avaliadas com solução de índigo simulando um efluente da indústria têxtil. As membranas que apresentaram melhor desempenho foram testadas com um efluente real de índigo. O diâmetro equivalente médio dos poros das membranas ficou entre 0,06µm e 0,60µm e a porosidade próxima de 29%. Os fluxos com água deionizada aumentaram com o aumento do diâmetro equivalente dos poros e com a pressão através das membranas. As membranas foram eficazes na retenção de índigo, apesar de ter sido observada uma diminuição do fluxo tangencial devido ao entupimento dos poros das membranas com moléculas de índigo.

Suportes de mulita porosos para membranas cerâmicas de baixo custo foram fabricados a partir da reciclagem de cinzas voláteis de carvão com a adição de bauxita natural no trabalho de Cao et al. (2014). Foram utilizados aditivos para provocar o crescimento de cristais de mulita com diferentes morfologias. Os suportes fabricados apresentaram alta porosidade, sem degradação da resistência mecânica. Estudos anteriores (DONG et al., 2009; DONG et al., 2010; FANG et al., 2011; JEDIDI et al., 2011) já haviam pesquisado a fabricação de membranas a partir de cinzas voláteis, que é um subproduto gerado durante a combustão do carvão em centrais termoelétricas, onde a sílica e a alumina são os principais componentes associados com uma quantidade menor de outros óxidos metálicos.

## **2.7 Resíduos Sólidos**

A relação entre resíduos e problemas ambientais é mais evidente no campo dos resíduos sólidos, uma vez que seu grau de dispersão é bem menor do que o dos líquidos ou gasosos. Os resíduos sólidos, que antes eram entendidos como meros subprodutos do sistema produtivo, passaram a ser encarados como responsáveis por graves problemas de degradação ambiental (DEMAJOROVIC, 1995).

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, que exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

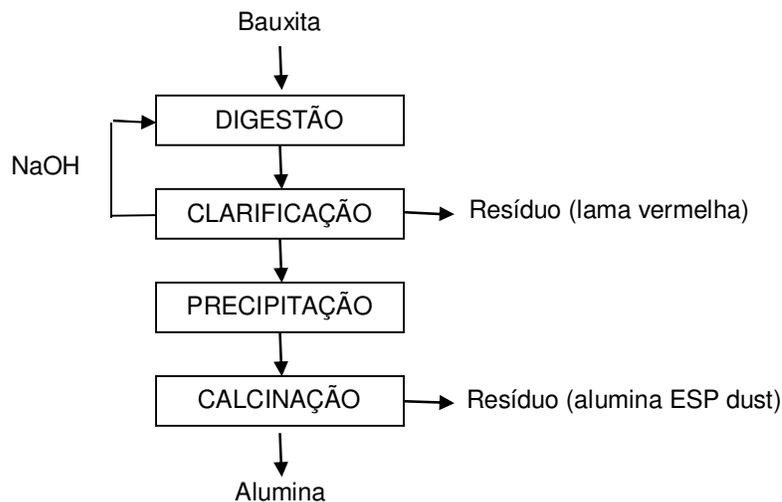
No Brasil, diversos pesquisadores vêm intensificando estudos sobre reciclagem de resíduos para uso como matérias-primas alternativas para diversos fins industriais. As propriedades de certos resíduos ou materiais secundários permitem a incorporação destes em massas cerâmicas para fabricação de produtos, em substituição parcial ou total das matérias-primas convencionais utilizadas normalmente na formulação destas massas (BRASILEIRO, 2005).

## **2.8 Alumina ESP *dust***

O processo Bayer para a obtenção de óxido de alumínio (alumina) usa bauxita como matéria-prima. A bauxita, um minério de cor marrom-avermelhada, deve apresentar no mínimo 30% de alumina para que a produção de alumínio seja economicamente viável (ABAL, 2014 e SANDRÉ, 2014). Este processo envolve quatro etapas: digestão, clarificação, precipitação e calcinação.

O pó de alumina do precipitador eletrostático é um resíduo gerado no último estágio do processo Bayer, durante a calcinação do hidróxido de alumínio (Figura 3). Este resíduo é um produto heterogêneo, composto por  $\alpha$ -alumina, aluminas de transições diferentes e hidróxidos que não completaram o seu processo de calcinação (SANCHO et al., 2006, SANCHO et al., 2009 e AYALA et al., 2010).

**Figura 3** - Fluxograma simplificado do Processo Bayer.



**Fonte:** Adaptado de Silva Filho et al. (2007).

Esse rejeito contém ainda uma pequena porcentagem de carvão originado da etapa de calcinação do processo Bayer (SANT'ANNA, 2008 e GONÇALVES, 2003). Segundo Gomes (2010) ele apresenta uma coloração escura devido ao carbono presente na sua composição.

Devido ao seu pequeno tamanho de partícula, o pó deixa o calcinador de leito fluidizado por sua parte superior e é coletado no precipitador, evitando que o mesmo fique na alumina final, que seria, nesse caso, de má qualidade para a solução da célula eletrolítica, no processo de redução (SANCHO et al., 2009 e AYALA et al., 2010). Este resíduo de alumina recuperado é comumente referido como pó do precipitador eletrostático ou alumina ESP dust.

Esses finos retidos no filtro eletrostático são gerados em grande quantidade, podendo corresponder a 3-8% em relação à quantidade total de alumina recuperada do calcinador. No caso de uma planta de alumina de 1,2 milhões de toneladas por ano, a quantidade de pó de alumina pode chegar a 80.000-100.000 toneladas por ano (SANCHO et al., 2009).

Ele fica armazenado por tempo indeterminado em lagos de resíduos de bauxita, piscinas de lama vermelha (Figura 4), por isso surge à necessidade do seu

reaproveitamento, tanto para uma melhor economia de matérias-primas (sustentabilidade), como também para evitar problemas ambientais (RUTZ et al., 2008 e SANCHO et al., 2009).

**Figura 4** - Lago de resíduo de bauxita.



**Fonte:** Silva Filho et al. (2007).

Um exemplo é a Planta de Alumínio Seydisehir na Turquia: uma quantidade considerável desse resíduo é produzida por ano (~ 150 mil toneladas), no entanto, devido ao seu alto teor alcalino e outras impurezas, este resíduo de alumina não pode ser usado na forma como é recebido, sendo essencial um tratamento para melhorar suas propriedades como matéria-prima cerâmica para usos industriais (ERKALFA et al., 1996).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

- Resíduo de alumina do precipitador eletrostático;
- Argila bentonítica proveniente de Boa Vista - PB;
- Argila *ball clay*, proveniente de Alhandra - PB;
- Amido de milho em pó;
- Óleo Diesel comercial.

##### **3.1.1 Resíduo de Alumina**

O resíduo de alumina utilizado neste estudo é um pó de alumina proveniente do precipitador eletrostático, um resíduo gerado no processo Bayer, durante a calcinação do hidróxido de alumínio.

Foram analisadas e comparadas duas amostras, uma do resíduo bruto (RB), como fornecido pela indústria, e outra do resíduo calcinado (RC). O processo de calcinação do resíduo será apresentado no item 3.2.1.

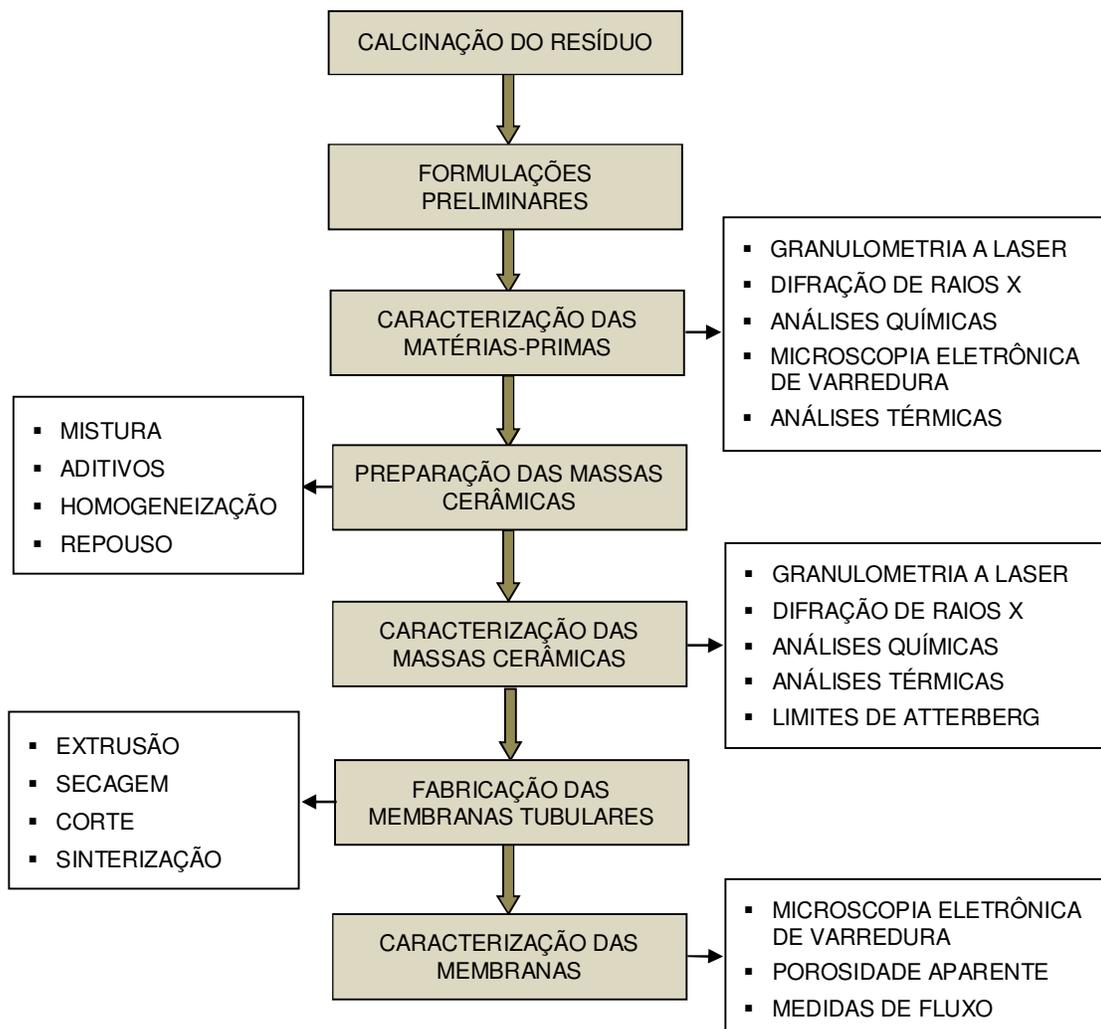
##### **3.1.2 Argila Bentonítica, Argila Ball Clay, Amido e Óleo Diesel**

Estes materiais foram utilizados para fornecer plasticidade às massas cerâmicas, possibilitando o processamento por extrusão.

#### **3.2 Métodos**

As etapas ilustradas no fluxograma da Figura 5 foram empregadas na preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares.

**Figura 5** - Fluxograma das etapas empregadas na preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares.



**Fonte:** Adaptado de Lima (2014).

### 3.2.1 Calcinação do Resíduo

Para obtenção da amostra RC, realizou-se a calcinação do resíduo de alumina (Figura 6), com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, a partir da temperatura ambiente até atingir 1200°C. O tempo no patamar de calcinação da amostra foi de 1 hora. Após o qual, o forno desligou-se automaticamente e o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente foi realizado dentro do próprio forno. Utilizou-se um forno elétrico MAITEC, com controlador *FlyEver*, modelo FE50RPN.

**Figura 6** - Resíduo de alumina antes de ser calcinado.



Fonte: Própria (2011).

### **3.2.2 Formulações Preliminares**

Baseando-se em composições de massas cerâmicas de trabalhos anteriores que utilizaram alumina comercial (Maia, 2006 e Silva, 2009), foram testadas vinte composições diferentes buscando produzir membranas cerâmicas a partir de formulações contendo um resíduo de alumina do precipitador eletrostático.

#### **Argila *Ball Clay***

Foram analisadas oito formulações contendo o resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e a argila *ball clay* em diferentes proporções, apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Proporção em massa das matérias-primas usadas nas composições com resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e argila *ball clay*.

<b>Matérias-Primas</b>	<b>C 1</b>	<b>C 2</b>	<b>C 3</b>	<b>C 4</b>	<b>C 5</b>	<b>C 6</b>	<b>C 7</b>	<b>C 8</b>
<b>Resíduo Bruto</b>	90%	-	80%	-	70%	-	60%	-
<b>Resíduo Calcinado</b>	-	90%	-	80%	-	70%	-	60%
<b>Argila <i>Ball Clay</i></b>	10%	10%	20%	20%	30%	30%	40%	40%

Fonte: Própria (2014).

### **Amido / Argila Bentonítica**

Foram avaliadas quatro formulações usando o resíduo de alumina (bruto ou calcinado), amido e argila bentonítica em diferentes proporções, expostas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Proporção em massa das matérias-primas usadas nas composições com resíduo de alumina (bruto ou calcinado), amido e argila bentonítica.

<b>Matérias-Primas</b>	<b>C 9</b>	<b>C 10</b>	<b>C 11</b>	<b>C 12</b>
<b>Resíduo Bruto</b>	85%	-	80%	-
<b>Resíduo Calcinado</b>	-	85%	-	80%
<b>Argila Bentonítica</b>	10%	10%	10%	10%
<b>Amido</b>	5%	5%	10%	10%

Fonte: Própria (2014).

### **Argila Bentonítica**

Foram examinadas oito formulações usando o resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e a argila bentonítica em diferentes proporções, apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Proporção em massa das matérias-primas usadas nas composições com resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e argila bentonítica.

<b>Matérias-Primas</b>	<b>C 13</b>	<b>C 14</b>	<b>C 15</b>	<b>C 16</b>	<b>C 17</b>	<b>C 18</b>	<b>C 19</b>	<b>C 20</b>
<b>Resíduo Bruto</b>	90%	-	80%	-	70%	-	60%	-
<b>Resíduo Calcinado</b>	-	90%	-	80%	-	70%	-	60%
<b>Argila Bentonítica</b>	10%	10%	20%	20%	30%	30%	40%	40%

Fonte: Própria (2014).

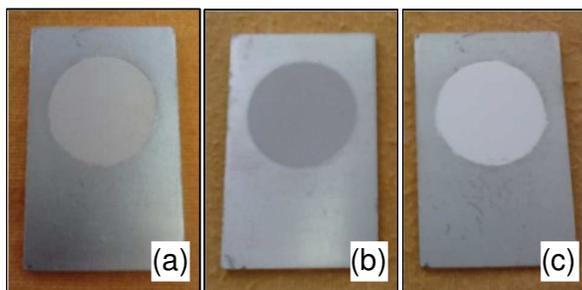
### 3.2.3 Caracterização das Matérias-Primas

Para controle micro estrutural da argila bentonítica e das amostras RB e RC foi necessário caracteriza-las. As composições químicas das amostras foram verificadas por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), as fases cristalinas formadas foram identificadas pela técnica de difração de raios X (DRX) e a morfologia das partículas foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As matérias-primas também foram analisadas em um granulômetro por difração de laser, para determinação do tamanho médio das partículas, e em um analisador térmico, para observação do comportamento das amostras com o aumento de temperatura.

#### Difração de Raios X

A difração de raios X da argila bentonítica (Figura 7a) e das amostras RB (Figura 7b) e RC (Figura 7c) foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000. As condições usadas nestes ensaios foram: radiação  $\text{CuK}\alpha$ ; tensão de 40kV; corrente de 40mA e faixa de varredura (ângulo  $2\theta$ ) de 10 a 80°.

**Figura 7** - Argila bentonítica (a), amostra RB (b) e amostra RC (c).



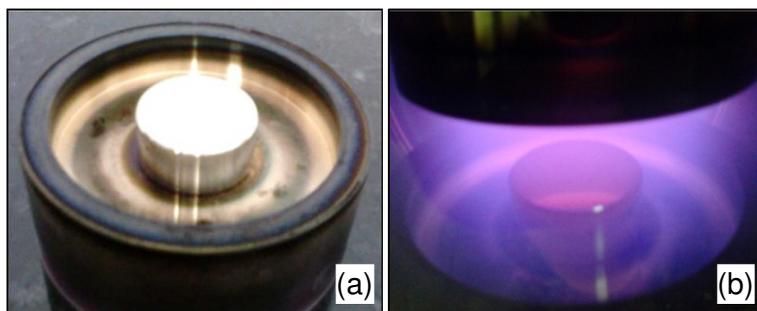
**Fonte:** Própria (2012).

A interpretação dos resultados foi realizada por comparação com padrões contidos no *software* do *Powder Diffraction File 02* (PDF - 02) do *International Center For Diffraction Data* (ICDD, 2003).

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens obtidas por microscopia eletrônica foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX-550. Para este ensaio, as amostras RB e RC foram preparadas por dispersão em acetona P.A., agitação manual e posterior pulverização sobre a superfície de um porta-amostra (Figura 8a). Foi feita a metalização das amostras com ouro por um período de 2 minutos (Figura 8b), em um equipamento Sanyu Electron, modelo SC 701.

**Figura 8** - Amostra pulverizada sobre porta-amostra antes (a) e durante (b) a metalização.



Fonte: Própria (2012).

### **Granulometria por Difração de Laser**

A argila bentonítica e as amostras RB e RC foram dispersas, separadamente, em água destilada e agitadas em um misturador Fann, modelo N5000, por 5 minutos. Para facilitar a dispersão, foram adicionadas duas gotas de hexametáfosfato de sódio tamponado com carbonato de sódio para pH na faixa 7-8 (agente dispersante). Em seguida, foram colocadas em um granulômetro por difração de laser da marca Cilas, modelo 1064 LD (Figura 9), para a determinação do tamanho médio das partículas constituintes de cada amostra.

**Figura 9** - Amostra em dispersão sendo colocada no granulômetro.

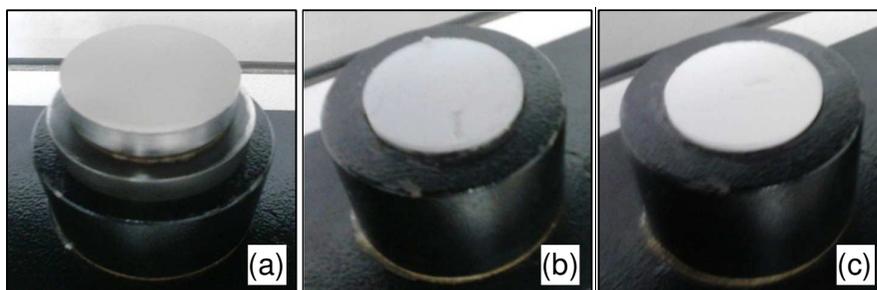


Fonte: Própria (2012).

### **Análise Química**

A determinação da composição química da argila bentonítica e das amostras RB e RC foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo EDX-720. Antes do ensaio, as amostras foram prensadas com 5 toneladas por 30 segundos em formato de pastilhas (Figura 10a, b e c) em uma prensa manual compactadora de amostras da Teclago, modelo PCA 40.

**Figura 10** - Pastilhas da argila bentonítica (a), da amostra RB (b) e da amostra RC (c).



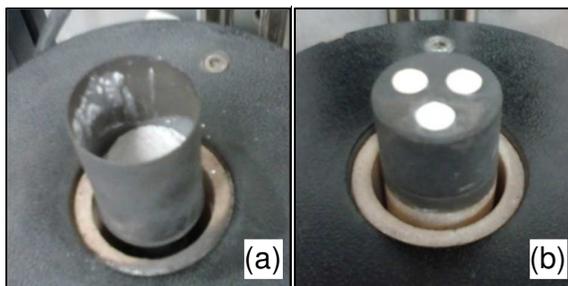
Fonte: Própria (2012).

### **Análise Térmica**

A argila bentonítica e as amostras RB e RC foram submetidas à análise termogravimétrica (ATG) e a análise térmica diferencial (ATD), Figura 11a e b, em um equipamento da empresa BP Engenharia, modelo RB-3000-20. Foi utilizada uma

taxa de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado.

**Figura 11** - Amostras prontas para ATG (a) e ATD (b).



Fonte: Própria (2012).

### ***3.2.4 Fabricação das Membranas Tubulares***

#### **Massas cerâmicas**

Quatro formulações contendo o resíduo de alumina e a argila bentonítica apresentaram os melhores resultados com relação ao processamento por extrusão. Para cada uma dessas composições, o resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e a argila bentonítica foram misturados manualmente. Em seguida, óleo diesel comercial (3% em massa) e água foram adicionados e homogeneizados em um misturador planetário BAM 12, da METVISA – Metalúrgica Visa Ltda até se obter uma massa plástica uniforme, que foi embalada em sacos plásticos fechados para manter a umidade. Após quatro dias de repouso, a massa foi moldada por extrusão.

#### **Extrusão**

No processo de extrusão, as misturas cerâmicas sofreram deformação plástica até ser alcançado o ponto de escoamento das mesmas. Estas massas cerâmicas foram forçadas pela rosca sem fim da extrusora, através do orifício de uma boquilha, produzindo desta forma membranas cerâmicas tubulares (Figura 12). Foi utilizada uma extrusora à vácuo fabricada pela Verdés, modelo 051, que foi adaptada para pequenos volumes de massa cerâmica. As membranas extrudadas

foram apoiadas em cantoneiras de alumínio com comprimento de aproximadamente 400mm.

**Figura 12** - Extrusão de membranas cerâmicas tubulares.



**Fonte:** Própria (2012).

### **Secagem e Corte**

Após a etapa de extrusão, as membranas foram secas lentamente em atmosfera úmida a temperatura ambiente por 14 dias, depois foram secas em estufa a 60°C por 24h e, em seguida, a 100°C por 24h. Após a secagem, as membranas tubulares foram cortadas com 80mm de comprimento.

### **Sinterização**

As membranas foram sinterizadas em um forno elétrico, onde se avaliou três temperaturas máximas de queima (900°C, 1000°C e 1100°C) para cada uma das quatro composições produzidas. As taxas de aquecimento e temperaturas as quais as membranas foram submetidas estão apresentadas na Tabela 4. Após permanecerem na temperatura máxima por 60 minutos (patamar de sinterização), o forno desligou-se automaticamente e as membranas foram resfriadas no seu interior por um período de 24h, até atingir a temperatura ambiente.

**Tabela 4** - Etapas usadas na sinterização das membranas.

Temperatura	Taxa de aquecimento	Patamar de sinterização
Temperatura ambiente - 400°C	3°C/min	-
400°C - 700°C	2°C/min	-
700°C - Temperatura máxima (900°C, 1000°C ou 1100°C)	4°C/min	60 minutos

Fonte: Própria (2014).

A sinterização das membranas foi feita baseada nas curvas das análises térmicas (ATG/ATD) das massas cerâmicas, apresentadas no item 4.4.3.

### **3.2.5 Caracterização das Membranas Cerâmicas**

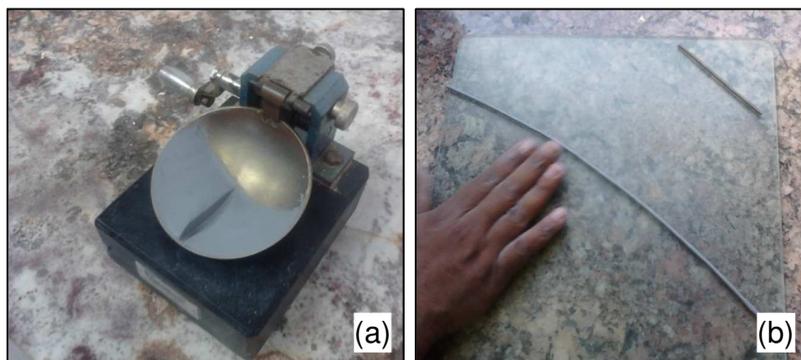
Antes de serem sinterizadas, as quatro misturas cerâmicas em estudo foram caracterizadas por determinação dos limites de Atterberg (com um equipamento Casa Grande), por análises químicas (EDX), térmicas (ATG/ATD), granulométricas e DRX.

Após a queima, as massas das quatro composições foram analisadas por DRX e separou-se amostras das membranas cerâmicas para avaliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade aparente e medidas de fluxo com água deionizada.

#### **Limites de Atterberg**

Os limites de Atterberg de uma mistura cerâmica determinam a plasticidade e são importantes para verificar a possibilidade de extrusão da massa. Foram determinados, de acordo com as metodologias propostas pelas normas da ABNT NBR 6459 (1988) e NBR 7180 (1984), os limites de liquidez e plasticidade e o índice de plasticidade das quatro massas cerâmicas (Figura 13a e b). Um equipamento Casa Grande da Pavitest Contenco Ltda foi utilizado neste ensaio.

**Figura 13** - Determinação dos limites de liquidez (a) e plasticidade (b).



Fonte: Própria (2012).

### **Análise Química**

A determinação da composição química das massas das quatro composições cerâmicas foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no mesmo equipamento apresentado no item 3.2.3.4.

### **Análise Térmica**

As quatro misturas cerâmicas foram submetidas à análise termogravimétrica (ATG) e a análise térmica diferencial (ATD). Neste ensaio foi usado o mesmo analisador térmico e as mesmas condições de operação descritas no item 3.2.3.5.

### **Granulometria por Difração de Laser**

Para a determinação do tamanho médio das partículas constituintes das quatro misturas cerâmicas foi empregado um granulômetro por difração de laser da marca Cilas (modelo 1064 LD), utilizando a mesma metodologia para a preparação das amostras, descrita no item 3.2.3.3.

## **Difração de Raios X**

As massas das quatro composições cerâmicas foram analisadas por DRX antes e após a sinterização no mesmo equipamento e nas mesmas condições operacionais descritas no item 3.2.3.1.

## **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Utilizando a análise micro estrutural da membrana é possível verificar: a presença de defeitos superficiais, sua uniformidade, as espessuras das camadas presentes, assim como a distribuição e densidade de poros da mesma. As imagens obtidas das superfícies das membranas cerâmicas por microscopia eletrônica foram realizadas em um MEV de bancada fabricado pela *Hitachi High Technologies*, modelo TM-1000. As amostras foram metalizadas com ouro (Figura 14) por um período de 4 minutos, em um equipamento da *Sanyu Electron*, modelo SC 701.

**Figura 14** - Amostras de membranas metalizadas.



Fonte: Própria (2012).

## **Porosidade Aparente**

Pelo método da balança hidrostática calculou-se a porosidade aparente das membranas cerâmicas utilizando a equação 3.1:

$$PA (\%) = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_l)} \times 100 \quad [3.1]$$

Onde:

$PA$  - Porosidade Aparente (%);

$P_s$  - Peso da amostra seca (g);

$P_u$  - Peso da amostra úmida (g);

$P_i$  - Peso da amostra imersa em água (g).

Neste ensaio, para cada uma das quatro composições, foram testadas três amostras de membranas sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C (Figura 15).

**Figura 15** - Amostras de membranas para o ensaio de porosidade aparente.



Fonte: Própria (2014).

### **Medidas de Fluxo**

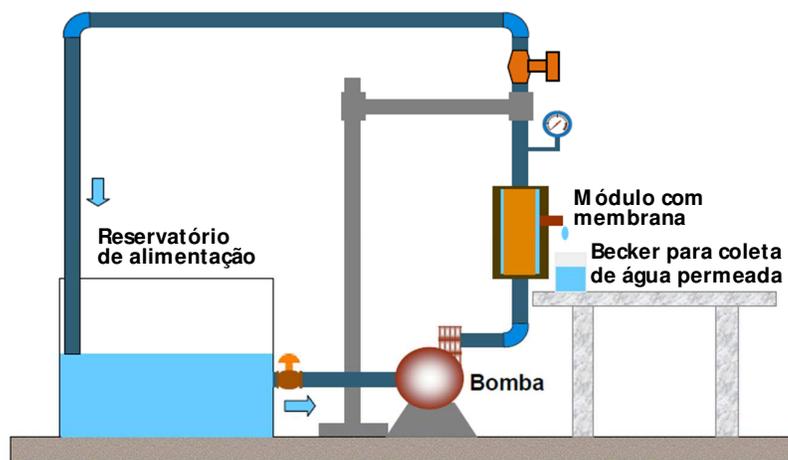
Empregando metodologia adaptada de Silva (2009) para o ensaio de fluxo com escoamento tangencial utilizando água deionizada, foi possível medir a quantidade de água permeada pelas membranas cerâmicas. Para cada uma das quatro composições, foram avaliadas três amostras de membranas sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C.

Foi usado um sistema de laboratório, esquematizado na Figura 16, composto pelos seguintes itens:

- Reservatório de água com capacidade para 10 litros;

- Bomba de deslocamento positivo, marca Procon, família 113A, vazão máxima de 125 galão/h, acionada por motor elétrico monofásico, marca Emerson, com potência de  $\frac{1}{2}$  CV;
- Um módulo de aço inoxidável para colocar a membrana cerâmica em seu interior;
- Um manômetro, marca Balflex, com escala de 0 a 7 Bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema;
- Dois beckeres, um de 50mL e outro de 100mL, para coletar a água permeada pela membrana cerâmica;
- Uma balança digital, marca Gehaka, modelo BG.1000, com precisão de 0,01g, para pesar a água permeada pela membrana;
- Um cronômetro digital, marca Cronobio, modelo SW2018, para medir o tempo de coleta do fluxo permeado pela membrana e o intervalo entre as coletas.

**Figura 16** - Esquema do sistema de fluxo com escoamento tangencial.



**Fonte:** Adaptado de Silva (2006).

O procedimento para coleta da água permeada pela membrana foi o seguinte:

1. O reservatório foi cheio com água deionizada;
2. Foi colocada uma amostra de membrana no interior do módulo;
3. A bomba de deslocamento positivo foi ligada;

5. Foi ajustada a pressão escolhida, 1,0 Bar; 1,5 Bar ou 2,0 Bar, e decorreu um tempo até o aparecimento da água permeada pela membrana;
6. A água permeada foi coletada durante o período de 1min utilizando um becker de 50mL previamente pesado;
7. Após 1min, o becker foi removido e, em seu lugar, foi colocado um becker de 100mL;
8. O becker com a água permeada foi pesado na balança digital. O peso do conjunto becker/água permeada e o tempo da coleta foram anotados;
9. A água permeada foi retornada ao reservatório e o becker foi seco antes de cada coleta;
10. As coletas das amostras de água permeada pela membrana aconteceram com um intervalo de 5min entre elas;
11. Este procedimento foi repetido por 3 horas consecutivas, quando o peso do conjunto becker/água permeada se conservava praticamente constante, evidenciando que o fluxo estava estabilizado.

Para as medidas de fluxo, foram cortadas amostras das membranas cerâmicas com 80mm de comprimento e foi realizada uma impermeabilização nas duas extremidades usando um adesivo epóxi (Figura 17). Este artifício teve como finalidade evitar a penetração de água pela secção transversal das membranas, o que poderia alterar o resultado da análise.

Para determinação do fluxo permeado em função do tempo foi considerada a área interna da membrana, sendo descontadas as partes impermeabilizadas. O cálculo da área útil das membranas (A) utilizou a equação 3.2:

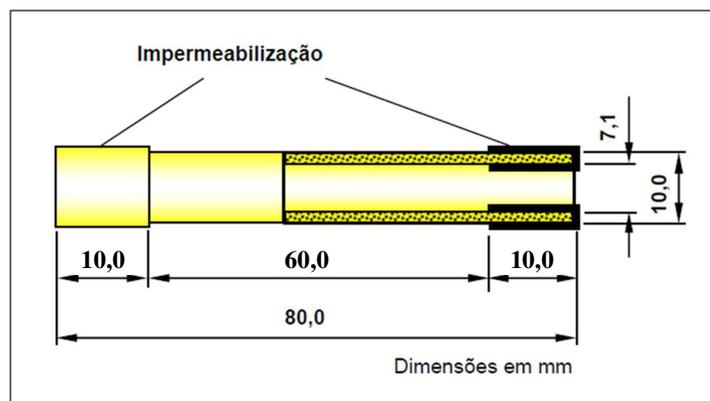
$$A = \pi \times d \times l \quad [3.2]$$

Onde:

*d* - diâmetro interno da membrana (m);

*l* - comprimento útil da membrana: *l* = 60mm ou 0,06m (Figura 17).

**Figura 17** - Esquema das principais dimensões da membrana cerâmica.



**Fonte:** Adaptado de Silva (2009).

Para o cálculo do fluxo permeado através das membranas ( $J_0$ ) foi utilizada a equação 3.3:

$$J_0 = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \times A} \quad [3.3]$$

Onde:

$m_{\text{água}}$  - água permeada durante o intervalo de tempo  $t_c$  (kg);

$t_c$  - intervalo de tempo da coleta de água permeada pela membrana (h);

$A$  - área útil da membrana ( $\text{m}^2$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Calcinação do Resíduo

Escolheu-se a temperatura de 1200°C para a calcinação da amostra RC porque a partir dessa temperatura somente a fase  $\alpha$ -alumina está presente (Hudson, 2002 e Gitzen, 1970), como pode ser comprovado no difratograma de raios X da amostra RC.

Antes da calcinação, o resíduo apresentava uma coloração acinzentada (Figura 18a), provavelmente devido a presença de fuligem resultante da má combustão do óleo BPF utilizado na etapa de calcinação. Após ser calcinado, apresentou cor branca, típica da alumina comercial (Figura 18b).

**Figura 18** - Amostras de resíduo bruto (a) e calcinado (b).



Fonte: Própria (2012).

Sant'Anna (2008), pesquisando um resíduo de alumina similar ao analisado neste estudo, submeteu uma amostra do seu material a um aquecimento em mufla, a 600°C durante uma hora, para retirada da matéria orgânica e possível comparação das suas características com e sem tratamento térmico.

### 4.2 Formulações

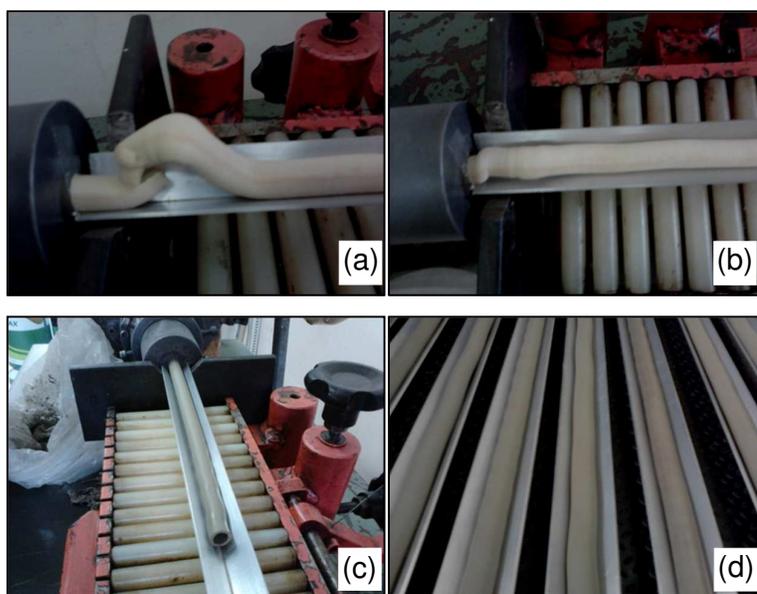
#### 4.2.1 Argila Ball Clay

Verificou-se que para as formulações preparadas com o resíduo bruto e a argila *ball clay* (Tabela 1), inicialmente com baixos teores de argila, 10 e 20%,

respectivamente Figura 19a e b, não foi possível obter um corpo cerâmico regular devido a baixa plasticidade da massa, fazendo com que este se deformasse, não mantendo a sua forma tubular.

Por outro lado, para as composições com maiores teores de argila *ball clay*, 30 e 40%, respectivamente Figura 19c e d, observou-se uma melhor conformação, no entanto, predominou-se ondulações na formação dos tubos cerâmicos.

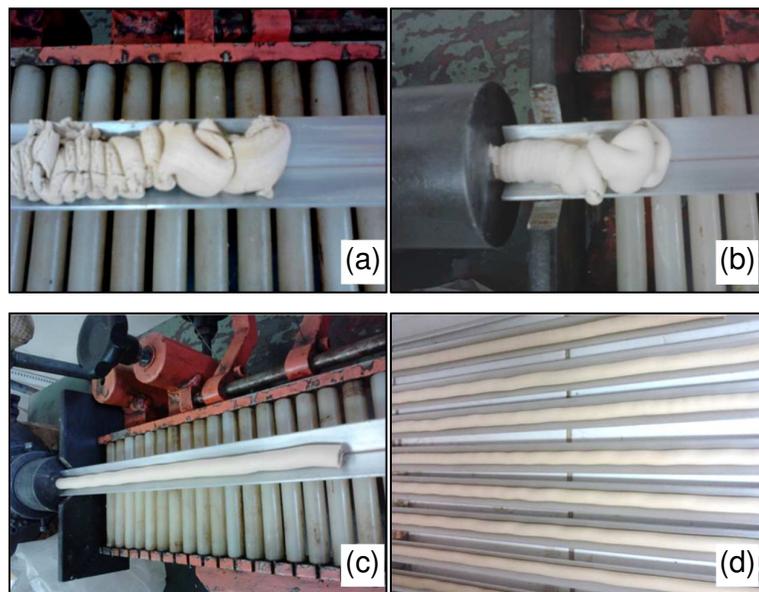
**Figura 19** - Membranas cerâmicas confeccionadas a partir do resíduo bruto e argila *ball clay* nas proporções: 10% (a), 20% (b), 30% (c) e 40% (d) de argila.



**Fonte:** Própria (2012).

O comportamento para as formulações contendo o resíduo calcinado e a argila *ball clay* (Figura 20a, b, c e d) foi semelhante ao apresentado pelas composições que continham o resíduo bruto.

**Figura 20** - Membranas cerâmicas confeccionadas a partir do resíduo calcinado e argila *ball clay* nas proporções: 10% (a), 20% (b), 30% (c) e 40% (d) de argila.

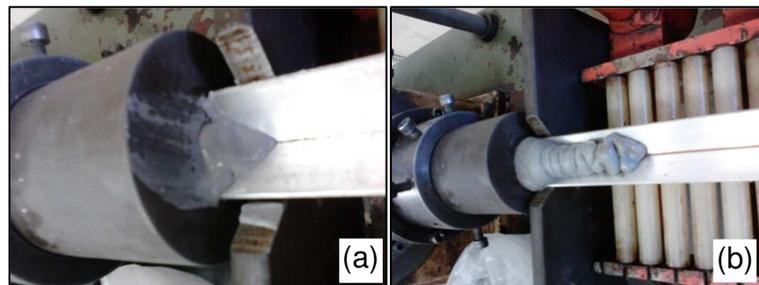


Fonte: Própria (2012).

#### 4.2.2 Amido / Argila Bentonítica

Verificou-se que para as formulações preparadas com o resíduo bruto, amido e argila bentonítica (Tabela 2) também não se obteve uma plasticidade adequada para extrusão, mesmo com o aumento do teor de amido de 5% para 10%, como observado na Figura 21a e b.

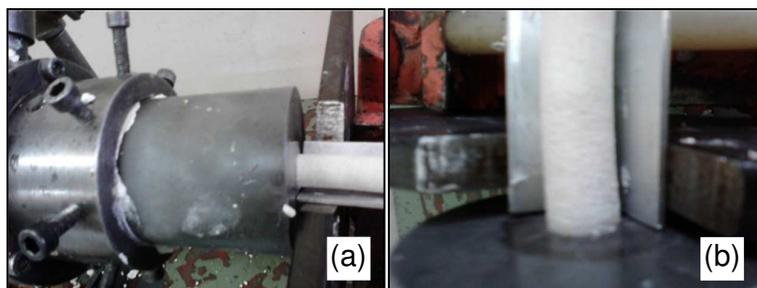
**Figura 21** - Membranas cerâmicas confeccionadas a partir do resíduo bruto, argila bentonítica (10%) e amido nas proporções: 5% (a) e 10% (b).



Fonte: Própria (2012).

O comportamento para as composições contendo o resíduo calcinado, amido e argila bentonítica (Figura 22a e b) foi similar ao mostrado pelas formulações que continham o resíduo bruto.

**Figura 22** - Membranas cerâmicas confeccionadas a partir do resíduo calcinado, argila bentonítica (10%) e amido nas proporções: 5% (a) e 10% (b).

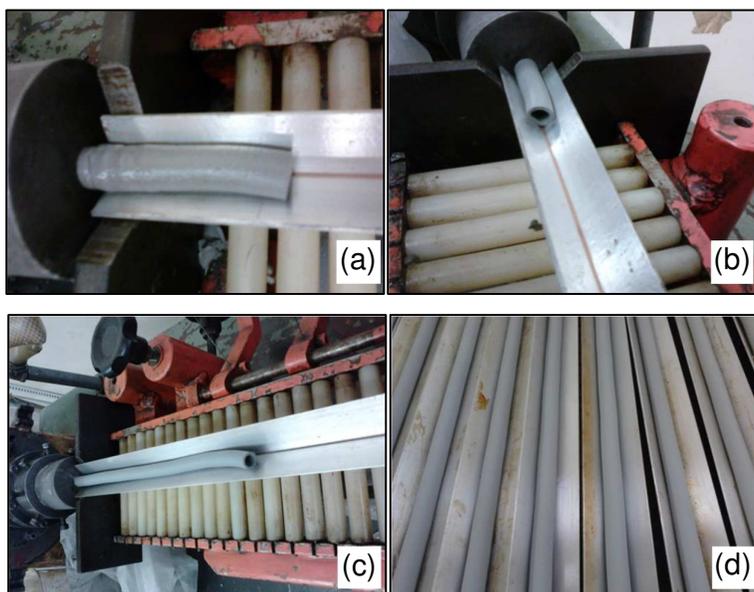


Fonte: Própria (2012).

#### 4.2.3 Argila Bentonítica

Para as composições contendo o resíduo de alumina bruto e a argila bentonítica (Tabela 3), verificou-se uma melhora significativa em termos de processamento (Figura 23a, b, c e d), sendo os melhores resultados alcançados para os maiores teores de argila.

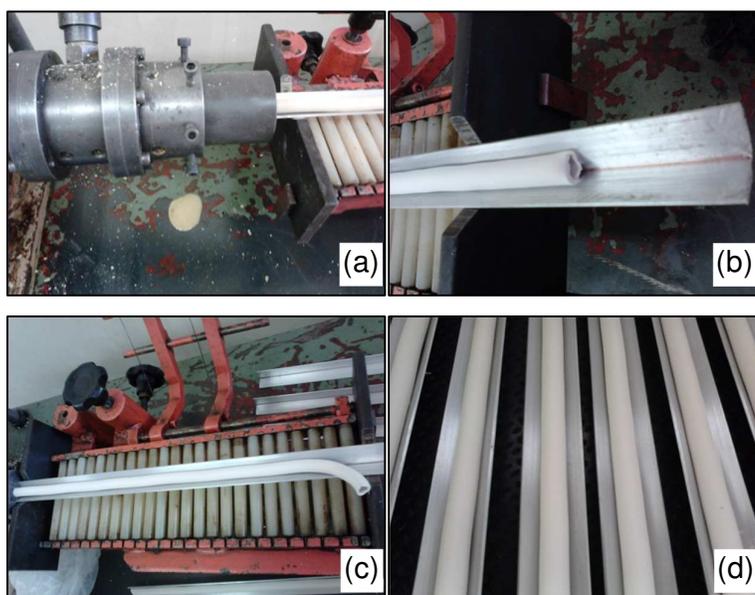
**Figura 23** - Membranas cerâmicas confeccionadas a partir do resíduo bruto e argila bentonítica nas proporções: 10% (a), 20% (b), 30% (c) e 40% (d) de argila.



Fonte: Própria (2012).

O comportamento para as composições contendo o resíduo calcinado e argila bentonítica (Figura 24a, b, c e d) foi semelhante ao exibido pelas composições que continham o resíduo bruto.

**Figura 24** - Membranas cerâmicas confeccionadas a partir do resíduo calcinado e argila bentonítica nas proporções: 10% (a), 20% (b), 30% (c) e 40% (d) de argila.



Fonte: Própria (2012).

Dentre as formulações testadas para produzir membranas cerâmicas tubulares, quatro composições contendo o resíduo de alumina e argila bentonítica apresentaram os melhores resultados com relação ao processamento por extrusão: duas composições com o resíduo bruto e duas composições com o resíduo calcinado, nas proporções apresentadas na Tabela 5, denominadas composição 1, composição 2, composição 3 e composição 4. Portanto, foram selecionadas estas quatro composições para o desenvolvimento deste estudo.

**Tabela 5** - Proporção em massa das matérias-primas usadas na produção das membranas.

Matérias-primas	Composição 1	Composição 2	Composição 3	Composição 4
Resíduo Bruto	70%	-	60%	-
Resíduo Calcinado	-	70%	-	60%
Argila Bentonítica	30%	30%	40%	40%

Fonte: Própria (2014).

### **4.3 Caracterização das Matérias-Primas**

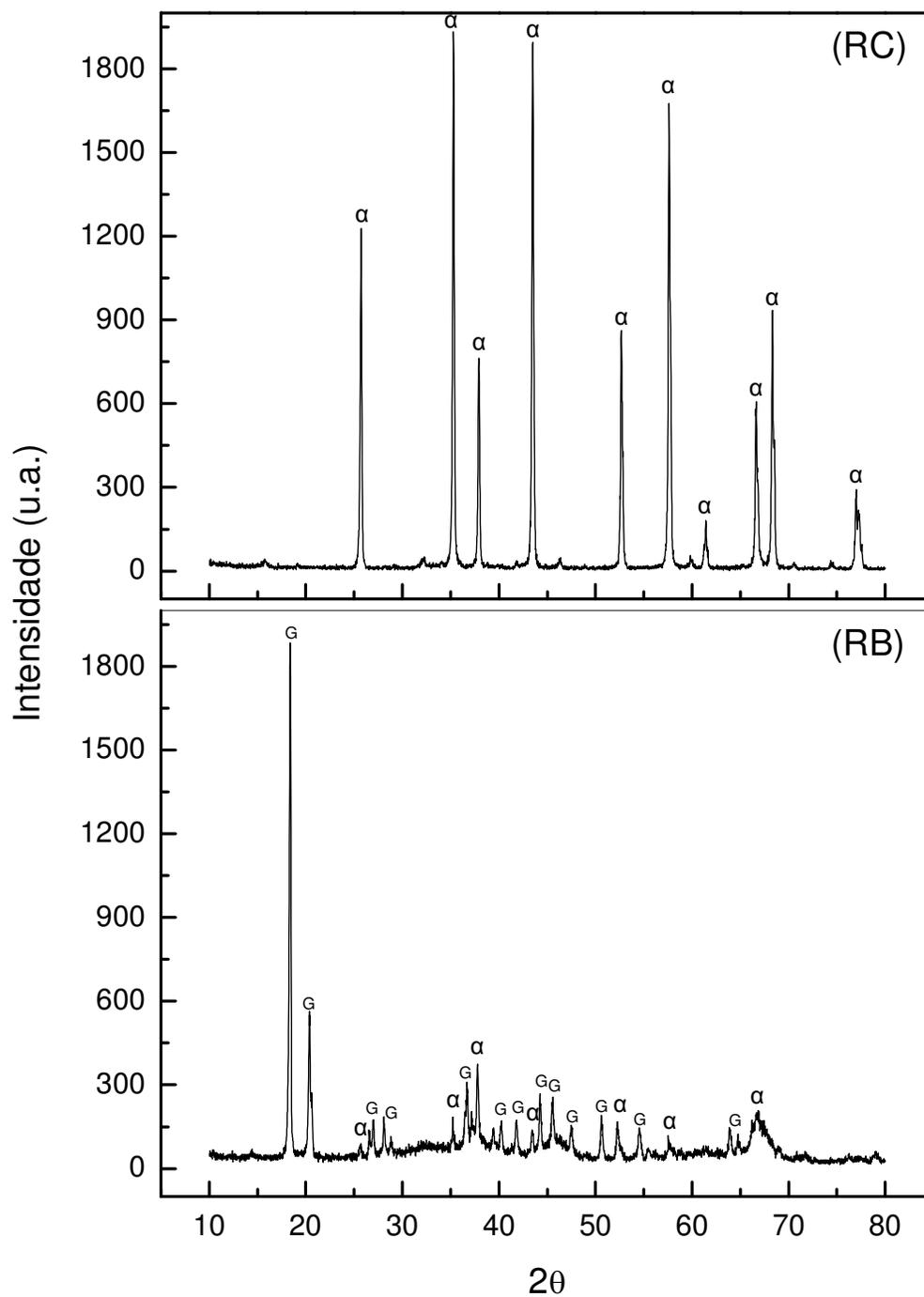
Neste trabalho foram estudadas duas amostras de um resíduo de alumina, uma do resíduo bruto (RB) e outra do resíduo calcinado (RC) a 1200°C, e uma argila bentonítica.

#### **4.3.1 Difração de Raios X**

De acordo com a Figura 25, nos difratogramas de raios X obtidos para as amostras RB e RC, verifica-se a presença da fase hidróxido de alumínio gibbsita (ficha padrão PDF 74-1775) e da  $\alpha$ -alumina (ficha padrão PDF 10-0173). Neste ensaio observa-se que a fase gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) foi predominante na amostra RB, do resíduo bruto, e após a calcinação, na amostra RC, a gibbsita foi totalmente transformada em  $\alpha$ -alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Ayala et al (2010) e Sancho et al (2006), estudando resíduos de alumina semelhantes ao pesquisado neste trabalho, também identificaram por DRX, a presença de gibbsita e  $\alpha$ -alumina nos seus materiais. No difratograma do resíduo de Sant'Anna (2008) sem tratamento térmico, foi observada a presença de hidróxido de alumínio e de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), já na análise do resíduo tratado constatou-se a presença dominante da alumina.

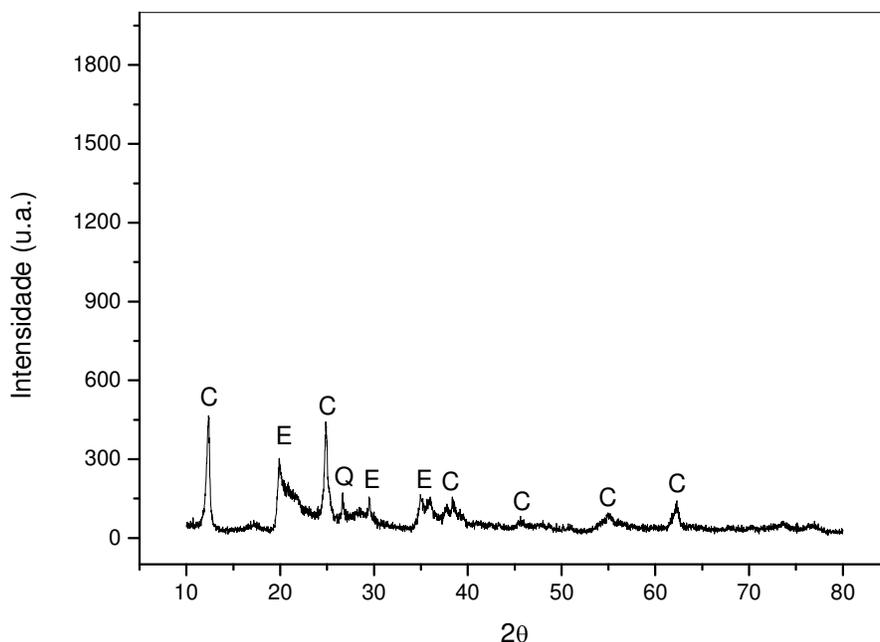
**Figura 25** - Difratoformas de raios X do resíduo bruto (RB) e do resíduo calcinado a 1200°C (RC), onde G: Gibbsita e  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina.



Fonte: Própria (2012).

Na Figura 26 está presente o difratograma de raios X obtido para a argila bentonítica, onde são identificadas as fases caulinita (ficha padrão PDF 29-1488), esmectita (ficha padrão PDF 29-1497) e quartzo (ficha padrão PDF 46-1045).

**Figura 26** - Difratograma de raios X da argila bentonítica, onde C: Caulinita, E: Esmectita e Q: Quartzo.

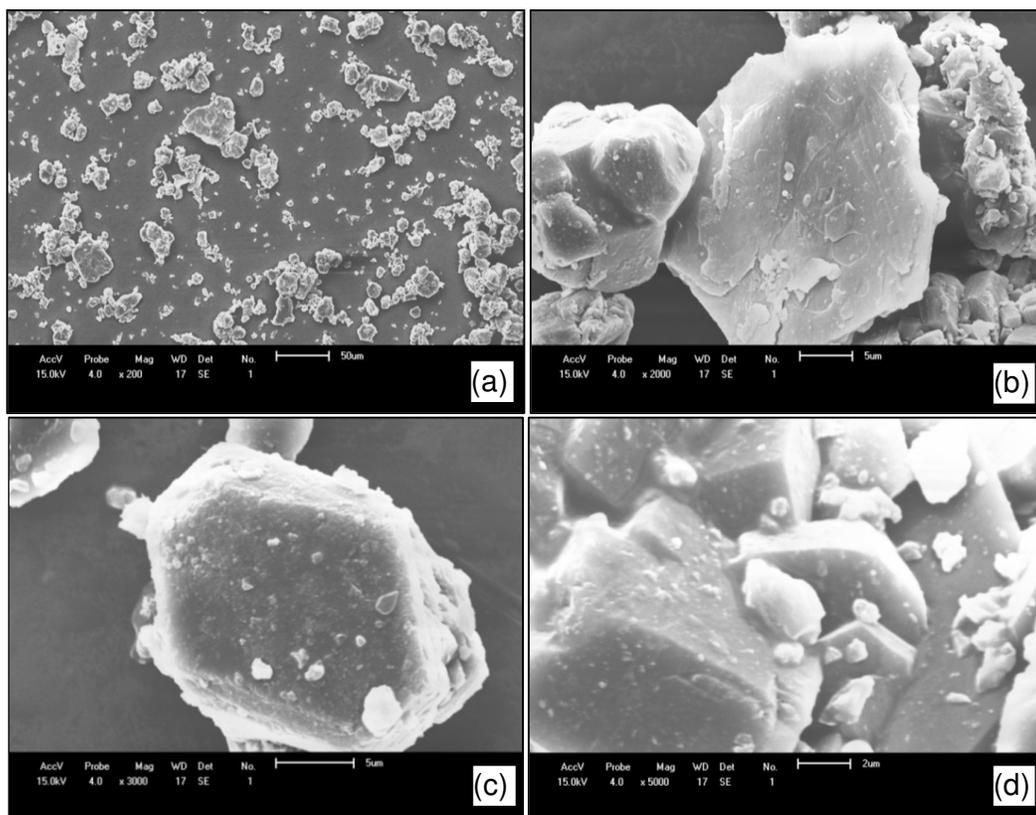


Fonte: Própria (2012).

#### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Nas micrografias das amostras de resíduo bruto e calcinado, apresentadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente, com ampliações de 200X, 2000X, 3000X e 5000X, podem ser notados os aglomerados com formatos assimétricos e as sobreposições presentes.

**Figura 27** - Micrografias do resíduo bruto com aumentos de: (a) 200X; (b) 2000X; (c) 3000X e (d) 5000X.



Fonte: Própria (2012).

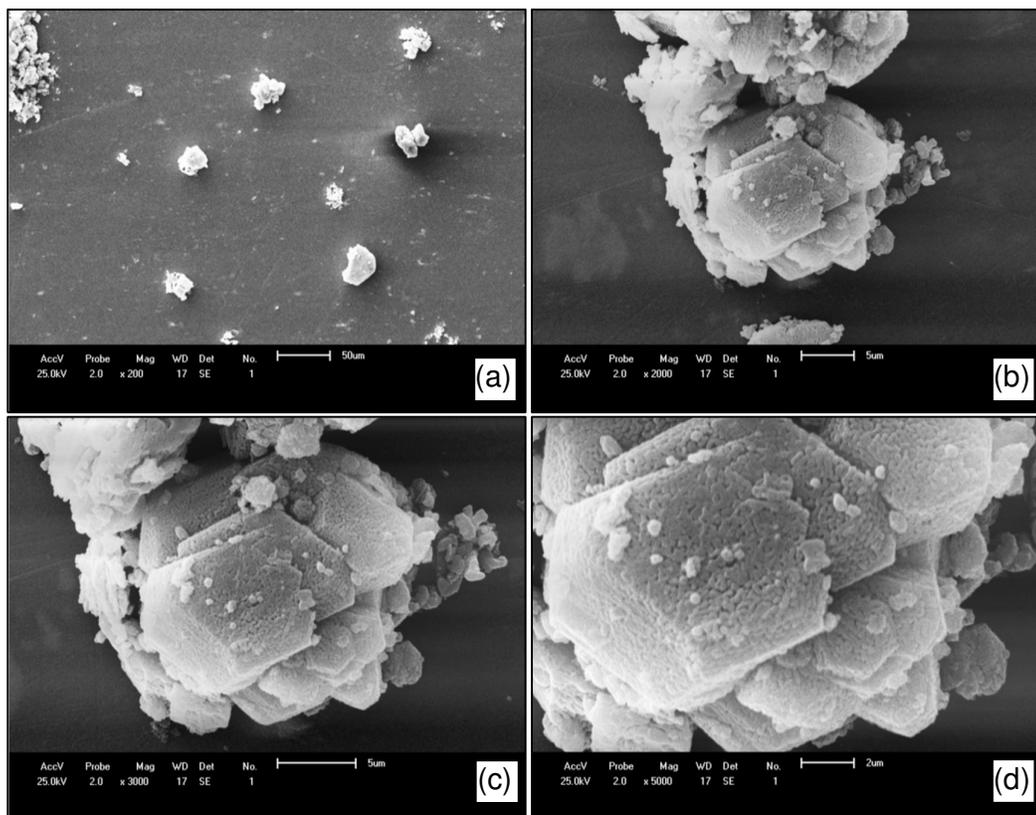
Pode ser observado ainda que não houve mudanças consideráveis na morfologia e no tamanho das partículas após a calcinação (Tabela 6), mas que durante este processo as partículas se tornaram porosas, provavelmente devido as mudanças de fase cristalina da alumina e a saída de água dos cristais.

Hudson et al. (2002) explica que durante o processo de decomposição térmica dos hidróxidos de alumínio o hábito dos cristais primários e agregados cristalinos muda muito pouco e a perda de água causa o desenvolvimento de uma considerável porosidade interna.

O resíduo examinado por Ayala et al (2010) com um MEV, apresentou agregados cristalinos e alguns cristais grandes isolados de várias formas e tamanhos. Sant'Anna (2008), observando micrografias do resíduo com e sem

tratamento térmico, também constatou a presença de partículas com tamanhos variados e aglomerados.

**Figura 28** - Micrografias do resíduo calcinado com aumentos de: (a) 200X; (b) 2000X; (c) 3000X e (d) 5000X.



Fonte: Própria (2012).

#### 4.3.3 Granulometria por Difração de Laser

Na Tabela 6 estão presentes os resultados das análises da distribuição granulométrica da argila bentonítica e das amostras de resíduo bruto e calcinado.

Comparando-se os dados das amostras RB e RC percebe-se que os diâmetros médios das partículas não sofreram mudanças significativas após a calcinação do resíduo a 1200°C. Resultado que está de acordo com o que foi observado com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 27 e 28).

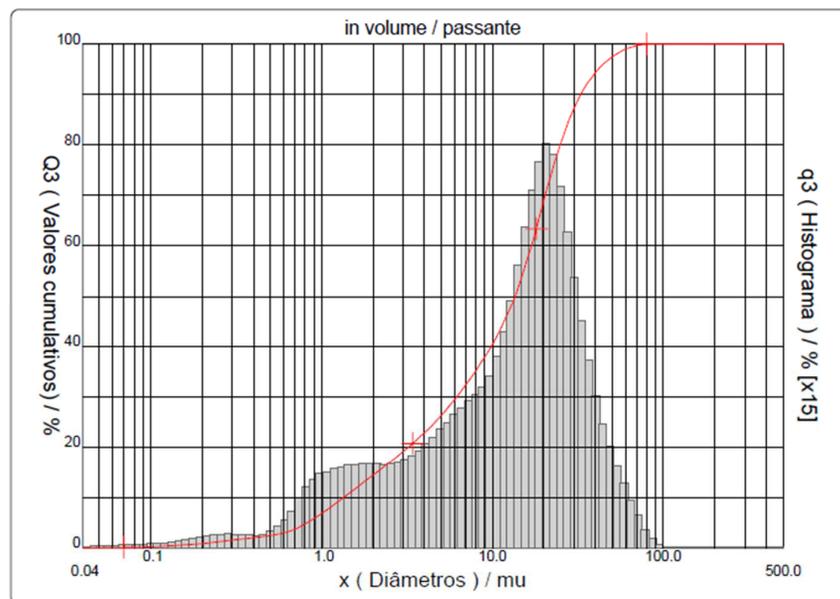
**Tabela 6** - Dados da distribuição granulométrica da argila bentonítica e das amostras RB e RC.

Diâmetro das Partículas	Amostra RB ( $\mu\text{m}$ )	Amostra RC ( $\mu\text{m}$ )	Argila Bentonítica ( $\mu\text{m}$ )
Diâmetro a 10%	1,34	1,84	1,74
Diâmetro a 50%	13,53	13,35	6,69
Diâmetro a 90%	32,89	30,16	21,30
Diâmetro médio	15,68	15,00	9,52

Fonte: Própria (2012).

A determinação granulométrica obtida por Ayala et al (2010) encontrou um  $D_{50}$  igual a  $8\mu\text{m}$ , enquanto que Sancho et al (2006) obteve um  $D_m$  igual a  $11\mu\text{m}$ . O resíduo de Sant'Anna (2008) sem tratamento, no geral, apresentou partículas com tamanhos próximos a  $5\mu\text{m}$ .

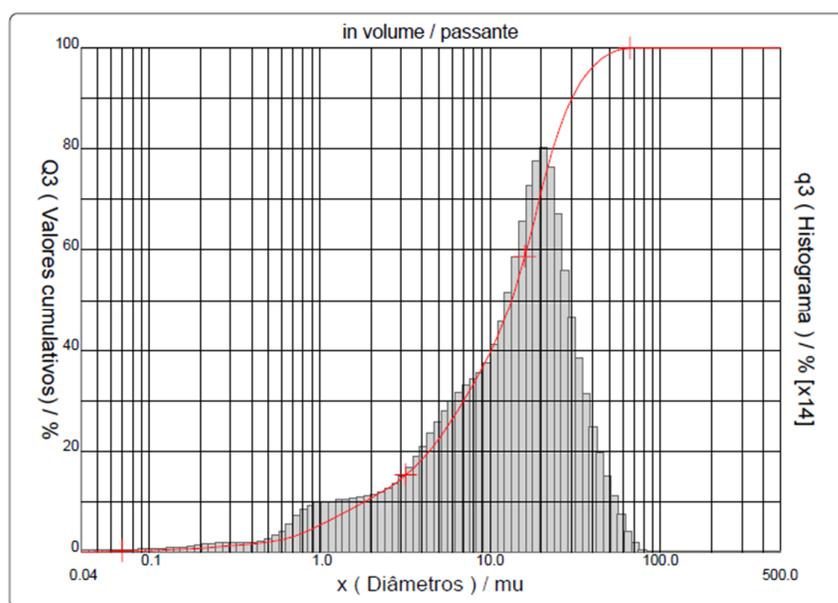
Nas Figuras 29, 30 e 31 estão apresentadas as distribuições granulométricas das partículas do resíduo bruto, do resíduo calcinado e da argila bentonítica respectivamente.

**Figura 29** - Distribuição granulométrica da amostra de resíduo bruto (RB).

Fonte: Própria (2012).

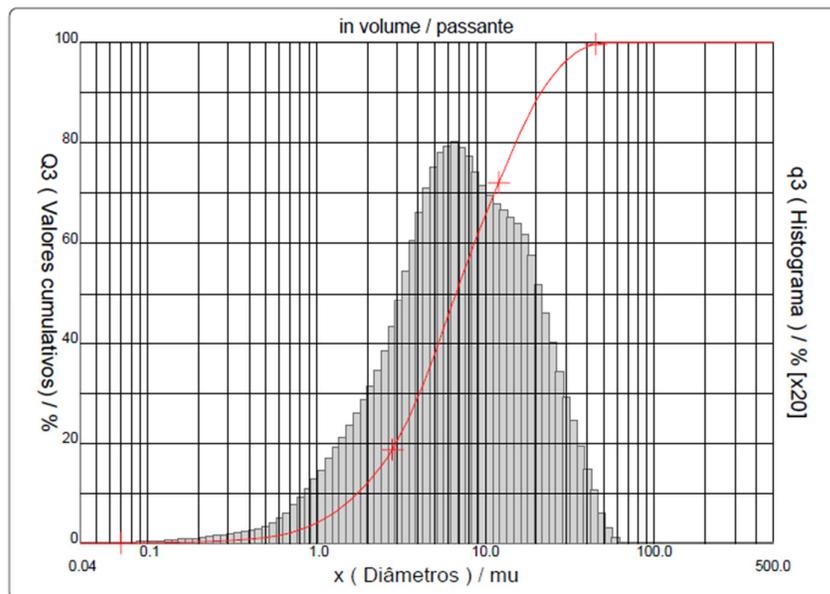
Analisando a Figura 29 verificou-se que a amostra de resíduo bruto apresentou uma curva granulométrica monomodal, com estreita faixa de tamanho de partículas. 10% das partículas continham diâmetro equivalente inferior a  $1,34\mu\text{m}$ . Observou-se também que 50% das partículas apresentaram diâmetro equivalente abaixo de  $13,53\mu\text{m}$  e 90% das partículas da amostra tiveram diâmetro equivalente inferior a  $32,89\mu\text{m}$ . O resíduo bruto apresentou ainda diâmetro equivalente médio de partículas igual a  $15,68\mu\text{m}$  (Tabela 6).

**Figura 30** - Distribuição granulométrica da amostra de resíduo calcinado (RC).



**Fonte:** Própria (2012).

Avaliando a Figura 30 observou-se que a amostra de resíduo calcinado exibiu uma distribuição granulométrica monomodal, com estreita faixa de tamanho de partículas. 10% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior a  $1,84\mu\text{m}$ , 50% das partículas tiveram diâmetro equivalente abaixo de  $13,35\mu\text{m}$  e 90% das partículas da amostra continham diâmetro equivalente inferior a  $30,16\mu\text{m}$ . Verificou-se ainda que o diâmetro equivalente médio de partículas do resíduo calcinado foi  $15,00\mu\text{m}$  (Tabela 6).

**Figura 31** - Distribuição granulométrica da argila bentonítica.

**Fonte:** Própria (2012).

Analisando a curva granulométrica da Figura 31 foi possível verificar que a argila bentonítica apresentou um comportamento monomodal e estreita distribuição de tamanho de partículas. 10% das partículas continham diâmetro equivalente inferior a  $1,74\mu\text{m}$ . Observou-se também que 50% das partículas mostraram diâmetro equivalente abaixo de  $6,69\mu\text{m}$  e 90% das partículas tiveram diâmetro equivalente inferior a  $21,30\mu\text{m}$ . A argila bentonítica apresentou ainda diâmetro equivalente médio de partículas igual a  $9,52\mu\text{m}$  (Tabela 6).

#### 4.3.4 Análise Química

Na Tabela 7 estão presentes os resultados das análises da composição química da argila bentonítica e das amostras de resíduo bruto e calcinado. Com base nestes dados, verifica-se um teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 95,78% para RB, de 98,85% para RC e de 32,41% para a argila. O conteúdo de  $\text{SiO}_2$  é de 57,72% para a argila e de 1,67% para a amostra RB, que contém também 1,63% de  $\text{SO}_3$  em sua composição. Observa-se ainda para a argila bentonítica:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,60%),  $\text{MgO}$  (2,55%),  $\text{CaO}$  (2,00%) e  $\text{TiO}_2$  (1,19%).

**Tabela 7** - Dados da composição química da argila bentonítica e das amostras RB e RC.

<b>Composição Química</b>	<b>Amostra RB (%)</b>	<b>Amostra RC (%)</b>	<b>Argila Bentonítica (%)</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	95,78	98,85	32,41
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,67	-	57,72
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,63	0,57	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,84	0,54	-
<b>CaO</b>	-	-	2,00
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	0,51
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	3,60
<b>MgO</b>	-	-	2,55
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	1,19
<b>Outros Óxidos</b>	0,08	0,04	0,02

**Fonte:** Própria (2012).

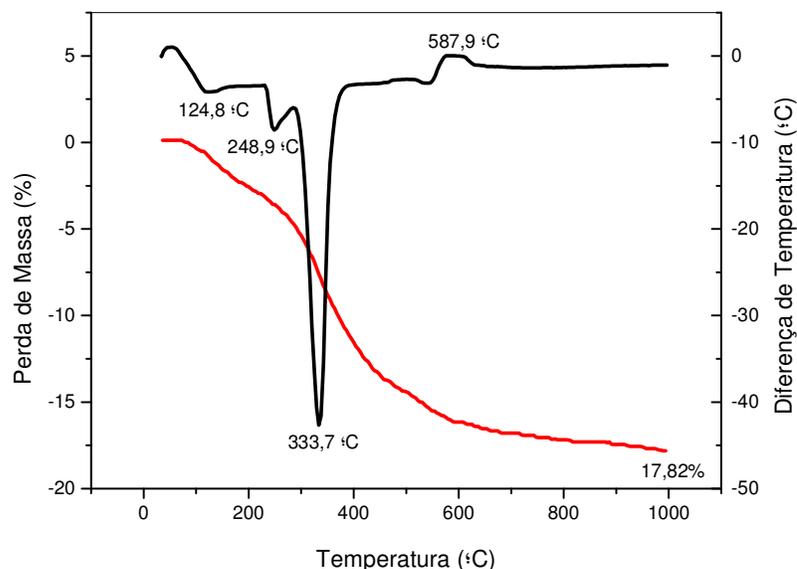
Nos resíduos analisados por Ayala et al (2010), Sancho et al (2006) e Sancho et al (2009) foram determinados: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (89,00%), Na<sub>2</sub>O (0,50%), K<sub>2</sub>O (0,21%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,19%), MgO (0,06%) e CaO (0,03%).

Sant'Anna (2008) fez a caracterização qualitativa dos principais constituintes químicos do seu resíduo com e sem tratamento térmico, utilizando a microanálise com detector por EDS, onde também observou a presença predominante de alumínio e oxigênio.

#### **4.3.5 Análise Térmica**

Na Figura 32 podem ser analisadas as curvas da análise termogravimétrica (ATG) e da análise térmica diferencial (ATD) para a amostra de resíduo bruto.

**Figura 32** - Curvas ATG/ATD do resíduo bruto obtidas com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



**Fonte:** Própria (2012).

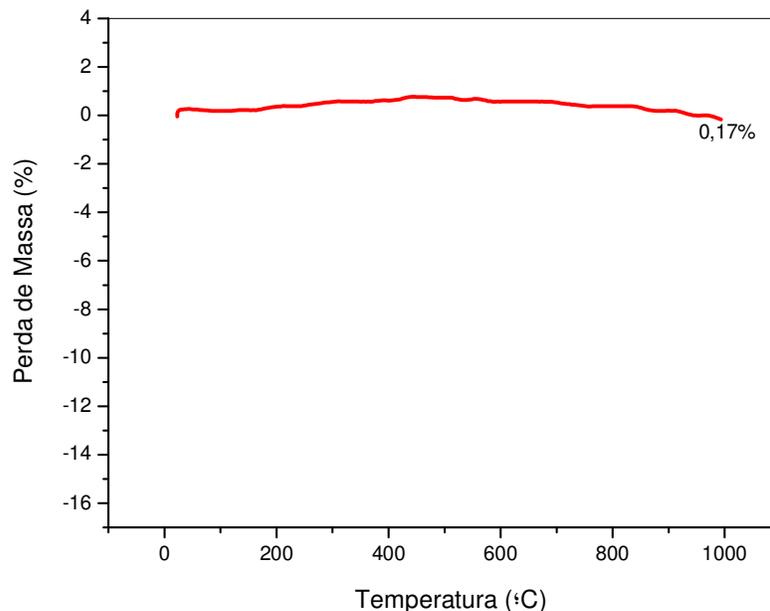
Pode-se notar na curva de ATG da Figura 32 uma perda de massa de cerca de 2,5% até 200°C, derivada da perda de massa de água adsorvida. Entre 200 e 700°C observa-se uma perda de massa de 14,3%, como possível resultado da perda de hidroxilas da gibbsita e/ou perda de material orgânico proveniente do resíduo. A partir de 700°C até o final do ensaio acontece ainda uma perda de massa de 1,0%. A perda de massa total foi de aproximadamente 17,8%.

Na Figura 32 verifica-se na curva de ATD um pico endotérmico em 124,8°C, característico da presença de água adsorvida, e outros dois picos endotérmicos, sendo um em 248,9°C, e outro intenso, em 333,7°C, provavelmente associados à presença de hidroxilas da gibbsita. Ainda nota-se um pico exotérmico em 587,9°C, que pode estar relacionado às transformações de fases cristalinas do material e/ou material orgânico.

O resíduo sem tratamento caracterizado por Sant'Anna (2008), quando submetido a ATD, apresentou em sua curva dois picos exotérmicos, em 550°C e 650°C, respectivamente, associados à oxidação do carvão presente no material e transição de fase da alumina.

Na Figura 33 pode ser analisada a curva da análise termogravimétrica (ATG) para a amostra de resíduo calcinado. Nela verifica-se uma perda de massa desprezível (0,17%) até 1000°C.

**Figura 33** - Curva ATG do resíduo calcinado obtida com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



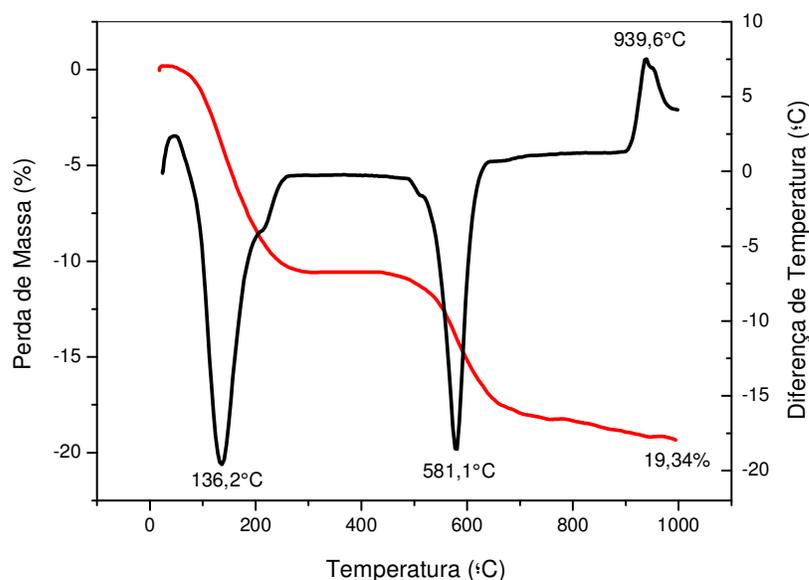
**Fonte:** Própria (2012).

O resíduo tratado por Sant'Anna (2008), quando submetido a ATG, apresentou em sua curva uma pequena perda de massa entre 400°C e 600°C associada a oxidação do carvão residual presente na amostra.

Na Figura 34 podem ser analisadas as curvas da análise termogravimétrica (ATG) e da análise térmica diferencial (ATD) para a argila bentonítica.

Pode-se notar na curva de ATG da Figura 34 uma perda de massa de 10,3% até 260°C, derivada da perda de massa de água adsorvida. Entre 260 e 640°C observa-se uma perda de massa de 6,7%, como possível resultado da perda de hidroxilas da argila bentonítica. A partir de 640°C até o final do ensaio acontece ainda uma perda de massa de cerca de 2,4%. A perda de massa total foi de aproximadamente 19,4%.

**Figura 34** - Curvas ATG/ATD da argila bentonítica obtidas com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



**Fonte:** Própria (2012).

Na Figura 34 verifica-se na curva de ATD um pico endotérmico em 136,2°C, característico da presença de água adsorvida, seguido de outro pico endotérmico em 581,1°C, provavelmente associado à presença de hidroxilas da argila bentonítica. Ainda nota-se um pico exotérmico em 939,6°C, que pode estar relacionado às transformações de fases cristalinas do material.

#### 4.4 Caracterização das Massas Cerâmicas

Neste estudo são apresentados os resultados da caracterização das quatro composições utilizadas para produzir membranas cerâmicas tubulares: a composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica); a composição 2 (70% de resíduo calcinado / 30% de argila bentonítica); a composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) e a composição 4 (60% de resíduo calcinado / 40% de argila bentonítica). Foram retiradas amostras das quatro formulações para serem analisadas antes e após serem sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C.

#### 4.4.1 Limites de Atterberg

Na Tabela 8, são apresentados os limites de Atterberg das quatro massas cerâmicas.

**Tabela 8** - Limites de Atterberg das quatro massas cerâmicas (%).

Limites de Atterberg	Composição 1 (%)	Composição 2 (%)	Composição 3 (%)	Composição 4 (%)
Limite de Liquidez (LL)	59	70	62	67
Limite de Plasticidade (LP)	38	50	42	46
Índice de Plasticidade (IP)*	21	20	20	21

\* onde:  $IP = LL - LP$

**Fonte:** Própria (2012).

Pode ser observado que, apesar dos limites de liquidez e plasticidade variarem, as composições 1, 2, 3 e 4 apresentaram índices de plasticidade semelhantes (21%, 20%, 20% e 21% respectivamente), sendo consideradas altamente plásticas e ideais para conformação pelo método de extrusão. A elevada plasticidade pode ser atribuída à presença da argila bentonítica.

#### 4.4.2 Análise Química

Na Tabela 9 estão presentes os resultados das análises químicas das quatro composições estudadas. Com base nestes dados, verifica-se características químicas semelhantes para as quatro formulações, que foram compostas predominantemente por  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ . Observa-se ainda a presença de  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  e traços de outros óxidos.

**Tabela 9** - Dados da análise química das quatro composições.

<b>Análise Química</b>	<b>Composição 1 (%)</b>	<b>Composição 2 (%)</b>	<b>Composição 3 (%)</b>	<b>Composição 4 (%)</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	70,09	75,75	64,76	72,01
<b>SiO<sub>2</sub></b>	24,23	19,46	29,20	22,86
<b>MgO</b>	2,29	2,36	2,28	2,37
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,06	0,90	1,37	1,13
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,08	0,40	0,88	0,29
<b>CaO</b>	0,62	0,50	0,76	0,65
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,32	0,16	0,44	0,29
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,23	0,17	0,21	0,21
<b>BaO</b>	-	0,25	-	0,18
<b>Outros Óxidos</b>	0,08	0,05	0,10	0,01

**Fonte:** Própria (2012).

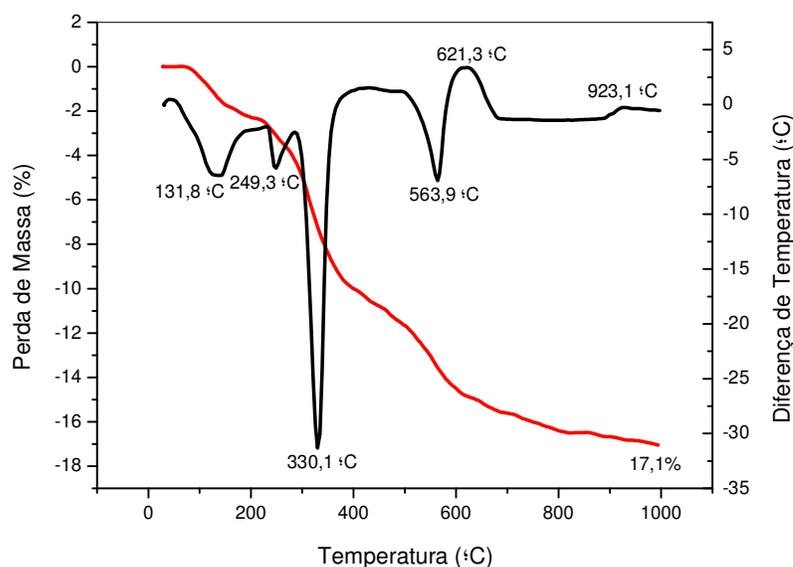
De acordo com a Tabela 9, as composições 2 e 4, que foram produzidas com o resíduo de alumina calcinado, apresentaram, respectivamente, teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maiores que as composições 1 e 3, que continham o resíduo bruto, consequência da maior quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do resíduo calcinado empregado (98,85%) em comparação com o teor presente no resíduo bruto (95,78%).

Pode ser verificado ainda que as composições 3 e 4, que foram produzidas com uma maior proporção de argila bentonítica (40%), exibiram respectivamente, teores de SiO<sub>2</sub> maiores que as composições 1 e 2, que continham apenas 30% de argila (Tabela 7). Não foram observadas diferenças significativas nas quantidades de MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as quatro formulações.

#### 4.4.3 Análise Térmica

Na Figura 35 podem ser analisadas as curvas da análise termogravimétrica (ATG) e da análise térmica diferencial (ATD) para a composição 1.

**Figura 35** - Curvas ATG/ATD da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) obtidas com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



Fonte: Própria (2012).

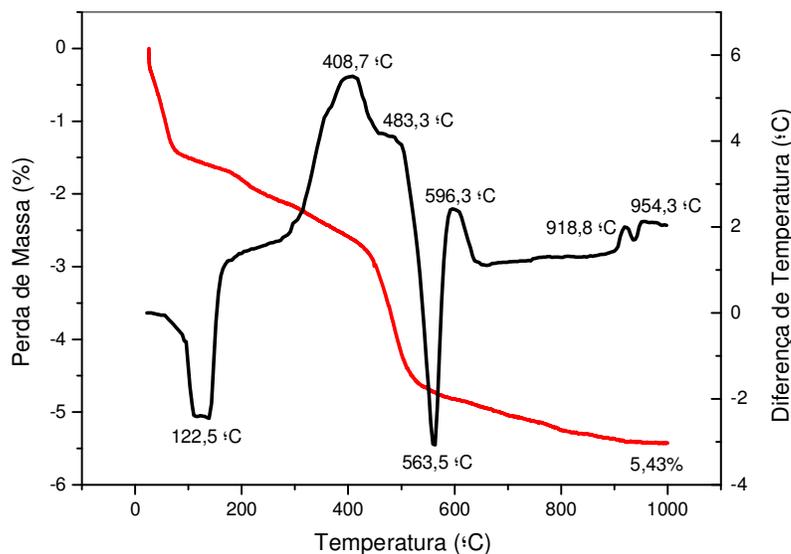
Pode-se notar na curva de ATG da Figura 35 uma perda de massa de 2,3% até 200°C, derivada da perda de massa de água adsorvida. Entre 200°C e 400°C observa-se uma perda de massa de 7,7%, decorrente da perda de hidroxilas da gibbsita. Entre 400°C e 700°C observa-se uma perda de massa de 5,6%, como possível resultado da perda de hidroxilas da argila bentonítica e perda de matéria orgânica. A partir de 700°C até o final do ensaio acontece ainda uma perda de massa de 1,5%. A perda de massa total foi de 17,1%.

Na Figura 35 verifica-se na curva de ATD um pico endotérmico em 131,8°C, característico da presença de água adsorvida, e outros dois picos endotérmicos, sendo um em 249,3°C, e outro intenso, em 330,1°C, associados à presença de hidroxilas da gibbsita. Pode ser observada também a presença de um pico endotérmico, em 563,9°C, seguido de um pico exotérmico, em 621,3°C, que podem estar relacionados, respectivamente, a presença de hidroxilas da argila bentonítica e

a matéria orgânica, ou ainda às transformações de fases cristalinas do material. Verifica-se ainda um pico exotérmico pequeno, em 923,1°C, também relacionado as transformações de fases do material.

Na Figura 36 podem ser avaliadas as curvas da análise termogravimétrica (ATG) e da análise térmica diferencial (ATD) para a composição 2.

**Figura 36** - Curvas ATG/ATD da composição 2 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica) obtidas com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



**Fonte:** Própria (2012).

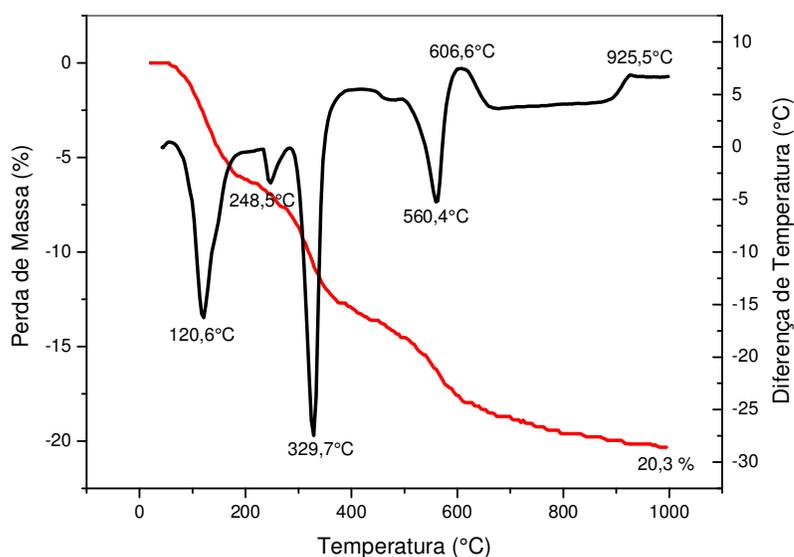
Percebe-se na curva de ATG da Figura 36 que acontece uma perda de massa de 1,8% até 200°C, derivada da perda de massa de água adsorvida. Entre 200°C e 700°C observa-se uma perda de massa de 3,2%, provavelmente decorrente da perda de matéria orgânica e da perda de hidroxilas da argila bentonítica. A partir de 700°C até o final do ensaio acontece ainda uma perda de massa de 0,43%. A perda de massa total foi de 5,43%.

Na Figura 36 verifica-se na curva de ATD um pico endotérmico em 122,5°C, característico da presença de água adsorvida, seguido de dois picos exotérmicos, sendo o maior em 408,7°C, e outro menos intenso, em 483,3°C, possivelmente associados à presença de matéria orgânica presente na mistura. Pode ser observada também a presença de um pico endotérmico, em 563,5°C, seguido de um

pico exotérmico, em 596,3°C, que podem estar relacionados, respectivamente, a presença de hidroxilas da argila bentonítica e a matéria orgânica remanescente, ou ainda às transformações de fases cristalinas do material. Podem ser observados ainda dois picos exotérmicos pequenos, em 918,8°C e em 954,3°C, também relacionados as transformações de fases do material.

Na Figura 37 podem ser analisadas as curvas da análise termogravimétrica (ATG) e da análise térmica diferencial (ATD) para a composição 3.

**Figura 37** - Curvas ATG/ATD da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) obtidas com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



**Fonte:** Própria (2012).

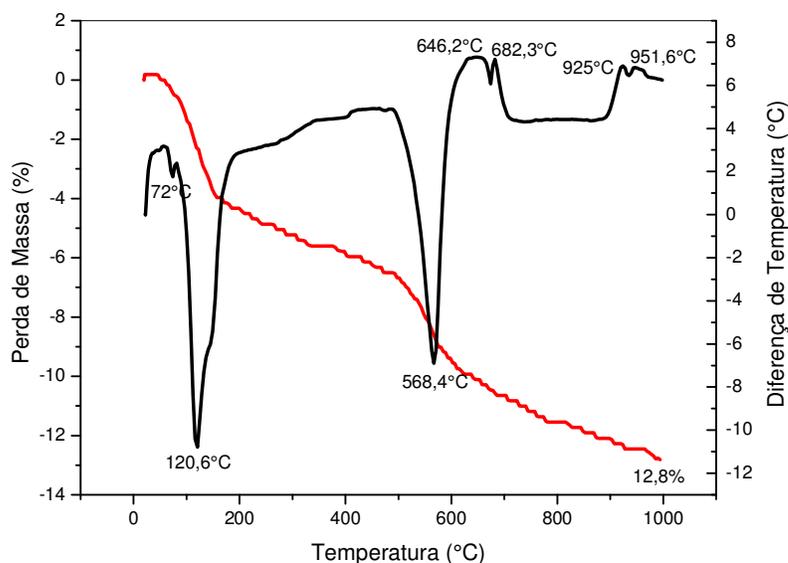
Pode-se notar na curva de ATG da Figura 37 uma perda de massa de 6,2% até 200°C, derivada da perda de massa de água adsorvida. Entre 200°C e 400°C observa-se uma perda de massa de 6,8%, decorrente da perda de hidroxilas da gibbsita. Entre 400°C e 700°C observa-se uma perda de massa de 5,8%, como possível resultado da perda de hidroxilas da argila bentonítica e perda de matéria orgânica. A partir de 700°C até o final do ensaio acontece ainda uma perda de massa de 1,5%. A perda de massa total foi de 20,3%.

Na Figura 37 verifica-se na curva de ATD um pico endotérmico em 120,6°C, característico da presença de água adsorvida, e outros dois picos endotérmicos,

sendo um em 248,5°C, e outro intenso, em 329,7°C, associados à presença de hidroxilas da gibbsita. Pode ser observada também a presença de um pico endotérmico, em 560,4°C, seguido de um pico exotérmico, em 606,6°C, que podem estar relacionados, respectivamente, a presença de hidroxilas da argila bentonítica e a matéria orgânica, ou ainda às transformações de fases cristalinas do material. Pode ser observado ainda um pico exotérmico pequeno, em 925,5°C, também relacionado as transformações de fases do material.

Na Figura 38 podem ser avaliadas as curvas da análise termogravimétrica (ATG) e da análise térmica diferencial (ATD) para a composição 4.

**Figura 38** - Curvas ATG/ATD da composição 4 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica) obtidas com razão de aquecimento de 12,5°C/min.



**Fonte:** Própria (2012).

Percebe-se na curva de ATG da Figura 38 que acontece uma perda de massa de 4,4% até 200°C, derivada da perda de massa de água adsorvida. Entre 200°C e 700°C observa-se uma perda de massa de 6,3%, provavelmente decorrente da perda de matéria orgânica e da perda de hidroxilas da argila bentonítica. A partir de 700°C até o final do ensaio acontece ainda uma perda de massa de 2,1%. A perda de massa total foi de 12,8%.

Na Figura 38 verifica-se na curva de ATD dois picos endotérmicos, sendo um em 72°C, e outro intenso, em 120,6°C, característicos da presença de água adsorvida. Pode ser observada também a presença de um pico endotérmico, em 568,4°C, que pode estar relacionado a presença de hidroxilas da argila bentonítica, seguido de dois pico exotérmicos, em 646,2°C e em 682,3°C, que podem estar relacionados a matéria orgânica, ou ainda às transformações de fases cristalinas do material. Podem ser observados ainda outros dois picos exotérmicos, em 925°C e em 951,6°C, também relacionados às transformações de fases do material.

#### 4.4.4 Granulometria por Difração de Laser

Na Tabela 10 estão presentes os resultados das análises da distribuição granulométrica das quatro composições.

**Tabela 10** - Dados da distribuição granulométrica das quatro composições.

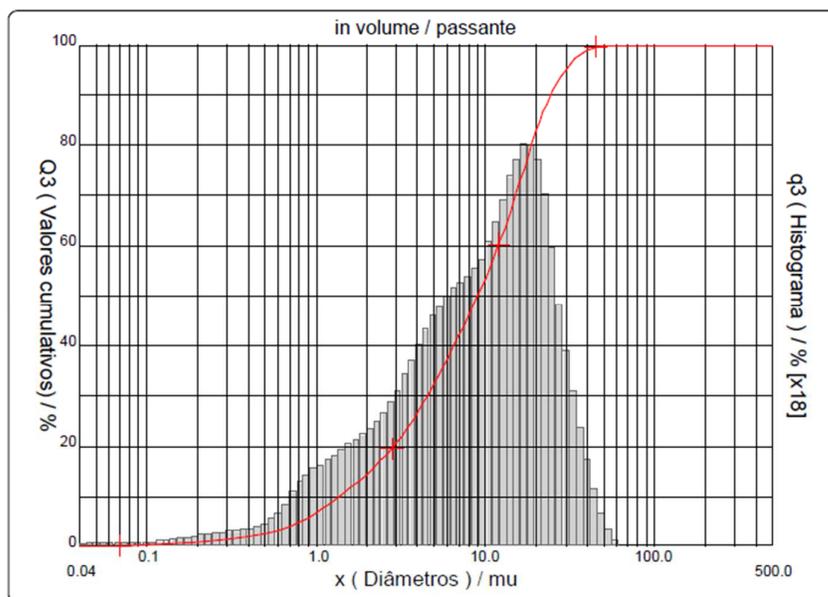
Diâmetro das Partículas	Composição 1 (µm)	Composição 2 (µm)	Composição 3 (µm)	Composição 4 (µm)
Diâmetro a 10%	1,38	0,78	1,28	0,76
Diâmetro a 50%	9,00	7,19	6,35	6,17
Diâmetro a 90%	24,30	23,74	20,21	21,79
Diâmetro médio	11,33	10,24	8,89	9,17

Fonte: Própria (2012).

Comparando-se os dados das quatro formulações percebe-se que o diâmetro médio das partículas é um pouco maior para as composições 1 e 2 (respectivamente 11,33µm e 10,24µm), em relação as composições 3 e 4 (respectivamente 8,89µm e 9,17µm), devido ao diâmetro médio das partículas do resíduo de alumina (bruto: 15,68µm e calcinado: 15,00µm) ser maior que o diâmetro médio das partículas da argila bentonítica (9,52µm), presente em todas as composições, e o teor do resíduo de alumina presente nas composições 1 e 2 (70% em massa) ser maior do que o contido na composições 3 e 4 (60% em massa).

As Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam a distribuição granulométrica das partículas das composições 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

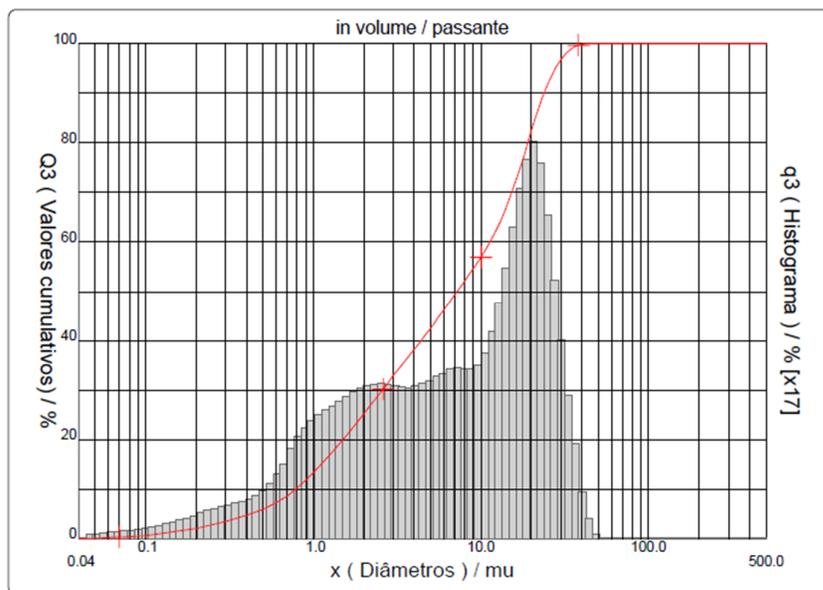
**Figura 39** - Distribuição granulométrica da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica).



**Fonte:** Própria (2012).

Analisando a Figura 39 verificou-se que a composição 1 apresentou uma curva granulométrica monomodal, com média faixa de tamanho de partículas. 10% das partículas continham diâmetro equivalente inferior a  $1,38\mu\text{m}$ . Observou-se também que 50% das partículas mostraram diâmetro equivalente abaixo de  $9,00\mu\text{m}$  e 90% das partículas tiveram diâmetro equivalente inferior a  $24,30\mu\text{m}$ . A composição 1 apresentou ainda diâmetro equivalente médio de partículas igual a  $11,33\mu\text{m}$  (Tabela 10).

**Figura 40** - Distribuição granulométrica da composição 2 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica).

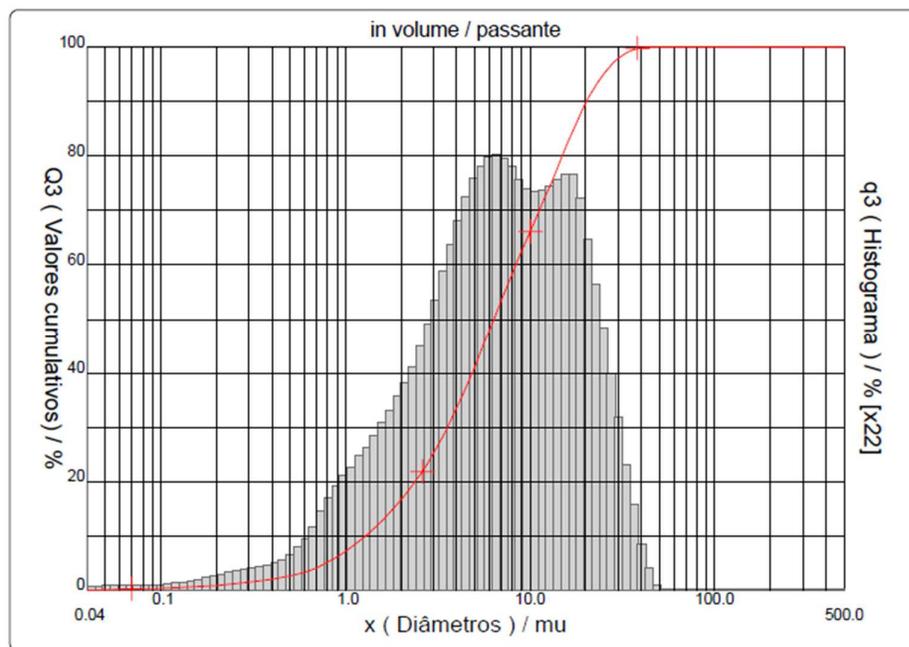


**Fonte:** Própria (2012).

Avaliando a Figura 40 observou-se que a composição 2 exibiu uma distribuição granulométrica bimodal, com média faixa de tamanho de partículas. 10% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior a  $0,78\mu\text{m}$ , 50% das partículas tiveram diâmetro equivalente abaixo de  $7,19\mu\text{m}$  e 90% das partículas mostraram diâmetro equivalente inferior a  $23,74\mu\text{m}$ . Verificou-se ainda que o diâmetro equivalente médio de partículas da composição 2 foi  $10,24\mu\text{m}$  (Tabela 10).

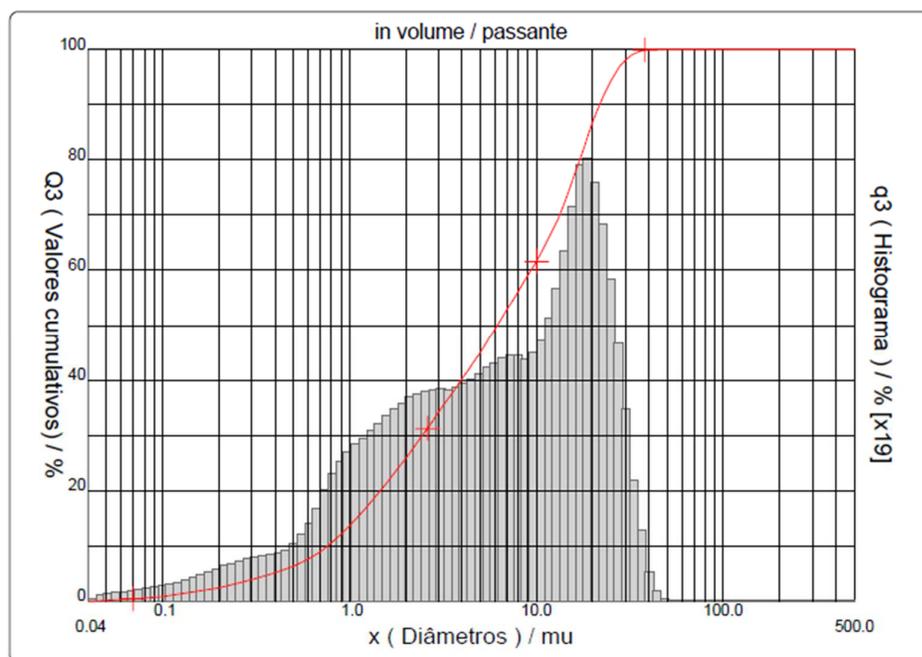
Analisando a curva granulométrica da Figura 41 foi possível verificar que a massa cerâmica da composição 3 apresentou comportamento bimodal e média distribuição de tamanho de partículas. 10% das partículas continham diâmetro equivalente inferior a  $1,28\mu\text{m}$ . Observou-se também que 50% das partículas mostraram diâmetro equivalente abaixo de  $6,35\mu\text{m}$  e 90% das partículas tiveram diâmetro equivalente inferior a  $20,21\mu\text{m}$ . A composição 3 exibiu ainda diâmetro equivalente médio de partículas igual a  $8,89\mu\text{m}$  (Tabela 10).

**Figura 41** - Distribuição granulométrica da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica).



Fonte: Própria (2012).

**Figura 42** - Distribuição granulométrica da composição 4 (60% de resíduo calcinado a 1200°C / 40% de argila bentonítica).



Fonte: Própria (2012).

Avaliando a Figura 42 observou-se que a composição 4 exibiu uma distribuição granulométrica bimodal, com média faixa de tamanho de partículas. 10% das partículas apresentaram diâmetro equivalente menor que  $0,76\mu\text{m}$ , 50% das partículas tiveram diâmetro equivalente abaixo de  $6,17\mu\text{m}$  e 90% das partículas mostraram diâmetro equivalente inferior a  $21,79\mu\text{m}$ . Verificou-se ainda que o diâmetro equivalente médio de partículas da composição 4 foi  $9,17\mu\text{m}$  (Tabela 10).

#### **4.4.5 Difração de Raios X**

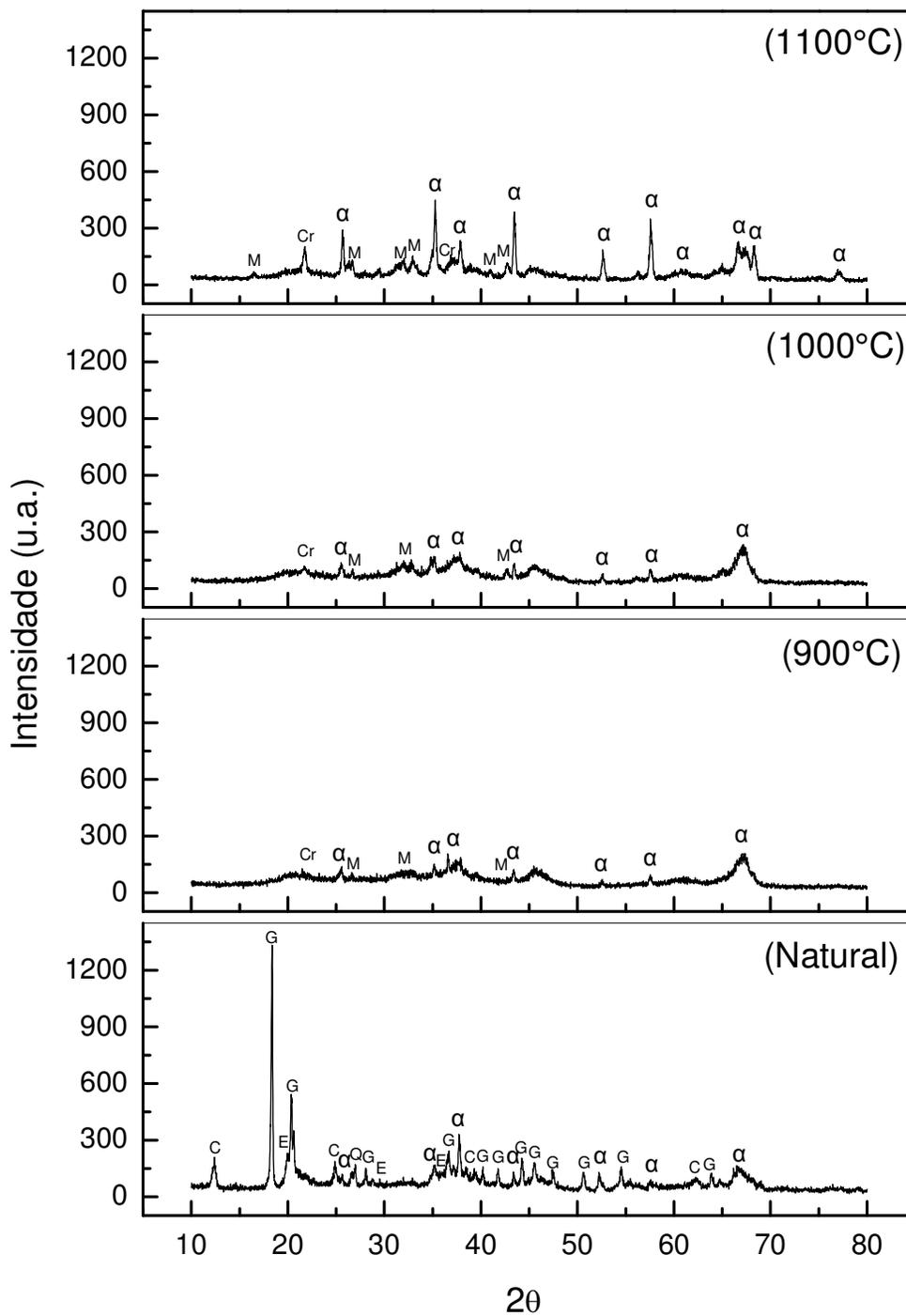
De acordo com as Figuras 43, 44, 45 e 46, nos difratogramas de raios X obtidos para as quatro composições antes de serem sinterizadas, pode ser notada a presença das fases hidróxido de alumínio gibbsita (ficha padrão PDF 74-1775),  $\alpha$ -alumina (ficha padrão PDF 10-0173), caulinita (ficha padrão PDF 29-1488), esmectita (ficha padrão PDF 29-1497) e quartzo (ficha padrão PDF 46-1045).

Observa-se que a fase gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) foi predominante na composição 1 e 3, feitas com o resíduo de alumina bruto, e na composição 2 e 4, a fase dominante foi a  $\alpha$ -alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), característica do resíduo calcinado utilizado. Nas quatro composições nota-se também as fases caulinita, esmectita e quartzo, provenientes da argila bentonítica utilizada nas formulações.

A partir dos difratogramas de raios X obtidos para as quatro composições após a sinterização a  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , foi identificada a presença das fases  $\alpha$ -alumina, mulita (ficha padrão PDF 15-0776) e cristobalita (ficha padrão PDF 39-1425) nas formulações.

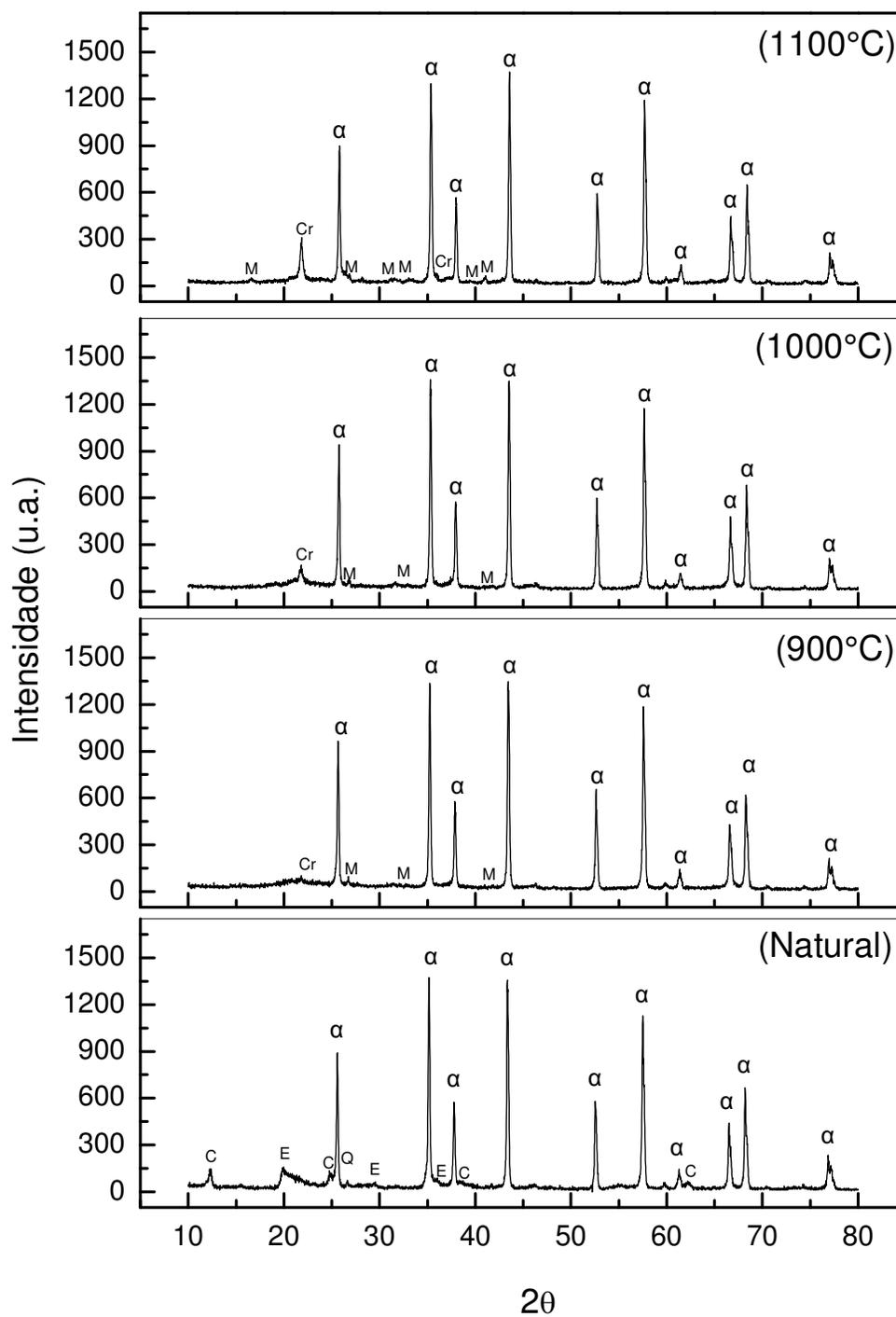
A fase dominante nas composições 2 e 4 foi a  $\alpha$ -alumina, característica do resíduo calcinado utilizado. As fases mulita e cristobalita também estão presentes nas quatro composições. Verifica-se que a elevação da temperatura de sinterização das massas cerâmicas, de  $900$  até  $1100^\circ\text{C}$ , gerou aumento dos picos de mulita e cristobalita.

**Figura 43** - Difratoformas de raios X da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) antes de ser sinterizada (natural) e após sua sinterização a 900°C, 1000°C e 1100°C, onde G: Gibbsita;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; C: Caulinita; E: Esmeclita; Q: Quartzo; M: Mulita e Cr: Cristobalita.



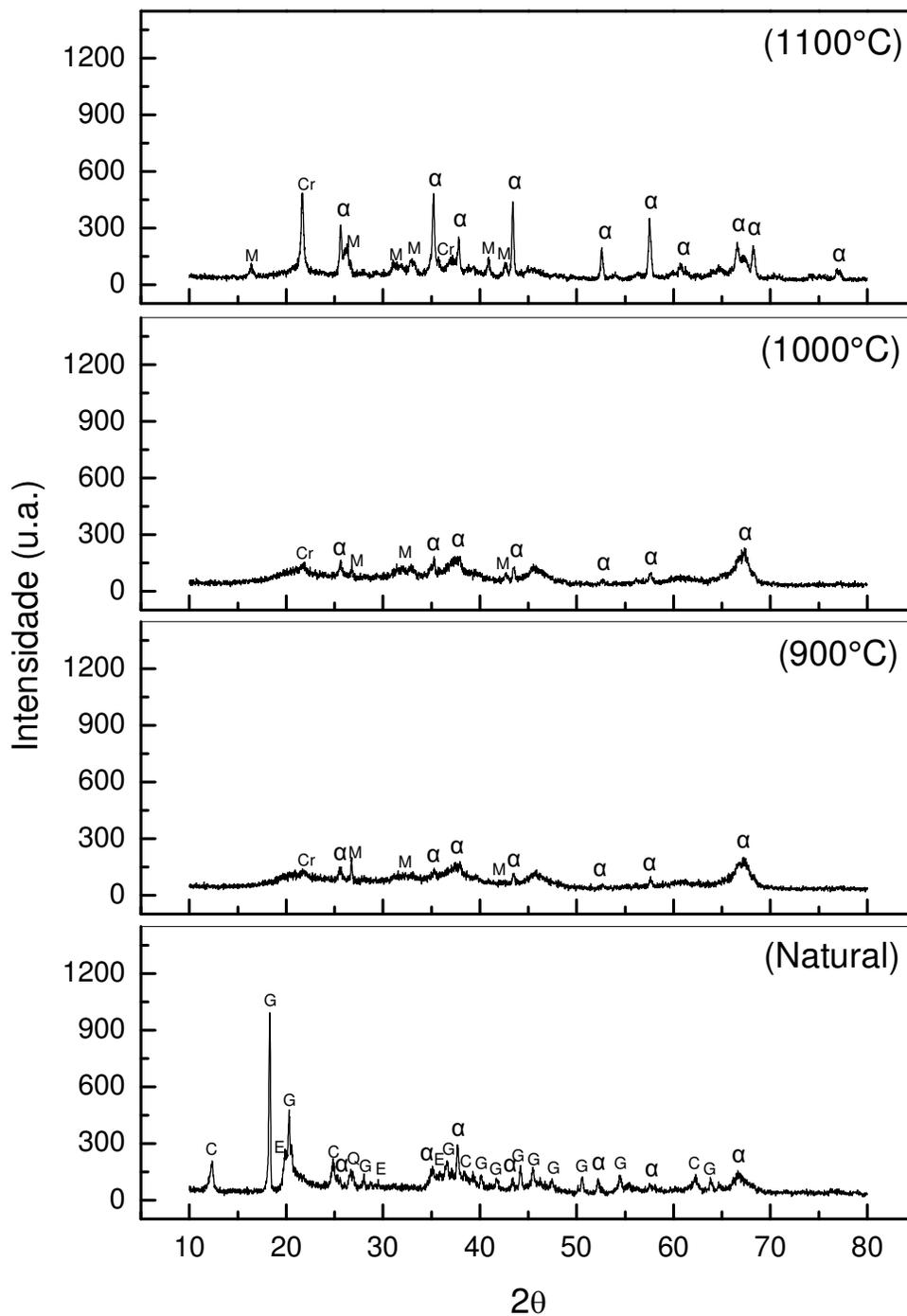
Fonte: Própria (2012).

**Figura 44** - Difratomogramas de raios X da composição 2 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica) antes de ser sinterizada (natural) e após sua sinterização a 900°C, 1000°C e 1100°C, onde  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; C: Caulinita; E: Esmeclita; Q: Quartzo; M: Mulita e Cr: Cristobalita.



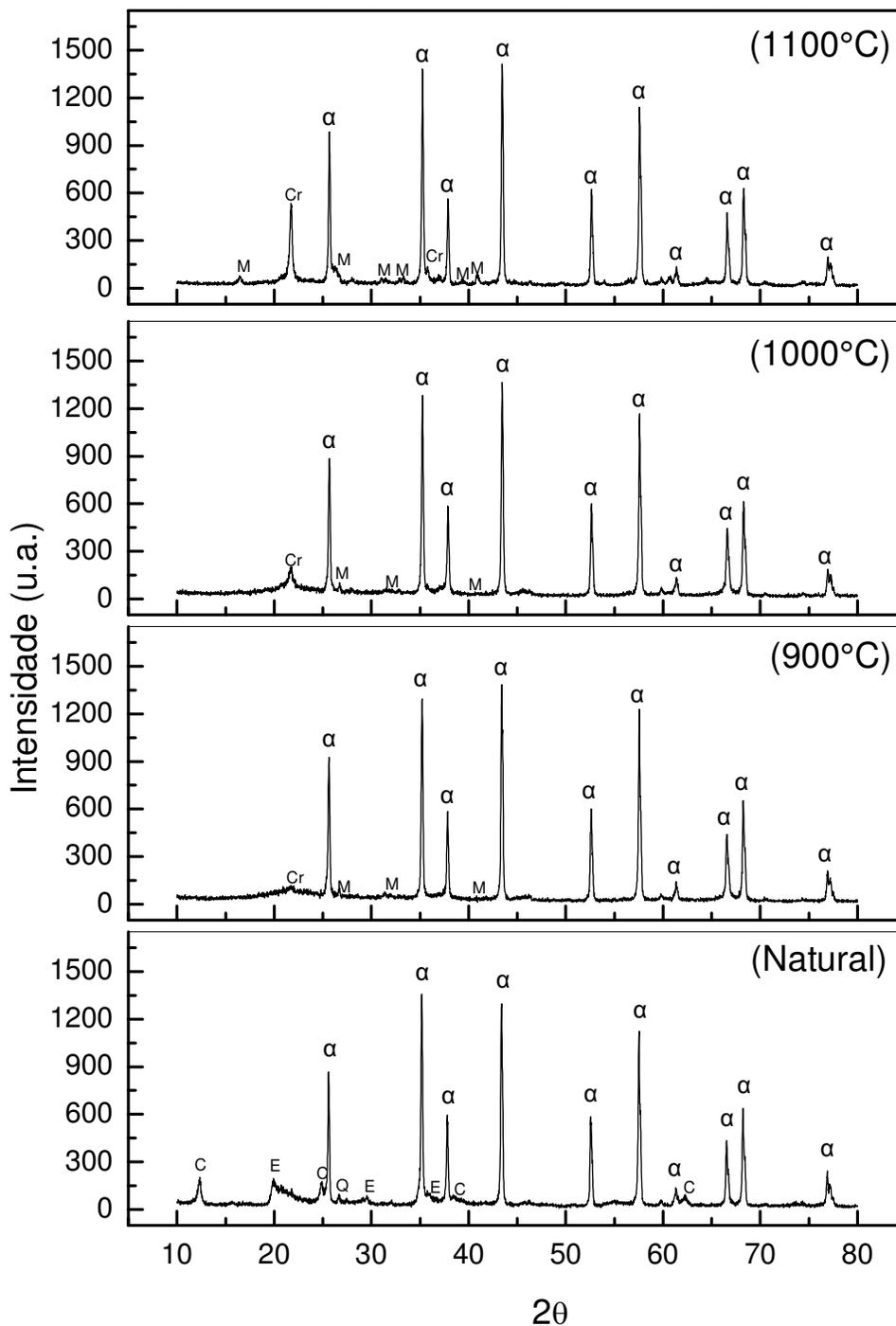
Fonte: Própria (2012).

**Figura 45** - Difratoformas de raios X da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) antes de ser sinterizada (natural) e após sua sinterização a 900°C, 1000°C e 1100°C, onde G: Gibbsita;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; C: Caulinita; E: Esmeclita; Q: Quartzo; M: Mulita e Cr: Cristobalita.



Fonte: Própria (2012).

**Figura 46** - Difratomogramas de raios X da composição 4 (60% de resíduo calcinado a 1200°C / 40% de argila bentonítica) antes de ser sinterizada (natural) e após sua sinterização a 900°C, 1000°C e 1100°C, onde  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; C: Caulinita; E: Esmeclita; Q: Quartzo; M: Mulita e Cr: Cristobalita.



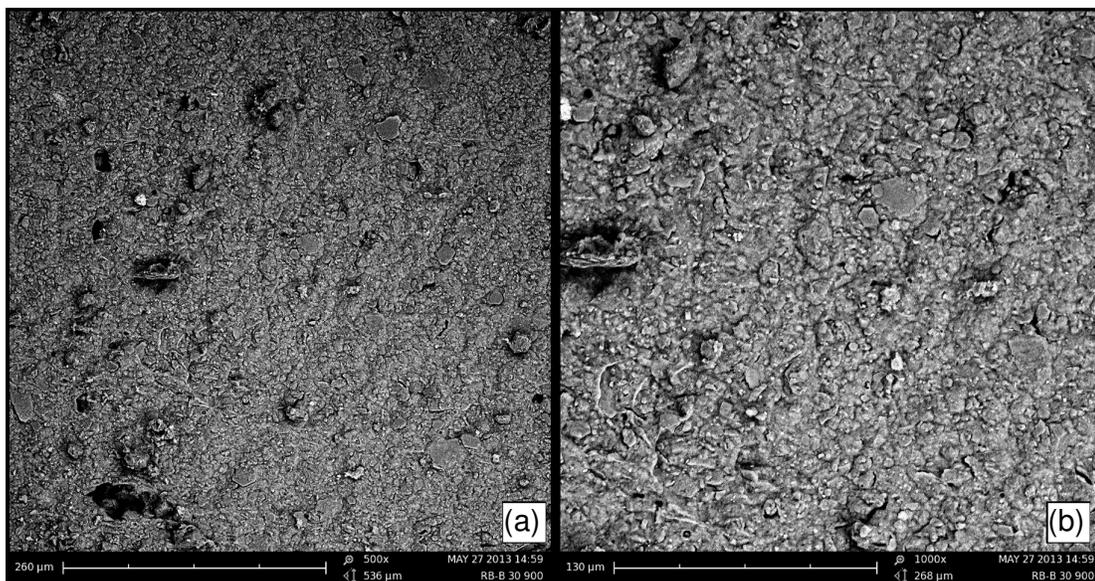
Fonte: Própria (2012).

## 4.5 Caracterização das Membranas Cerâmicas

### 4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

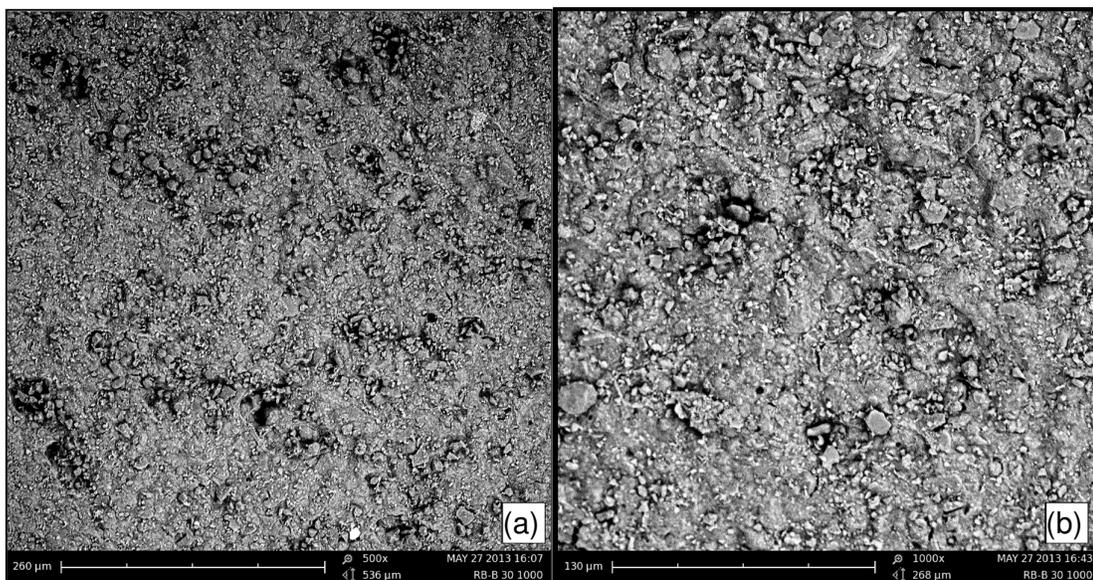
Nas Figuras 47, 48 e 49 são apresentadas as micrografias das secções transversais das membranas cerâmicas confeccionadas a partir da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica), sinterizadas respectivamente nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, com ampliações de 500X e 1000X.

**Figura 47** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



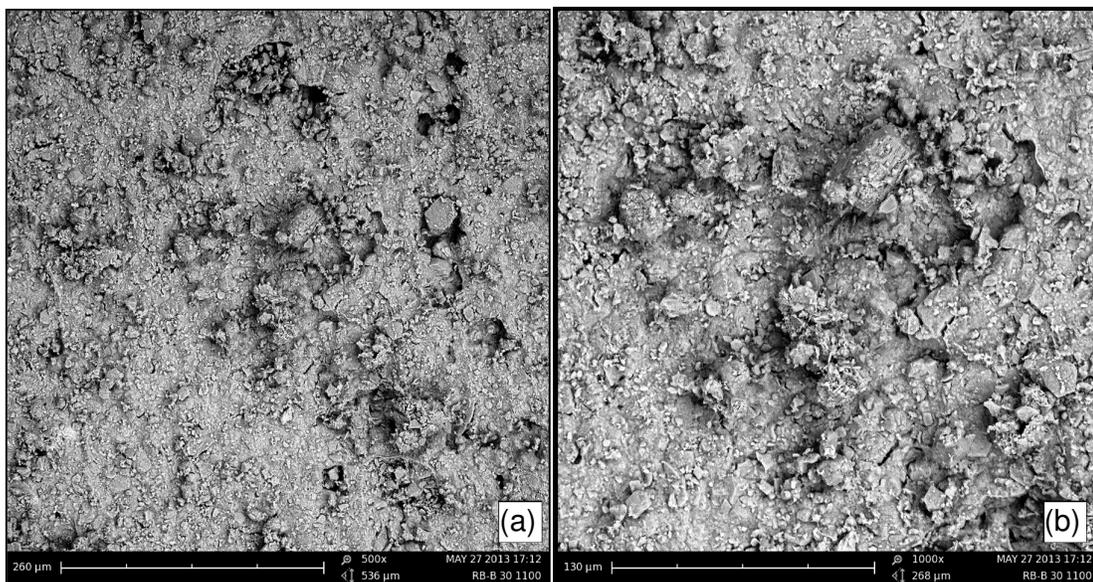
Fonte: Própria (2013).

**Figura 48** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

**Figura 49** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.

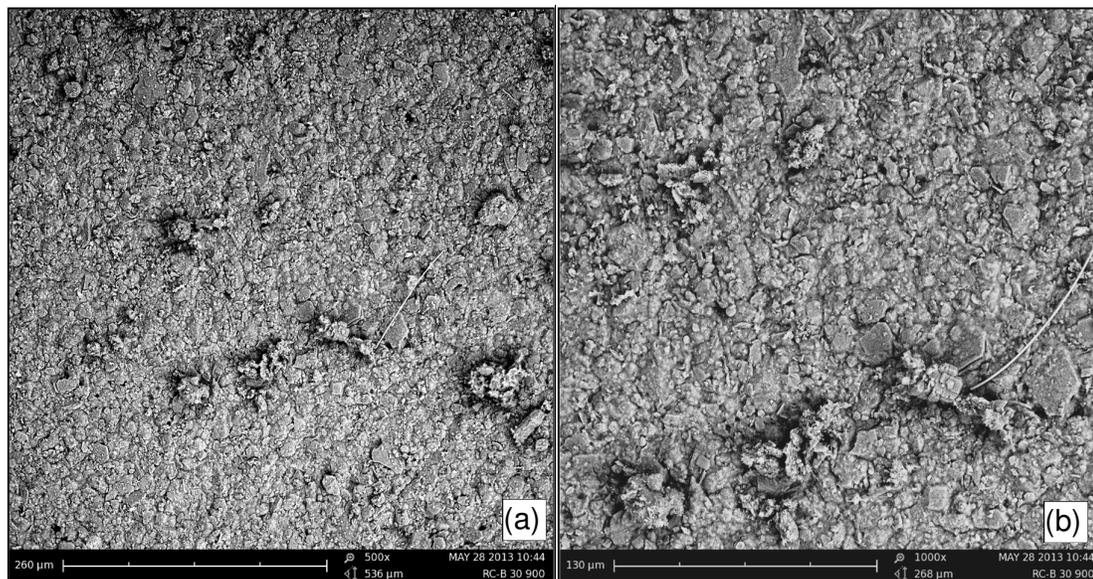


Fonte: Própria (2013).

Nestas imagens (Figuras 47, 48 e 49) pode-se observar a presença de aglomerados com formatos não homogêneos nas superfícies das membranas. As membranas apresentam superfícies com poros distribuídos e ausência de trincas.

Nas Figuras 50, 51 e 52 são apresentadas as micrografias das secções transversais das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 2 (70% de resíduo calcinado / 30% de argila bentonítica), sinterizadas respectivamente nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, com ampliações de 500X e 1000X.

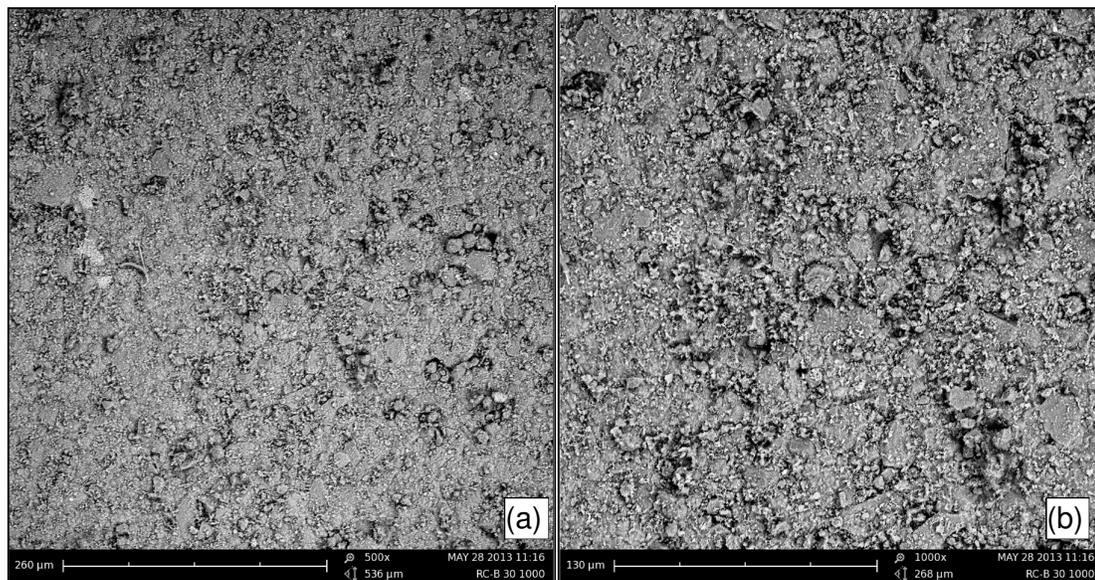
**Figura 50** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 2 (70% de resíduo calcinado / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

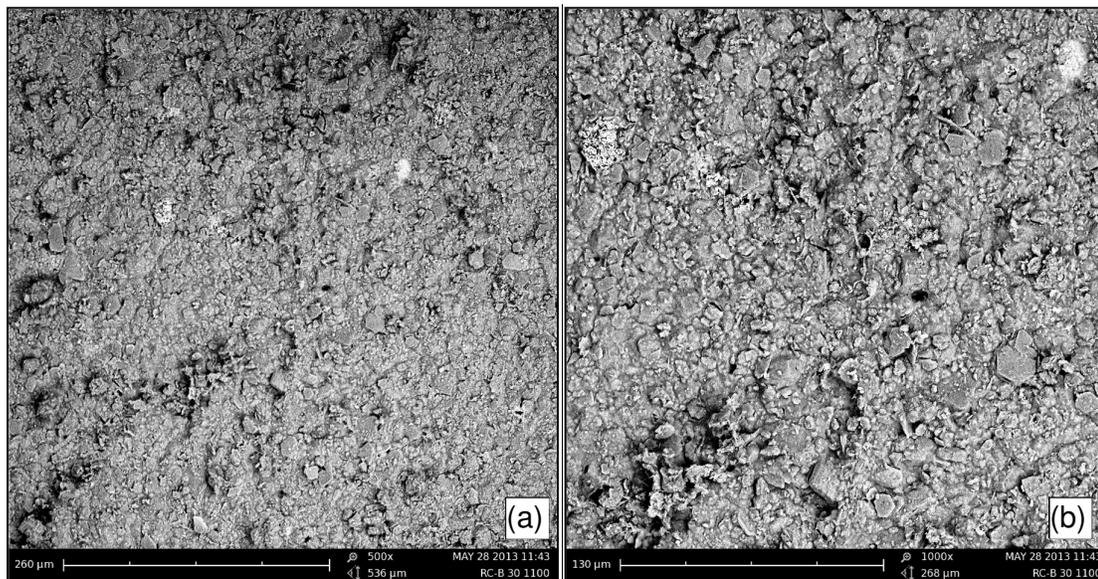
De maneira análoga as imagens observadas anteriormente para a composição 1, as micrografias para a composição 2 (Figuras 50, 51 e 52) apresentaram aglomerados com formatos assimétricos nas superfícies das membranas. Observa-se também que as membranas apresentam superfícies com poros distribuídos e ausência de defeitos superficiais, características que tornam as mesmas adequadas para utilização em processos de separação.

**Figura 51** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 2 (70% de resíduo calcinado / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

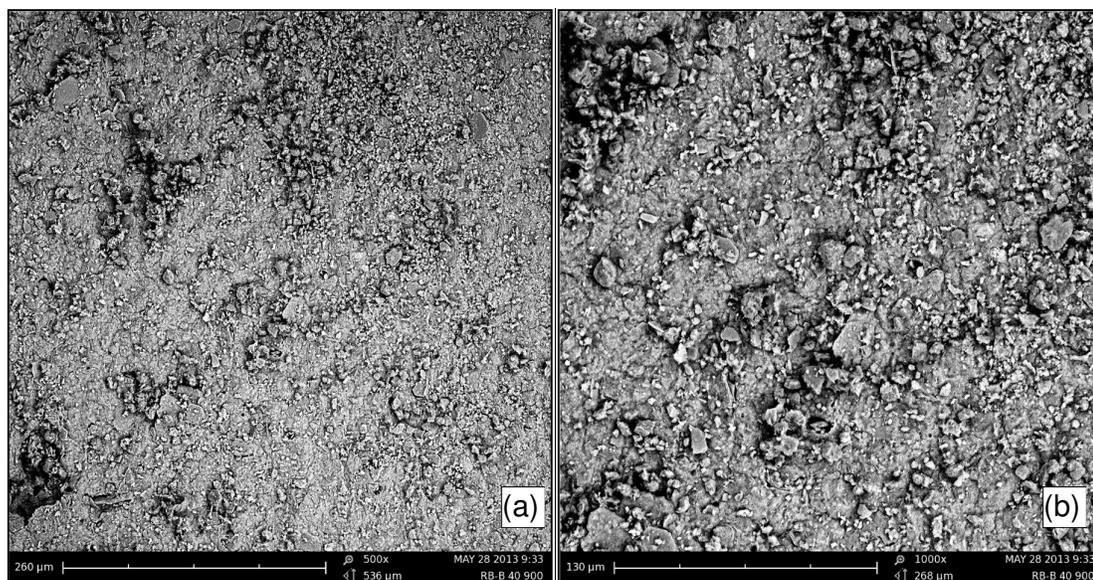
**Figura 52** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 2 (70% de resíduo calcinado / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

Nas Figuras 53, 54 e 55 são apresentadas as micrografias das secções transversais das membranas cerâmicas feitas a partir da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica), sinterizadas respectivamente nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, com ampliações de 500X e 1000X.

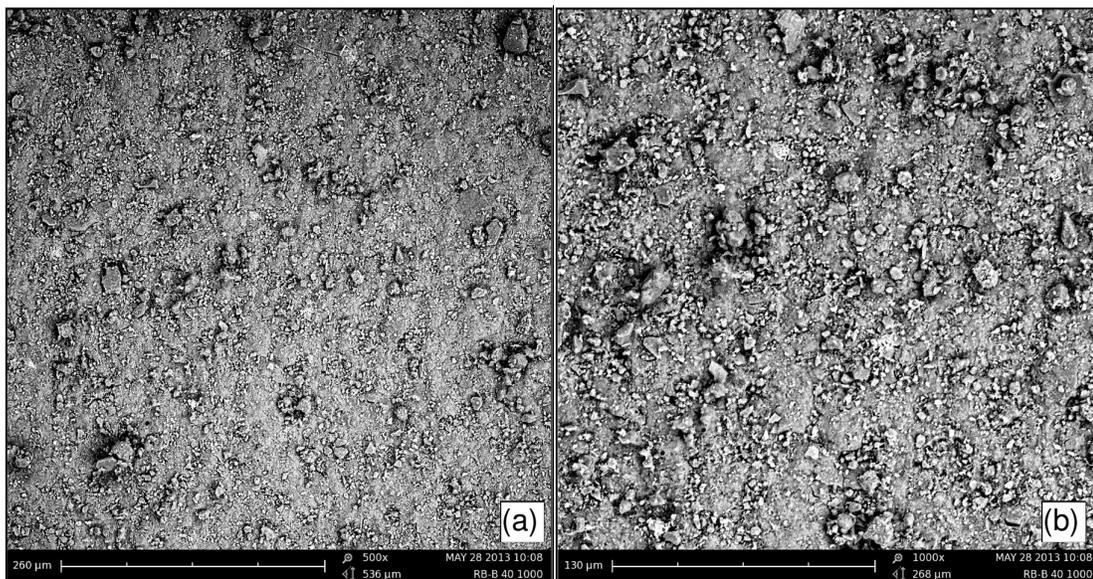
**Figura 53** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

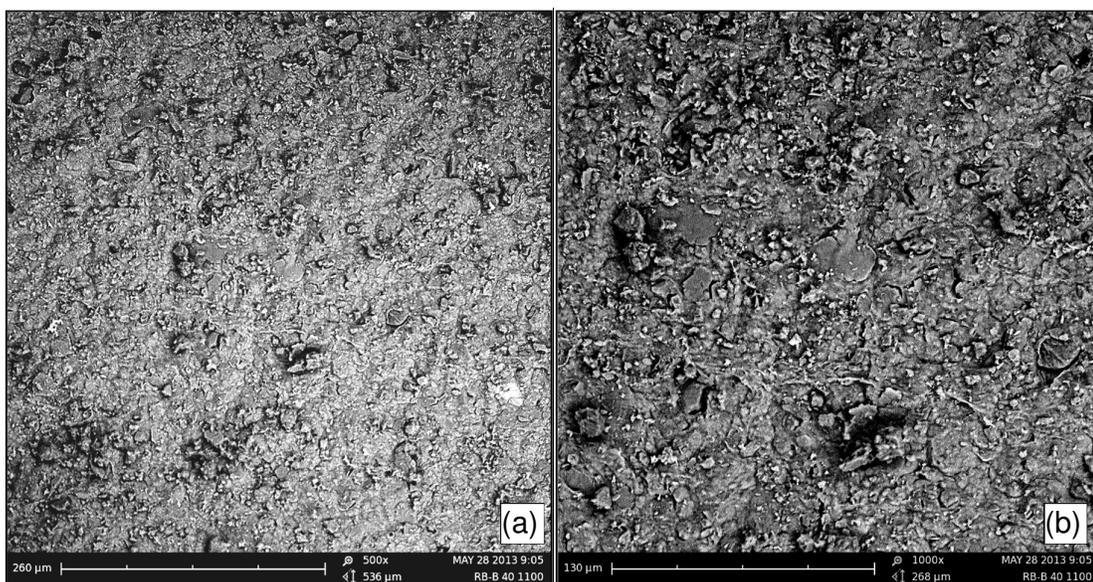
Nestas imagens (Figuras 53, 54 e 55) verifica-se que mesmo com o aumento do teor de argila de 30% para 40%, não se constata visualmente uma diferença significativa em termo de microestrutura. Observa-se também a presença de aglomerados com formatos assimétricos e poros distribuídos pelas superfícies das membranas.

**Figura 54** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

**Figura 55** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.

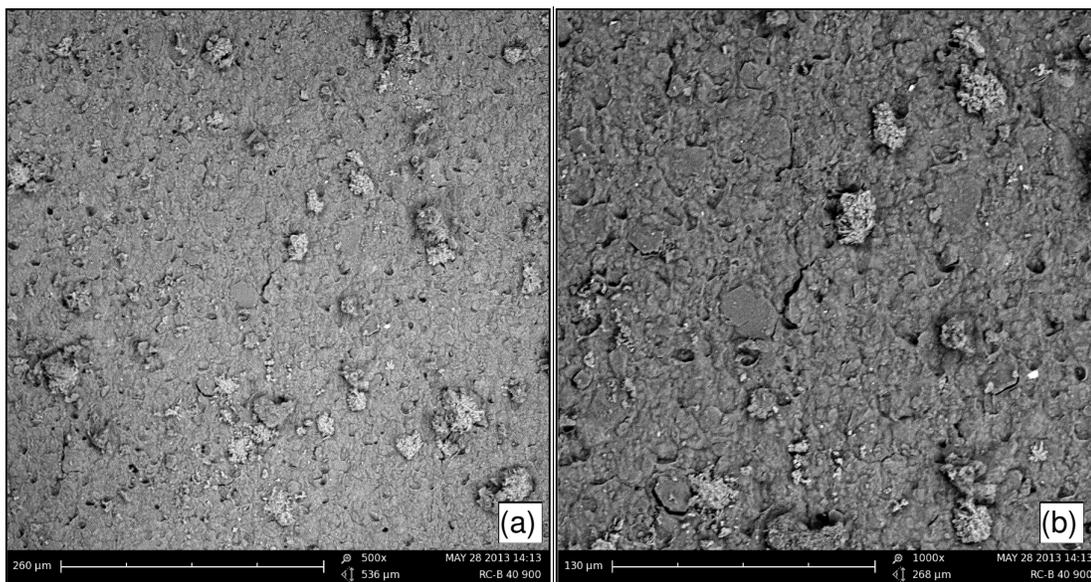


Fonte: Própria (2013).

Nas Figuras 56, 57 e 58 são apresentadas as micrografias das secções transversais das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 4 (60%

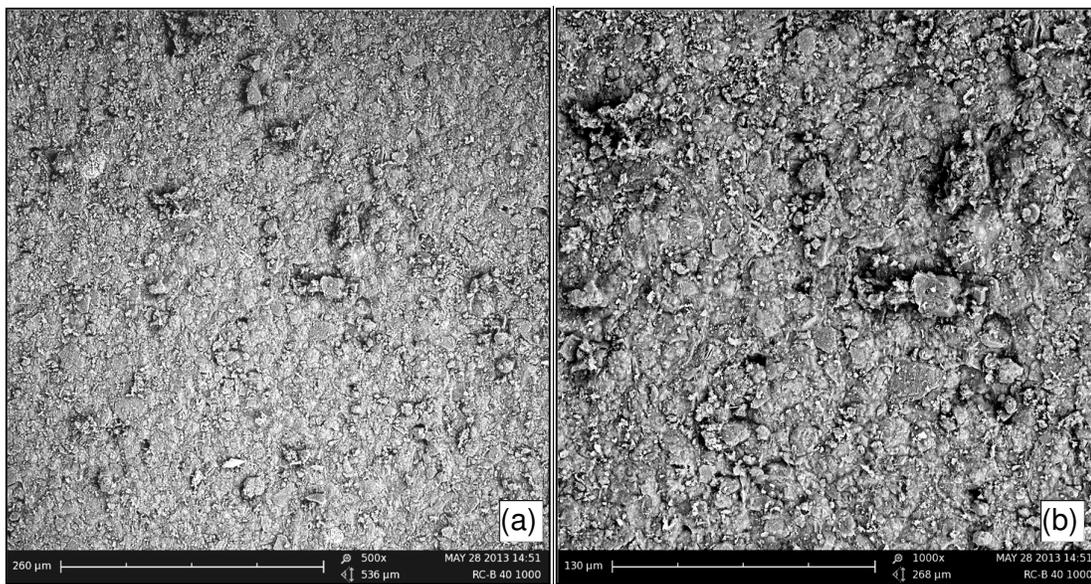
de resíduo calcinado / 40% de argila bentonítica), sinterizadas respectivamente nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, com ampliações de 500X e 1000X.

**Figura 56** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 4 (60% de resíduo calcinado / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



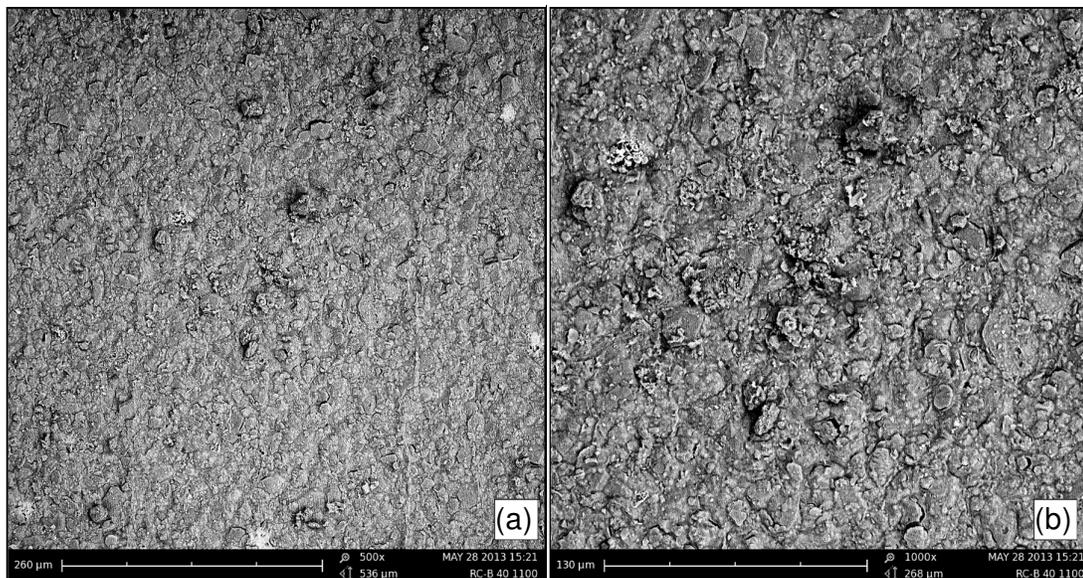
Fonte: Própria (2013).

**Figura 57** - Micrografias das secções transversais das membranas da composição 4 (60% de resíduo calcinado / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

**Figura 58** - Micrografias das seções transversais das membranas da composição 4 (60% de resíduo calcinado / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C com ampliações de: (a) 500X e (b) 1000X.



Fonte: Própria (2013).

Nas imagens das Figuras 56, 57 e 58, observa-se de maneira análoga as das composições 3 a presença aglomerados com formatos assimétricos nas superfícies das membranas e poros distribuídos, além da ausência de defeitos superficiais, características que tornam as mesmas adequadas para utilização em processos de separação.

#### **4.5.2 Porosidade Aparente**

Na Tabela 11 são apresentados os dados de porosidade aparente para as membranas cerâmicas obtidas a partir das quatro composições, sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C. Os valores da tabela representam a média de três amostras.

**Tabela 11** - Dados de porosidade aparente para as membranas cerâmicas obtidas a partir das quatro composições sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C.

Composições	Temperatura de Sinterização (°C)	Porosidade Aparente (%)
Composição 1	900	58,04 ± 0,25
	1000	58,40 ± 0,78
	1100	58,17 ± 0,29
Composição 2	900	53,94 ± 0,46
	1000	55,28 ± 0,70
	1100	55,79 ± 0,39
Composição 3	900	52,28 ± 0,17
	1000	51,68 ± 0,74
	1100	50,66 ± 0,64
Composição 4	900	47,94 ± 0,58
	1000	47,70 ± 0,32
	1100	48,89 ± 1,27

**Fonte:** Própria (2014).

Considerando os dados da Tabela 11, verifica-se que as maiores porosidades foram obtidas para as membranas produzidas com a composição 1 (58,04% para a temperatura de 900°C; 58,40% para a temperatura de 1000°C e 58,17% para a temperatura de 1100°C).

As composições 1 e 3, confeccionadas com o resíduo bruto, possuem porosidades maiores em comparação com as composições 2 e 4, respectivamente, que continham o resíduo calcinado. O que pode estar relacionado à presença de gibbsita, sendo então mais reativa do que a alumina calcinada na formação de mais fases cristalinas como mulita e/ou cristobalita.

No caso das composições 3 e 4, com maiores quantidades de argila (40%), as porosidades são menores em comparação com as composições 1 e 2. O que se deve provavelmente ao maior conteúdo de argila, contribuindo com uma maior

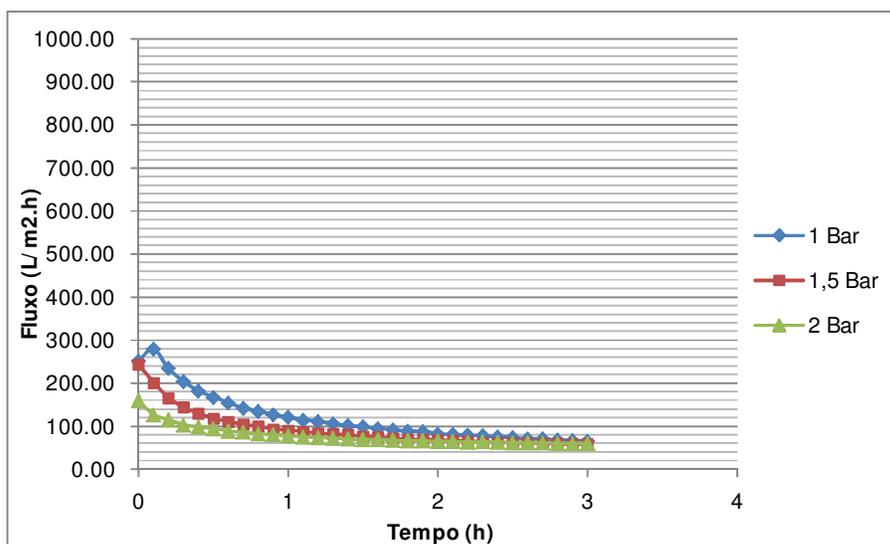
fração de teor de finos, como também de material fundente, o que provoca a diminuição da porosidade.

O aumento na quantidade de argila de 30 para 40% ocasionou uma diminuição na porosidade das membranas, possivelmente porque à medida que se aumenta o teor de finos na mistura cerâmica, mais fase líquida vai sendo formada durante a sinterização, causando uma redução na porosidade.

#### 4.5.3 Medidas de Fluxo

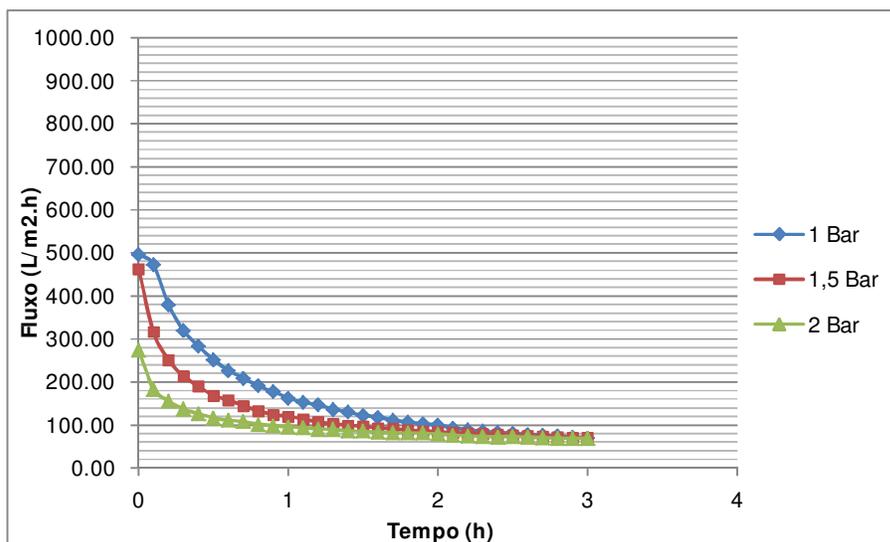
Os resultados dos fluxos de água deionizada permeados pelas membranas cerâmicas produzidas com a composição 1 e sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C estão apresentados nas Figuras 63, 64 e 65, respectivamente. Em cada gráfico verifica-se a presença de três curvas, cada uma representa a média das três amostras testadas para as pressões de 1,0 Bar, 1,5 Bar e 2,0 Bar.

**Figura 63** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C.



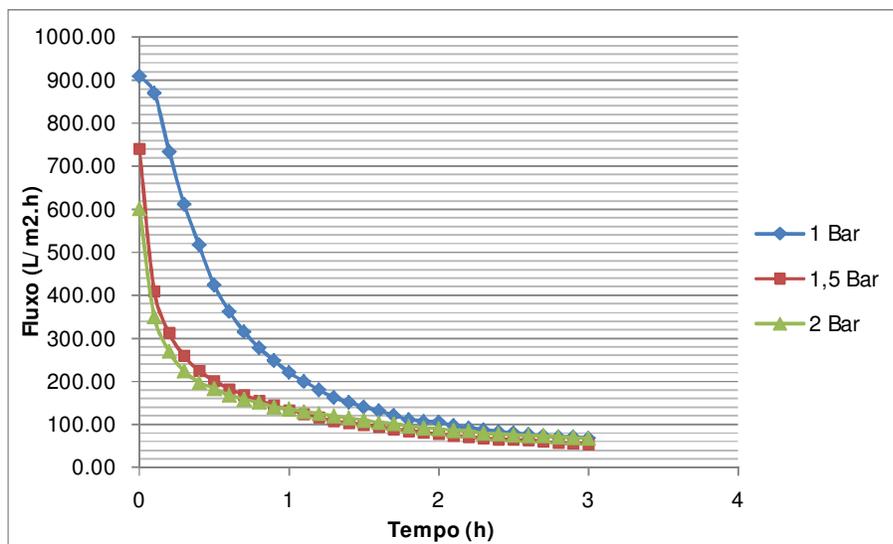
Fonte: Própria (2014).

**Figura 64** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C.



Fonte: Própria (2014).

**Figura 65** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 1 (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C.



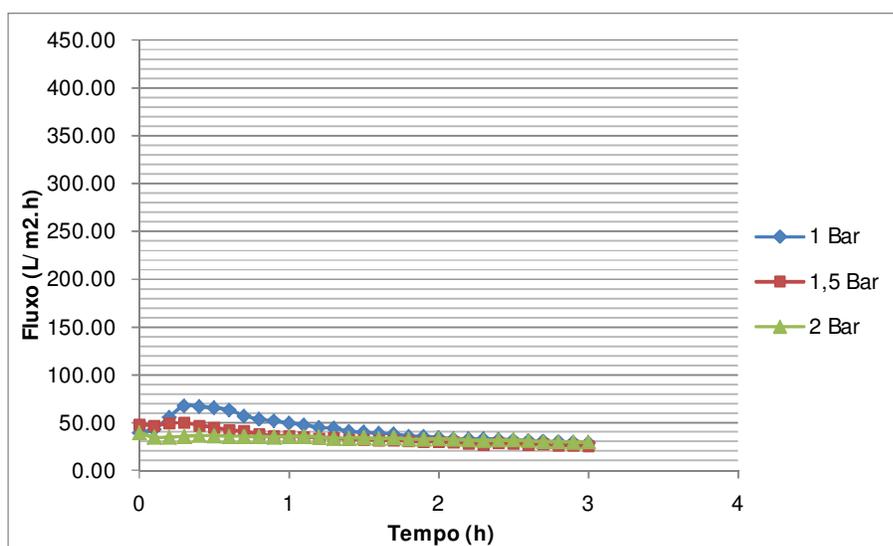
Fonte: Própria (2014).

Como pode ser observado nas Figuras 63, 64 e 65, o maior fluxo permeado para as membranas obtidas a partir da composição 1 ( $909,24\text{L/h.m}^2$ ) foi observado para as amostras sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$ , aplicando uma pressão de 1 Bar, no primeiro minuto de operação do sistema. Após o período de hidratação das

membranas, cerca de 3h, o fluxo ficou menos de 10% do valor inicial (68,68L/h.m<sup>2</sup>), também para a pressão de 1 Bar.

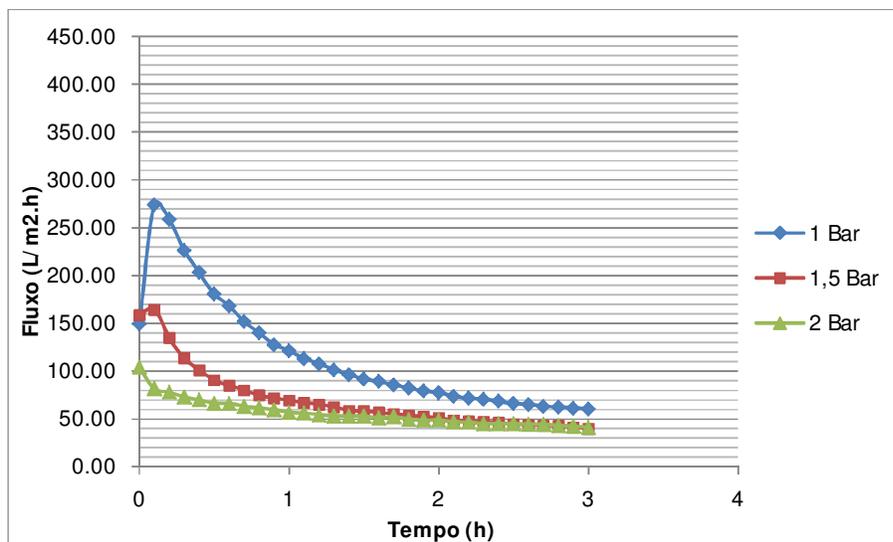
Os resultados dos fluxos de água deionizada permeados pelas membranas cerâmicas produzidas com a composição 2 e sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C estão apresentados nas Figuras 66, 67 e 68, respectivamente. Em cada gráfico verifica-se a presença de três curvas, cada uma representa a média das três amostras testadas para as pressões de 1,0 Bar, 1,5 Bar e 2,0 Bar.

**Figura 66** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 2 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C.



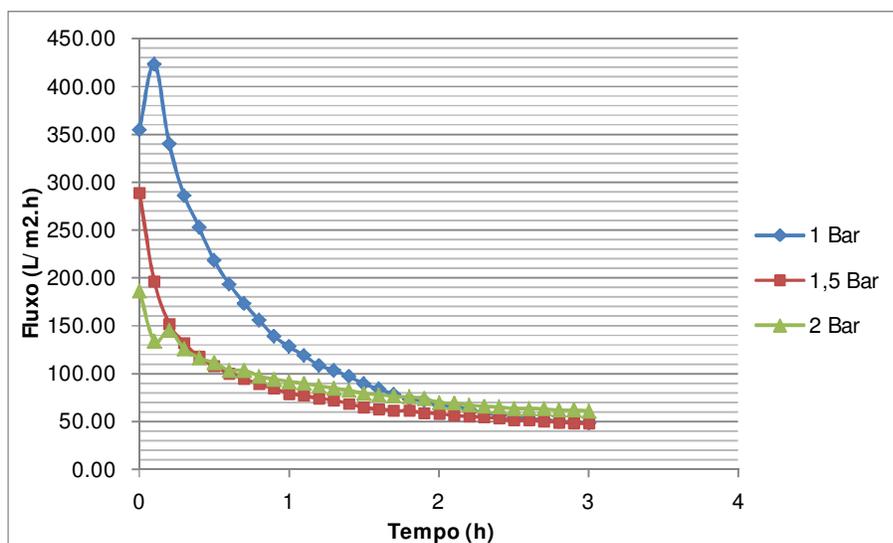
Fonte: Própria (2014).

**Figura 67** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 2 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C.



Fonte: Própria (2014).

**Figura 68** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 2 (70% de resíduo calcinado a 1200°C / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C.



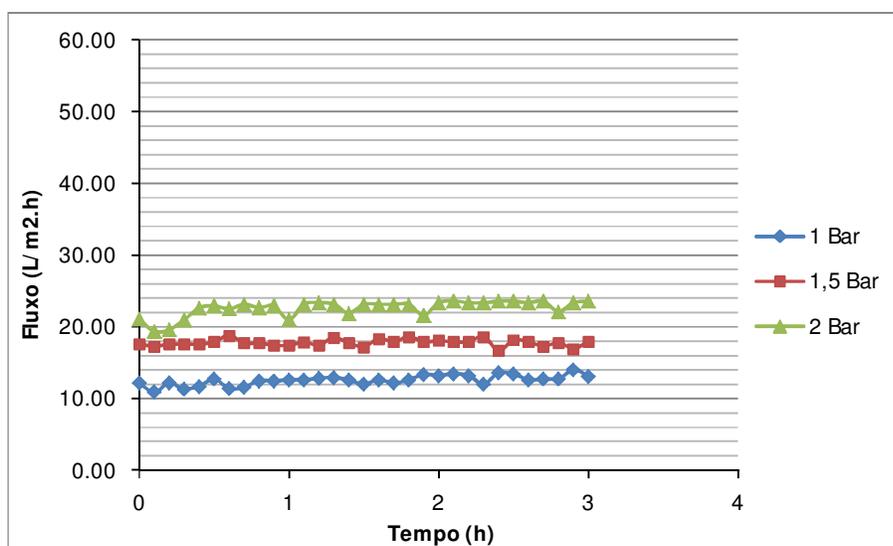
Fonte: Própria (2014).

Dentre as membranas confeccionadas com a composição 2 (Figuras 66, 67 e 68), o maior fluxo permeado (423,42L/h.m<sup>2</sup>) foi notado para as amostras sinterizadas a 1100°C, aplicando uma pressão de 1 Bar. Após o período de hidratação das

membranas, também cerca de 3h, o fluxo foi de 48,44L/h.m<sup>2</sup>, ainda para a pressão de 1 Bar.

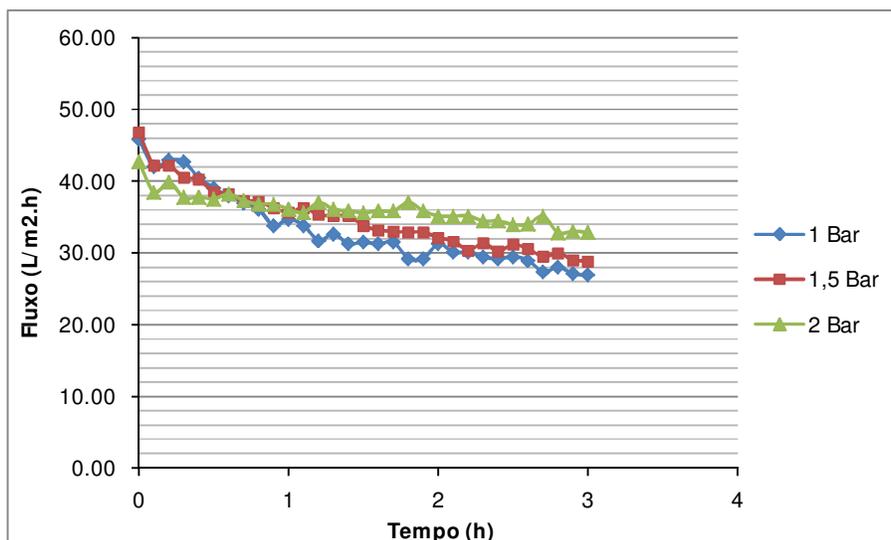
Os resultados dos fluxos de água deionizada permeados pelas membranas cerâmicas produzidas com a composição 3 e sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C estão apresentados nas Figuras 69, 70 e 71, respectivamente. Em cada gráfico verifica-se a presença de três curvas, cada uma representa a média das três amostras testadas para as pressões de 1,0 Bar, 1,5 Bar e 2,0 Bar.

**Figura 69** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C.



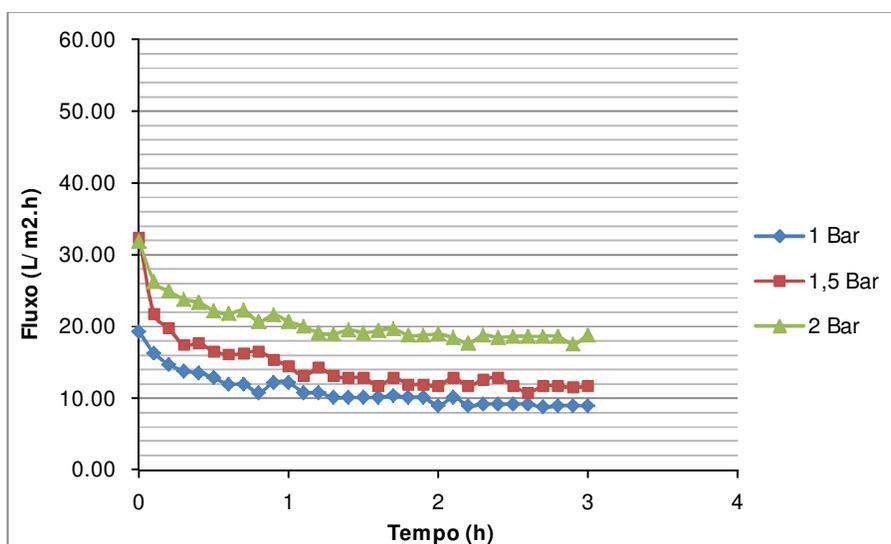
Fonte: Própria (2014).

**Figura 70** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C.



Fonte: Própria (2014).

**Figura 71** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 3 (60% de resíduo bruto / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C.

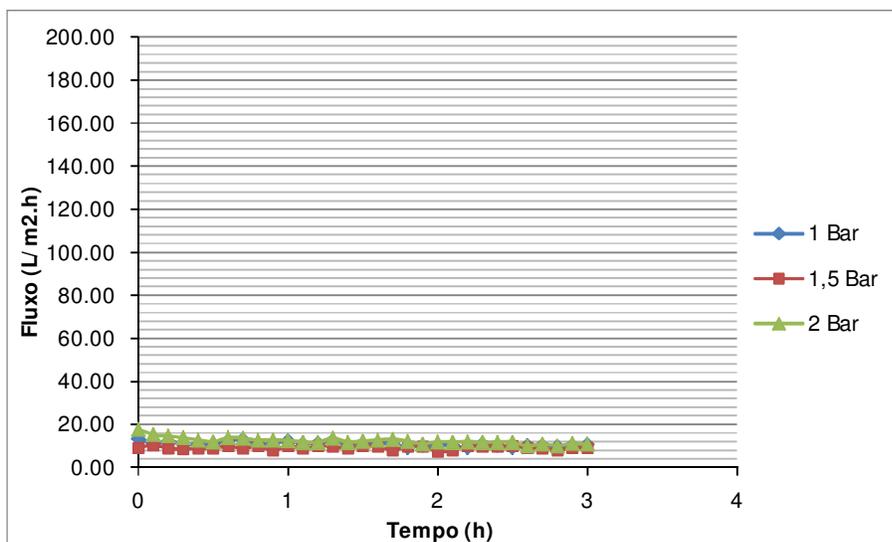


Fonte: Própria (2014).

Dentre as membranas obtidas com a massa da composição 3 (Figuras 69, 70 e 71), o maior fluxo permeado ( $46,81 \text{ L/h.m}^2$ ) foi notado para as amostras sinterizadas a 1000°C, aplicando uma pressão de 1,5 Bar, no primeiro minuto de operação do sistema. Após o período de hidratação das membranas, também cerca de 3h, o fluxo foi de  $28,87 \text{ L/h.m}^2$ , ainda para a pressão de 1,5 Bar.

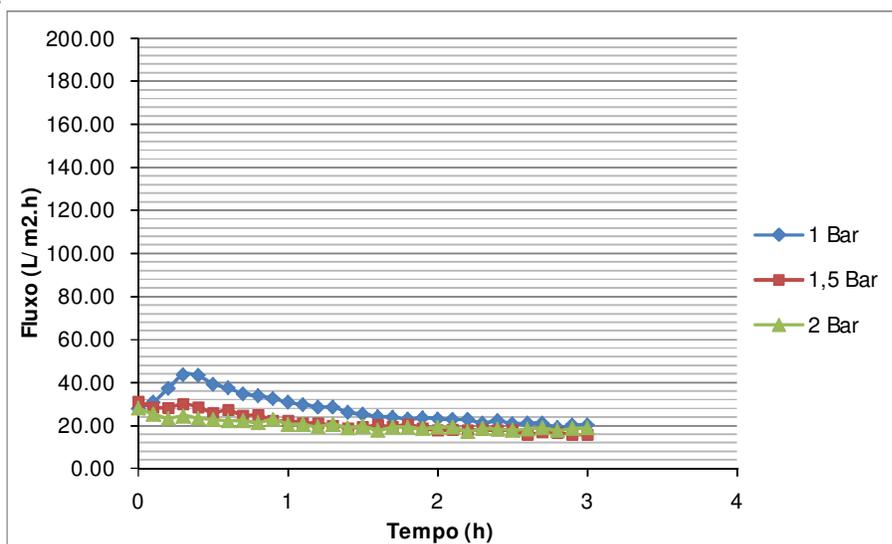
Os resultados dos fluxos de água deionizada permeados pelas membranas cerâmicas produzidas com a composição 4 e sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C estão apresentados nas Figuras 72, 73 e 74, respectivamente. Em cada gráfico verifica-se a presença de três curvas, cada uma representa a média das três amostras testadas para as pressões de 1,0 Bar, 1,5 Bar e 2,0 Bar.

**Figura 72** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 4 (60% de resíduo calcinado a 1200°C / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 900°C.



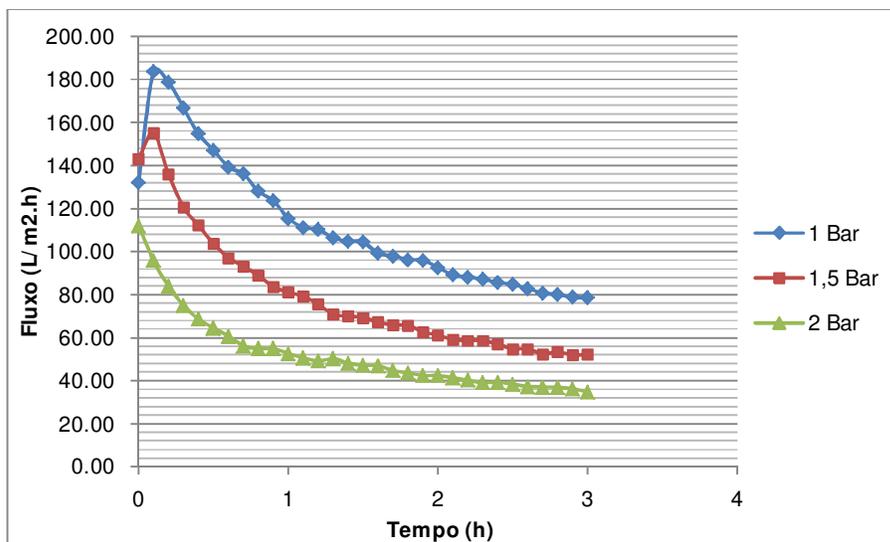
Fonte: Própria (2014).

**Figura 73** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 4 (60% de resíduo calcinado a 1200°C / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1000°C.



Fonte: Própria (2014).

**Figura 74** - Fluxo permeado de água deionizada através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição 4 (60% de resíduo calcinado a 1200°C / 40% de argila bentonítica) sinterizadas a 1100°C.



Fonte: Própria (2014).

Como pode ser visto nas Figuras 72, 73 e 74, o maior fluxo permeado para as membranas obtidas a partir da composição 4 ( $183,76\text{L/h.m}^2$ ) foi observado para a as amostras sinterizadas a 1100°C, aplicando uma pressão de 1 Bar. Após o período de hidratação das membranas, também cerca de 3h, o fluxo foi de  $78,60\text{L/h.m}^2$ , ainda para a pressão de 1 Bar.

Comparando-se os fluxos permeados pelas membranas cerâmicas das quatro composições, observa-se que os maiores fluxos iniciais, para cada temperatura de sinterização, foram das membranas produzidas com a composição 1. Resultado que está de acordo com os dados obtidos de porosidade aparente da Tabela 11, onde as membranas da composição 1 apresentaram os maiores valores de porosidade aparente.

De uma forma geral, para as quatro composições, o fluxo permeado apresentou valores maiores no início e foi diminuindo ao longo do tempo, o que pode estar associado à hidratação das membranas. As membranas possuem  $\alpha$ -alumina, mulita e cristobalita na sua composição e estas fases podem apresentar, mesmo depois de serem sinterizadas a 1100°C, uma grande capacidade para adsorver água na sua superfície, levando a uma diminuição no tamanho dos poros e, conseqüentemente, a uma redução no fluxo permeado.

## 5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de desenvolver membranas cerâmicas tubulares a partir de composições contendo um resíduo proveniente do processo de produção de alumina, chegou-se as seguintes conclusões:

- quatro composições contendo o resíduo de alumina e argila bentonítica apresentaram os melhores resultados com relação ao processamento por extrusão: duas composições com o resíduo bruto e duas composições com o resíduo calcinado a 1200°C. Duas massas cerâmicas continham 70% de resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e 30% de argila bentonítica e duas massas continham 60% de resíduo de alumina (bruto ou calcinado) e 40% de argila bentonítica em suas composições;
- tanto o resíduo bruto como o resíduo calcinado apresentaram altos teores de alumina nas suas composições químicas. As fases gibbsita e  $\alpha$ -alumina foram identificadas no resíduo bruto e, após sua calcinação, a gibbsita foi totalmente transformada em  $\alpha$ -alumina. Não houve alterações significativas no tamanho e morfologia das partículas após a calcinação, mas durante este processo, as partículas tornaram-se porosas, provavelmente devido às mudanças de fase cristalina da alumina e a saída de água dos cristais.
- as quatro composições exibiram índices de plasticidade semelhantes e foram consideradas altamente plásticas e ideais para conformação pelo método de extrusão. As quatro formulações, compostas predominantemente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , antes de serem sinterizadas, apresentaram as fases gibbsita,  $\alpha$ -alumina, caulinita, esmectita e quartzo e após a sinterização a 900°C, 1000°C e 1100°C, identificou-se a presença das fases  $\alpha$ -alumina, mulita e cristobalita;
- as membranas tubulares obtidas por extrusão apresentaram superfícies com poros distribuídos. A porosidade aparente variou entre 47,70% (composição 4 / 1000°C) e 58,40% (composição 1 / 1000°C). O maior fluxo (909,24 L/h.m<sup>2</sup>) foi observado para as membranas produzidas da composição 1, sinterizadas a 1100°C, aplicando uma pressão de 1 Bar. De uma forma geral, para as

quatro composições, o fluxo permeado foi diminuindo ao longo do tempo, o que foi associado à hidratação das membranas.

## REFERÊNCIAS

- ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/cadeia-primaria/>>. Acesso em: 04 de agosto de 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10004:2004. Resíduos Sólidos – Classificação, Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 7180:1984. Solo – Determinação do Limite de Plasticidade, Rio de Janeiro, 1984. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6459:1984. Solo – Determinação do Limite de Liquidez, Rio de Janeiro, 1984. 6p.
- AVCI, G. G.; MISIRLI, Z.; GUNAY, V. Processing and Characterization of Microfiltration Supports Prepared from Alumina Powders. *Ceramics International* 22, p. 23-26, 1996.
- AYALA, J.; FERNANDEZ, B.; SANCHO, J. P.; GARCIA, P. Synthesis of Three Commercial Products from Bayer Electrofilter Powders. *Journal of Hazardous Materials* 178, p. 758-765, 2010.
- BASSETTI, F. J. Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas. Tese de Doutorado, DTP - FEQ, UNICAMP, Campinas, SP, 2002.
- BENFER, S.; ÁRKI, P.; TOMANDL, G. Ceramic Membranes for Filtration Applications - Preparation and Characterization. *Advanced Engineering Materials* 6, No. 7, 2004.
- BHAVE, R. R. Inorganic Membranes. Synthesis, Characteristics and Applications. 1<sup>a</sup> Ed., New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- BRASILEIRO, M. I. Obtenção de Mullita a partir de Resíduo de Caulim. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, 2005.
- CAO, J.; DONG, X.; LI, L.; DONG, Y.; HAMPSHIRE, S. Recycling of Waste Fly Ash for Production of Porous Mullite Ceramic Membrane Supports with Increased Porosity. *Journal of the European Ceramic Society* 34, p. 3181-3194, 2014.
- DEMAJOROVIC, J. Da Política Tradicional de Tratamento do Lixo à Política de Gestão de Resíduos Sólidos: As novas Prioridades. *Revista de Administração de Empresas*, v. 35, n.3, p. 88-93, São Paulo, 1995.
- DONG, Y.; ZHOU, J.; LIN, B.; WANG, Y.; WANG, S.; MIAO, L.; LANG, Y.; LIU, X.; MENG, G. Reaction-Sintered Porous Mineral-Based Mullite Ceramic Membrane Supports Made From Recycled Materials. *Journal of Hazardous Materials* 172, p. 180-186, 2009.

DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; ZHOU, J.; LIN, B.; JI, Z.; ZHANG, X.; MENG, G. Recycling of Fly Ash for Preparing Porous Mullite Membrane Supports with Titania Addition. *Journal of Hazardous Materials* 180, p. 173-180, 2010.

ERKALFA, H.; MISIRLI, Z.; BAYKARA, T. Effect of Additives on the Densification and Microstructural Development of Low-Grade Alumina Powders. *Journal of Materials Processing Technology* 62, p.108-115, 1996.

FANG, J.; QIN, G.; WEI, W.; ZHAO, X. Preparation and Characterization of Tubular Supported Ceramic Microfiltration Membranes from Fly Ash. *Separation and Purification Technology* 80, p. 585-591, 2011.

GITZEN, Walter H. Alumina as a Ceramic Material. The American Ceramic Society. Special Publication n.4, 1970.

GOMES, B. L. Adsorção dos Corantes Têxteis Vermelho BSB, Vermelho Trifix e Azul Marinho CLR com Resíduo da Fabricação de Alumina. Dissertação de Mestrado, Engenharia Ambiental, UFOP, Ouro Preto, MG, 2010.

GONÇALVES, J. F. Rejeito Industrial da Fabricação da Alumina: Estudos de Adsorção e Reciclagem. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte, 2003.

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA R. Processos de Separação com Membranas. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, RJ, 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. Membrane Handbook. Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.

HUDSON, L. K.; MISRA, C.; PERROTTA, A. J.; WEFERS, K.; WILLIAMS, F.S. Aluminum Oxide. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002.

ICDD - International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File 02 (PDF - 02), 2003.

JEDIDI, I.; KHEMAKHEM, S.; SAÏDI, S.; LARBOT, A.; ELLOUMI-AMMAR, N.; FOURATI, A.; CHARFI, A.; SALAH, A. B.; AMAR, R. B. Preparation of a New Ceramic Microfiltration Membrane from Mineral Coal Fly Ash: Application to the Treatment of the Textile Dying Effluents. *Powder Technology* 208, p. 427-432, 2011.

LENNTech. Water Treatment Solutions. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm>>. Acesso em: 02 de agosto de 2014.

LI, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

LIMA, R. C. O. Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares com Resíduo de Granito para Separação de Índigo em Efluente da Indústria Têxtil. Tese de Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, 2014.

LU, Q.; DONG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. Environment-Oriented Low-Cost Porous Mullite Ceramic Membrane Supports Fabricated from Coal Gangue and Bauxite. *Journal of Hazardous Materials* 273, p. 136–145, 2014.

MAIA, D. F. Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água. Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, 2006.

MIKULÁSEK, P.; DOLECEK, P.; H. SEDÁ; CAKL, J. Alumina - Ceramic Microfiltration Membranes: Preparation, Characterization and Some Properties. *Asia Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 2, p. 115-123, 1993.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Second edition, Netherlands, 1996.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Science and Technology Series, 2. Membrane Separations Technology Principles and Applications. ELSEVIER SCIENCE B.V., Netherlands, 1995.

QUEMENEUR, F.; JAOUEN, P. Potentialities of Inorganic Membranes in fishing Processing Industries. Economic Aspects. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France, p. 585-588, 1992.

ROSA, D. S.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processamento e Avaliação das Propriedades de Tubos Cerâmicos Porosos para Microfiltração de Emulsões. *Cerâmica* 52, p. 167-171, 2006.

RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G. L. Adsorção do Corante Têxtil Amarelo Remazol Usando um dos Rejeitos da Fabricação da Alumina como Adsorvente. *Mineração* 61, p. 443-448, 2008.

SANCHO, J.; FERNÁNDEZ, B.; AYALA, J.; GARCÍA, P.; VERDEJA, L. F. The Recycling of Bayer Electrofilter Fines for Diverse Applications. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy, S04-9, Madrid, 2009.

SANCHO, J. P.; AYALA, E. J.; GARCÍA, M. P.; FERNÁNDEZ, P. B.; COSTALES, A. D. The Sulfuric Acid Leaching of Bayer Electrofilters Fines: A Practical Kinetic Approach. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, v. 58, n. 8, p. 58-62, 2006.

SANDRÉ Alumínio LTDA. Disponível em:  
<<http://www.sandrealuminio.com.br/producao.html>>. Acesso em: 04 de Agosto de 2014.

SANT'ANNA, S. S. Utilização de um Rejeito da Fabricação do Alumínio como Carga Inorgânica em Espumas Flexíveis de Poliuretano. Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, MG, 2008.

SILVA, A. A.; MAIA, J. B. N.; FRANÇA, R. V.; SILVA, R. A. V.; FRANÇA, K. B.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L. Estudo da Separação de Água/Óleo em Membranas de Alumina Preparadas em Laboratório. 4º CITEM, Florianópolis, 2003.

SILVA, F. A. Desenvolvimento e Caracterização de Membranas Cerâmicas de Cordierita. Dissertação de Mestrado, UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB, 2006.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e Caracterização de Membranas Cerâmicas de Cordierita. *Cerâmica* 52, p. 276-282, 2006.

SILVA, F. A. Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração. Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, 2009.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTA, M. Lama Vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: Produção, Características, Disposição e Aplicações Alternativas. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

TAVARES, R. N. Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares com Resíduo de Caulim. Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, 2011.