

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

**Lizandra Karolyn Silva Lima**

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES POROSAS EMPREGANDO  
CAULIM E ALUMINA COMO PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS**

Campina Grande – PB

2019

Lizandra Karolyn Silva Lima

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES POROSAS EMPREGANDO  
CAULIM E ALUMINA COMO PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador (a):** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana

**Orientador (a):** Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: Capes

Campina Grande – PB

2019

L732p Lima, Lizandra Karolyn Silva.  
Preparação de membranas tubulares porosas empregando caulim e alumina como principais matérias-primas / Lizandra Karolyn Silva Lima. – Campina Grande, 2019.  
79 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.  
"Orientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".  
Referências.

1. Cerâmicas porosas. 2. Membranas cerâmicas. 3. Caulim. 4. Alumina. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 666.3-127(043)

## VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2016).

LIZANDRA KAROLYN SILVA LIMA

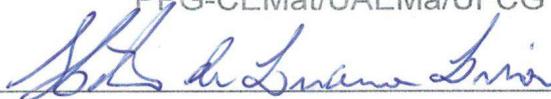
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS UTILIZANDO CAULIM E  
ALUMINA COMO PRINCIPAIS MATÉRIAS – PRIMAS

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de **Mestre  
em Ciência e Engenharia de  
Materiais.**

Aprovado em: 21/02/2019



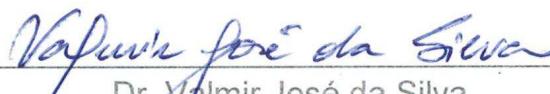
Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Valmir José da Silva  
Examinador Externo  
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente e, principalmente, a Deus pelo dom da vida, por ter permitido que tudo isso acontecesse, por me capacitar e me proteger todos os dias, por sempre ter me dado saúde e força para superar as dificuldades, por seu amor e graça infinitos.

Aos meus pais, Marcos Antônio e Sandra Sueli, minha irmã, Ana Livia e meu marido, Mário Gomes, pelo amor, incentivo, paciência, confiança e apoio incondicional que sempre me deram.

À toda minha família e meus amigos, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre entendiam e me faziam entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente. Agradeço por todo apoio e torcida.

À professora Lisiane Navarro e ao Professor Hélio Lira pela disponibilidade de orientação, paciência, constante incentivo e competência em sua função.

A todos os professores por compartilhar comigo dos seus conhecimentos.

Aos colegas de laboratório pela disposição em ajudar sempre que era preciso.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa formação, o meu muito obrigada!

## RESUMO

Membranas cerâmicas apresentam propriedades que proporcionam alto desempenho em processos de filtração, no entanto, o custo de produção ainda é alto. Buscando atender uma demanda atual, este estudo teve como objetivo desenvolver massas cerâmicas, contendo como principais componentes caulim e alumina, empregadas na produção de cerâmicas porosas, visando a sua aplicação como membranas tubulares. Inicialmente, as matérias-primas foram submetidas às seguintes caracterizações: química, granulométrica e mineralógica. A alumina, antes de ser adicionada ao caulim, foi submetida ao processo de moagem e, em seguida, foram preparadas três composições. A quantidade dos componentes foi estabelecida considerando a estequiometria da mulita. As composições formuladas foram homogeneizadas e submetidas a tratamento térmico entre 1150 e 1250°C, para definir-se os parâmetros de sinterização a serem utilizados após a etapa de conformação. O processo de extrusão foi utilizado para preparar as membranas, para tanto, foi necessário determinar as características de plasticidade das massas cerâmicas. Carboximetilcelulose de sódio foi adicionado como aditivo para melhorar a plasticidade da massa para extrusão, atuar como agente formador de poros e auxiliar no processo de formação de fases importantes como a mulita. Após a conformação foram realizados tratamentos térmicos: secagem à 110°C e queima nas temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C; com tempo de permanência na temperatura máxima de 60 minutos. Posteriormente, foram analisadas as propriedades microestruturais, físicas, mecânicas e de fluxo das membranas. A sinterização das membranas promoveu formação da fase cristalina almejada, a mulita. As membranas com maior quantidade de aditivo apresentaram maior capacidade de fluxo obtendo os valores de 178,9, 98,5, 44,5 e 1276,8 L/hm<sup>2</sup> nas temperaturas de 1100, 1200, 1300 e 1500°C, respectivamente. Além disso, elas também exibiram maior módulo de resistência à flexão (16,6, 43,2, 68,7, 74,4 e 84,0 MPa) para todas as temperaturas analisadas. Estes resultados podem ser atribuídos à contribuição do CMC que favoreceu a formação de fase mulita e também diminuiu a presença de defeitos na estrutura das membranas.

**Palavras-chave:** Caulim. Alumina. Cerâmicas porosas. Membranas cerâmicas.

## ABSTRACT

Ceramic membranes present properties that provide high performance in filtration processes, however, the production cost is still high. Seeking to meet a current demand, this study aimed to develop ceramic masses, containing as main components kaolin and alumina, used in porous ceramics production, aiming its application as tubular membranes. Initially, the raw materials were submitted to the following characterizations: chemical, granulometric and mineralogical. The alumina, before being added to kaolin, was subjected to the milling process, and then three compositions were prepared. The components amount was established considering the mullite stoichiometry. The formulated compositions were homogenized and subjected to heat treatment between 1150 and 1250°C, to define the sintering parameters to be used after a conformation stage. The extrusion process was used to prepare the membranes, therefore, it was necessary to determine the plasticity characteristics of the ceramic masses. Sodium carboxymethylcellulose was added as an additive to improve mass plasticity for extrusion, act as pore forming agent and assist in the forming process of important phases such as mullite. After conformation, heat treatment were performed: drying at 110°C and burning at temperatures 1100, 1200, 1300, 1400 and 1500°C; with the residence time at maximum temperature of 60 minutes. Then, the microstructural, physical, mechanical and flow properties of the membranes were analyzed. The membranes sintering promoted formation of desired crystalline phase, the mullite. The membranes with higher additive amount presented higher flowability obtaining the values of 178,9, 98,5, 44,5 and 1276,8 L/hm<sup>2</sup> at temperatures of 1100, 1200, 1300 e 1500°C, respectively. Furthermore, the membranes also presented higher modulus of flexural strength (16,6, 43,2, 68,7, 74,4 e 84,0 MPa) for all analyzed temperatures. These results can be attributed to the CMC contribution that favored the mullite phase formation and also reduced the defects presence in the membranes structure.

**Keywords:** Kaolin. Alumina. Porous ceramics. Ceramic membranes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2018). .....	19
Figura 2 — Representação dos processos de filtração (O Maravilhoso Mundo das Membranas, 2016). .....	20
Figura 3 — Diagrama esquemático geral da estrutura da caulinita (Jaradat et al., 2017). .....	26
Figura 4 — Representação esquemática do mecanismo de reação de sinterização de uma cerâmica porosa produzida a partir de caulim, alumina e CMC (Zhou <i>et al.</i> , 2018). .....	31
Figura 5 — Fluxograma do processo de produção da alumina (Refino da Alumina, 2016). .....	33
Figura 6 — Fluxograma da primeira etapa da pesquisa. ....	35
Figura 7 — Fluxograma da segunda etapa da pesquisa. ....	36
Figura 8 — Moinho de alta rotação. ....	37
Figura 9 — Extrusora a vácuo (a) e matriz de formato anelar (b). ....	39
Figura 10 — Processo de conformação das membranas cerâmicas. (1) Mistura contendo pó, aditivo e água nas quantidades adequadas; (2) Homogeneização feita na extrusora aberta; (3) Material resultante da homogeneização; (4) Extrusão de tubos; (5) Tubos prontos para corte; (6) Tubos cortados prontos para secagem. ....	40
Figura 11 — Máquina de ensaios mecânicos. ....	42
Figura 12 — Sistema de fluxo com escoamento tangencial. (1) Bomba Centrífuga, (2) Reservatório, (3) Reator com a membrana e (4) Reservatório para coleta de permeado. ....	43
Figura 13 — Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas, caulim (a) e alumina (b). .....	45
Figura 14 — Distribuição do tamanho de partículas da alumina com a granulometria inicial e moída nos tempos de 20 e 40 minutos. ....	46
Figura 15 — Espectros de difração de raios X das matérias-primas, caulim (a) e alumina (b). .....	47
Figura 16 — Distribuição do tamanho de partículas das composições CA (a), CA20 (b) e CA40 (c). .....	49

Figura 17 — Espectros de difração de raios X da evolução mineralógica da composição CA, após tratamento térmico 1150 a 1250°C, com os tempos de permanência de 30 e 60 minutos na temperatura máxima. (Q: Quartzo; □: □-alumina; M: Mulita; C: Cristobalita).....	50
Figura 18 — Espectros de raios X da evolução mineralógica das composições CA20(a) e CA40(b), após tratamento térmico 1150 a 1250°C, com os tempos de permanência de 30 e 60 minutos na temperatura máxima. (Q: Quartzo; □: □-alumina; M: Mulita; Cr: Cristobalita).....	53
Figura 19 — Espectro de difração de raios X da composição CA. Espectro de raios X da composição CA. (Mi: Mica; K: Caulinita; Q: Quartzo; □: □-alumina).....	54
Figura 20 — Curva termogravimétrica da composição CA.....	54
Figura 21- Espectros de difração de raios X das membranas de composição (a) CA1 e (b) CA2 sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C. ....	56
Figura 22 — Gráfico da temperatura em função da formação da fase mulita nas membranas de composição CA1 e CA2.....	58
Figura 23 — Gráficos de absorção de água, porosidade aparente e retração linear em função da temperatura das membranas cerâmicas.....	59
Figura 24 — Gráfico do módulo de ruptura à flexão das membranas cerâmicas em função das temperaturas de sinterização.....	61
Figura 25 — Gráfico de fluxo em função da pressão das membranas cerâmicas. ...	62
Figura 26 — Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas (a) CA1-1100°C, (b) CA1-1500°C, (c) CA2-1100°C e (d) CA2-1500°C.....	64
Figura 27 — Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas (a) CA1-1500°C, (b) CA2-1500°C em uma ampliação menor.....	65
Figura 28- Gráfico do número de golpes em função da umidade .....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Composição química (% em massa) das matérias-primas.....	44
Tabela 2 — Diâmetros de partículas da alumina.....	46
Tabela 3 — Composição química (% em massa) das composições CA, CA20 e CA40. .....	48
Tabela 4 — Dados (em %) da quantificação das fases mineralógicas formadas nas membranas após sinterização. ....	57

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1. Cerâmicas Porosas.....	15
2.2. Membranas Cerâmicas .....	18
2.3. Caulim.....	26
2.4. Mulita .....	28
2.5. Alumina.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Materiais .....	35
3.2.1. Caracterizações das Matérias-Primas.....	36
3.2.2. Moagem da Alumina .....	37
3.2.3. Formulação e Caracterização das Composições .....	37
3.2.4. Tratamentos Térmicos e Análise Mineralógica.....	38
3.2.5. Ensaio de Plasticidade e Preparação da massa .....	38
3.2.6. Conformação das Membranas Cerâmicas .....	39
3.2.7. Tratamentos Térmicos e Análise Mineralógica das Membranas .....	40
3.2.8. Determinação das Propriedades Físicas e Mecânicas.....	41
3.2.9. Análise do Processo de Fluxo das Membranas Cerâmicas.....	42
3.2.10. Análise Morfológica.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1. Caracterizações das Matérias-Primas.....	44
4.1.1. Análise Química.....	44
4.1.2. Análise Granulométrica.....	45
4.1.3. Análise Mineralógica.....	47
4.2. Caracterizações das Composições .....	47
4.2.1. Análise Química.....	47
4.2.2. Análise Granulométrica.....	48
4.2.3. Análise Mineralógica Após Queima .....	50
4.2.4. Análise Mineralógica .....	54
4.2.5. Análise Térmica .....	54
4.3. Ensaio de Plasticidade .....	55
4.4. Análises das Membranas Cerâmicas .....	55

4.4.1. Análise Mineralógica Após Sinterização .....	55
4.4.2. Propriedades Físicas .....	58
4.4.3. Resistência Mecânica .....	60
4.4.4. Análise de Fluxo Permeado .....	61
4.4.5. Análise Morfológica.....	63
5. CONCLUSÕES .....	66
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
APÊNDICE .....	78

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos de filtração realizados através de membranas cerâmicas têm crescido continuamente em suas aplicações e, atualmente, elas podem ser consideradas bastante eficientes, por exemplo, nos tratamentos de águas residuais e rejeitos industriais, na dessalinização de águas, em processos biomédicos, têxteis e químicos (Khemakhem *et al.*, 2015; Bouazizi *et al.*, 2017). Isto se deve ao fato de que as membranas cerâmicas apresentam várias propriedades que proporcionam alto desempenho, além de serem economicamente vantajosas quando comparadas com outros processos de separação convencionais (Lee *et al.*, 2013; Dilaver *et al.*, 2018).

A utilização de matérias-primas naturais na fabricação de membranas cerâmicas é vista como uma alternativa economicamente viável, pois atualmente são fabricadas com matérias-primas de elevado custo e necessitam de queimas em temperaturas relativamente altas. Além disso, a utilização de minerais naturais que sofrem transformações de fases durante a queima, resulta em materiais cerâmicos com estabilidades química e dimensional, alta durabilidade e resistência a altas temperaturas e pressões (Rosa *et al.*, 2006; Sarkar *et al.*, 2012; Chaves *et al.*, 2013; Arzani *et al.*, 2016; Bouazizi *et al.*, 2017; Jeong *et al.*, 2017).

O caulim tem sido considerado a matéria-prima mais adequada para a fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo (Vasanth *et al.*, 2011; Oun *et al.*, 2017). Além disso, também é muito pesquisado em processos para obtenção de mulita (Gerotto *et al.*, 2000; Konduri e Fatehi, 2017; Segura *et al.*, 2017), que é uma das fases que surge após o aquecimento em altas temperaturas e também uma das mais adequadas para a produção de cerâmica porosa, devido às suas propriedades, tais como: estabilidade a elevadas temperaturas, boas propriedades mecânicas e baixo coeficiente de expansão térmica (Bai, 2010; Ma *et al.*, 2018).

A produção de cerâmicas porosas, visando sua aplicação em membranas cerâmicas a partir de caulim, requer uma abordagem diferente, uma vez que este mineral possui uma quantidade maior de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) em relação ao óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na sua composição química, tornando-se necessária à inserção de precursores ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas massas cerâmicas para que a sílica em excesso seja consumida na sinterização sem preencher a porosidade da matriz cristalina, proporcionando um aumento da quantidade de fase mulita formada, que irá contribuir para melhores propriedades do produto final (Bartonickova *et al.*, 2015; Da Silva *et al.*,

2016; Medeiros *et al.*, 2016; Sahraoui *et al.*, 2016; Alves *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

Entre as abordagens para se produzir membranas cerâmicas porosas, a incorporação de compostos orgânicos como agentes formadores de poros é um dos métodos mais amplamente utilizados. Neste método, os aditivos se decompõem durante a fase de sinterização, deixando poros de diferentes formas e tamanhos. Contudo, o controle do processamento é de fundamental importância, para que as propriedades mecânicas do material não sofram perdas significativas devido à estrutura porosa (De Oliveira Henriques *et al.*, 2017). Neste sentido, um dos aditivos que pode ser utilizado como agente formador de poros é o carboximetilcelulose de sódio (CMC), que é um derivado da celulose obtido a partir do tratamento químico da celulose com hidróxido de sódio e monocloroacetato de sódio (Baltar *et al.*, 2010). Além disso, o óxido de sódio produzido pela decomposição do CMC favorece a formação de fase líquida em altas temperaturas e diminui a viscosidade da mesma, auxiliando no processo de difusão iônica para formação de fase mulita (Zhou *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, pesquisas na área de cerâmicas porosas têm sido intensificadas com o objetivo de melhorar cada vez mais as características para aplicações específicas. Membranas ou suportes porosos obtidos a partir de matérias-primas naturais foram recentemente desenvolvidos por vários pesquisadores utilizando diferentes tipos de agentes formadores de poros (Rakib *et al.*, 2001; Bouzerara *et al.*, 2006; Abbasi *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2014; Arzani *et al.*, 2016; Bouazizi *et al.*, 2017). No entanto, estudos ainda precisam ser realizados buscando desenvolver formulações cerâmicas que alcancem as propriedades mecânicas e de fluxo que atendam as diferentes aplicações.

Assim, considerando os potenciais benefícios da produção de membranas a partir de matérias-primas de baixo custo, este estudo teve como objetivo desenvolver massas cerâmicas, apresentando caulim como componente principal, para serem utilizadas na fabricação de cerâmicas porosas, visando a sua aplicação em membranas tubulares. Foram avaliadas transformações mineralógicas, propriedades físicas, mecânicas e a eficiência das membranas em termos do fluxo de permeado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Cerâmicas Porosas

As cerâmicas porosas têm atraído, nos últimos anos, cada vez mais a atenção de pesquisadores e têm sido bastante estudadas devido ao seu elevado potencial para serem aplicadas em muitas áreas da indústria, nas quais as tensões térmicas e mecânicas envolvidas inviabilizam o uso de materiais metálicos ou poliméricos. As propriedades de dureza, inércia química, resistência ao choque térmico, resistência à corrosão e ao desgaste e baixa densidade são qualidades essenciais para muitas aplicações desse tipo de cerâmicas (Hammel *et al.*, 2014).

Uma variedade de técnicas e metodologias foram desenvolvidas para preparar cerâmicas porosas, incluindo a replicação de esponja polimérica, espumagem, *gelcasting*, liofilização e impressão 3D (Deng *et al.*, 2017). Todavia, um dos primeiros métodos desenvolvidos para a preparação destes materiais e que ainda é largamente utilizado, consiste na incorporação de produtos orgânicos às matérias-primas, os quais são removidos durante a queima deixando poros, cujos tamanhos estão relacionados com os tamanhos das partículas dos agentes orgânicos. Cada método tem as suas vantagens e usos potenciais. Contudo, o controle do processamento é de extrema importância, para que não haja perda de propriedades mecânicas devido a estrutura porosa (Dutra e De Araújo Pontes, 2002; Okada *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2015a; Xu *et al.*, 2015b).

Bai (2010) utilizou um caulim da China e alumina para fabricar cerâmica porosa usando grafite como agente formador de poros. Os resultados mostraram que o autor desenvolveu a cerâmica porosa com ótimos resultados de porosidade aparente (aproximadamente 36%). Além disso, a resistência mecânica também foi boa, com valor de 42 Mpa, devido a sinterização que foi completada em torno de 1500°C. Lu *et al.* (2014) empregaram ganga de carvão e bauxita na produção de cerâmicas porosas aplicadas como suportes de membranas, utilizando também amido de milho como agente formador de poros. Os resultados mostraram que os suportes fabricados têm microestrutura porosa e a adição de amido de milho pode melhorar efetivamente a porosidade e o tamanho médio dos poros das cerâmicas. Xu *et al.* (2015b) produziram cerâmica porosa a partir de caulinita e hexafluoraluminato de amônio utilizando amido de milho como agente formador de poros. Os autores

afirmaram que após o tratamento térmico em temperaturas superiores a 1250°C, as cerâmicas porosas fabricadas apresentaram baixa condutividade térmica e resistência mecânica moderada.

As alterações na porosidade, distribuição do tamanho dos poros e morfologia dos poros, têm um efeito importante nas propriedades de um material. Todas estas características microestruturais são, por sua vez, altamente influenciadas pela rota de processamento usada para a produção da cerâmica porosa (Romano e Pandolfelli, 2006; Hong *et al.*, 2012). Por exemplo, enquanto a alta área superficial (fornecida por poros micro (menores que 2 nm) e meso (2–50 nm) confere a funcionalidade ao componente, a macroporosidade (acima de 50 nm) melhora a transferência de calor e massa. A porosidade alinhada fornece propriedades anisotrópicas, que podem ser vantajosas quando se deseja uma alta permeabilidade axial. A porosidade graduada pode ser benéfica quando se pretende que uma superfície porosa seja acoplada a outro material como, por exemplo, no caso da integração de bio-implantes com tecidos ósseos (Vakifahmetoglu *et al.*, 2016). Sendo assim, estes materiais podem ser projetados para possuir as propriedades requeridas para uma determinada aplicação através da modificação e otimização de técnicas de processamento, e podem ser adaptados para possuir as propriedades desejadas pelo controle da microestrutura (Hammel *et al.*, 2014).

Wang *et al.* (2017) desenvolveram um método baseado na técnica de replicação de esponja polimérica para preparar *scaffolds* de titânio, através da otimização dos parâmetros de processamento (meio líquido, velocidade de centrifugação e viscosidade das suspensões). Os autores afirmaram que os materiais preparados possuíam macro e microporos, e que as modificações no processo melhoraram as propriedades mecânicas, alcançando 84Mpa. Logo, os *scaffolds* obtidos pelo método de replicação modificado têm um grande potencial para reparar defeitos ósseos.

Considera-se então que, combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com elevados valores de resistência mecânica, estabilidade química e refratariedade, o que as tornam apropriadas para o uso como membranas, suportes para catalisadores, *scaffolds*, isoladores térmicos de alta temperatura, filtros para gás quente, trocadores de calor, entre outros (Bai, 2010; Gong *et al.*, 2013; Talou e Camerucci, 2015; Xu *et al.*, 2015a; Sahraoui *et al.*, 2016).

Vasanth *et al.* (2011) produziram cerâmicas porosas utilizadas como membranas de microfiltração a partir de matérias-primas de baixo custo, como caulim, quartzo e carbonato de cálcio, o qual foi utilizado como agente formador de poros. As membranas foram sinterizadas em seis temperaturas, e suas propriedades físicas (porosidade e retração linear) e mecânicas foram determinadas em seguida. Os resultados apresentados pelos autores indicaram que as membranas preparadas oferecem uma boa resistência mecânica (resistência à flexão de 34–46 MPa), e que as membranas sinterizadas à 900°C são as mais apropriadas para aplicações em microfiltração devido à sua resistência mecânica (34 Mpa), melhor porosidade (30%) e menor tamanho médio de poros (1,30µm). Além disso, elas obtiveram ótimo desempenho na separação de óleo e água, e separação de bactérias.

Trocadores de calor têm como principais desafios as altas temperaturas de operação e a capacidade de integrar o trocador de calor a um reator. As altas temperaturas de operação limitam os materiais de construção a cerâmicas refratárias como alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbetos de silício (SiC). Assim, Banerjee *et al.* (2015) apresentaram a avaliação experimental de um protótipo de trocador de calor feito de dois tubos de alumina densa, preenchidos com cerâmica porosa também de alumina. O protótipo foi projetado para recuperar calor sensível de gases inertes e reagentes que fluem através de um reator termoquímico solar, e foi testado em temperaturas de aproximadamente 970°C para avaliar o coeficiente de transferência de calor global, eficiência do permutador de calor e queda de pressão. Com base nos resultados relatados, e excelente concordância com um modelo computacional desenvolvido anteriormente, os autores afirmaram que os trocadores de calor de 1,4m de comprimento preenchidos com cerâmica porosa, podem ser integrados ao reator termoquímico solar de 3 kW.

A filtração de gases quentes (260-900°C) ocorre em muitos processos industriais, a fim de remover as impurezas que podem prejudicar o meio ambiente ou equipamentos. Os filtros utilizados podem sofrer pressões de até 8 MPa. Sob estas condições, é imprescindível que o filtro cerâmico possua resistência adequada a choques térmicos e resistência mecânica (Hammel *et al.*, 2014). Gómez-Martín *et al.* (2016) analisaram a viabilidade de utilização do carbetos de silício (SiC) biomórfico (material biomodificado sintetizado pela infiltração de silício em pré-formas de carbono originadas da pirólise de madeira) para filtração de gás quente. A cerâmica porosa foi fabricada a partir de cinco diferentes precursores de madeira, sendo uma placa de

fibra de média densidade (MDF) feita por prensagem a quente de madeira reciclada e quatro madeiras naturais. Os autores verificaram que o MDF usado foi o melhor candidato para a produção da cerâmica porosa, pois a mesma apresentou propriedades promissoras como a distribuição de tamanhos de poros mais estreita e uniforme, permeabilidade em uma faixa apropriada e resistência estrutural adequada (115Mpa) apesar de sua alta porosidade (49%), as quais foram consideradas como bons requisitos para aplicações de filtração.

O isolamento térmico ajuda a reduzir o consumo de energia durante o processamento de materiais e protege o espaço circundante do calor no ambiente de processamento (Hammel *et al.*, 2014). Han *et al.* (2017) produziram cerâmicas porosas de diatomita com alta resistência mecânica e baixa condutividade térmica. O efeito da temperatura de sinterização e as propriedades mecânicas e térmicas das cerâmicas porosas preparadas foram investigadas. Os resultados apresentados mostraram que a resistência à compressão das cerâmicas porosas preparadas aumentou com a temperatura de sinterização e elas apresentaram baixa condutividade térmica. Logo, os autores confirmaram que as cerâmicas porosas preparadas poderiam ser potencialmente utilizadas como material para isolamento térmico de alta temperatura na indústria.

## **2.2. Membranas Cerâmicas**

Membranas são definidas como barreiras permeáveis e seletivas, que restringem a transferência de massa entre duas fases. Elas têm como principais funções separar, purificar, fracionar ou concentrar soluções, sejam elas líquidas ou gasosas (Samaei *et al.*, 2018). Para que ocorra o transporte através da membrana é necessária uma força motriz que pode ser o potencial elétrico, a pressão, concentração ou diferença de temperatura. A Figura 1 mostra uma representação esquemática da separação através de uma membrana.

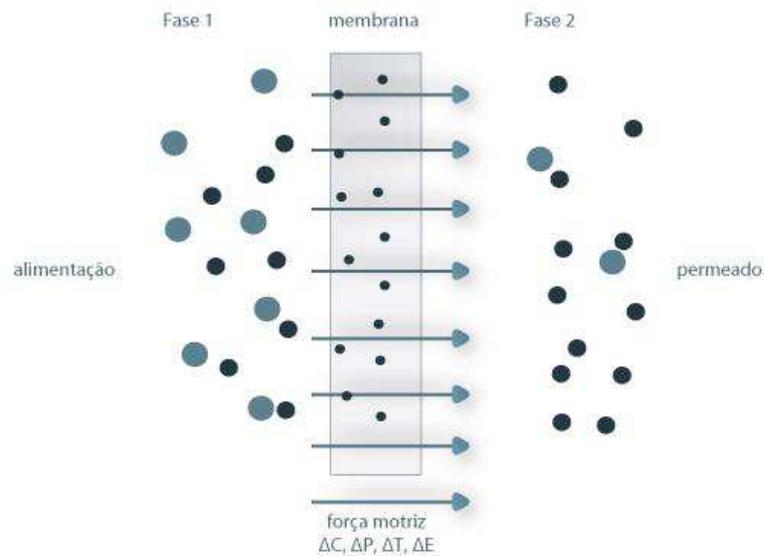


Figura 1 — Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2018).

Existem diferentes tipos de membranas classificadas de acordo com seus materiais, são elas: as poliméricas, as cerâmicas, as líquidas e as de troca iônica (Samaei *et al.*, 2018). As membranas cerâmicas podem ser classificadas em densas e porosas. As membranas cerâmicas porosas são, geralmente, caracterizadas por sua espessura, porosidade e porosidade superficial. A separação nesse tipo de membrana é atingida mecanicamente por exclusão de tamanhos. Já as membranas cerâmicas densas possuem um princípio de permeação e separação mais complexo, e seus parâmetros mais importantes são as características físico-químicas envolvendo o material usado e as substâncias a serem separadas (Abbasi *et al.*, 2010; Arzani *et al.*, 2016; Mohammadi e Mohammadi, 2017).

O emprego das tradicionais membranas poliméricas é mais disseminado, porém é limitado a temperaturas inferiores a 250°C e sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou na presença de solventes orgânicos (Chaves *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013; Qi *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2013; Khemakhem *et al.*, 2015). No entanto, nas últimas décadas, a utilização das membranas cerâmicas porosas têm sido cada vez maior. Os principais motivos do avanço desta tecnologia na separação dos diversos tipos de materiais estão relacionados ao fato de que as membranas trabalham com baixo consumo de energia, possuem facilidade de processamento e de limpeza, resistência a incrustações, desempenho adequado para ambientes de alta

temperatura ou corrosivos e têm boa resistência mecânica (Kumar *et al.*, 2015; Barbosa e Rodrigues, 2016; Zhu, Z. *et al.*, 2016; Tosti *et al.*, 2017).

Atualmente, várias técnicas de separação por membranas estão disponíveis, são elas: osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), destilação, diálise e eletrodialise. Entre elas, OI, NF, UF e MF são processos de separação ativados por pressão e, frequentemente, aplicados no tratamento de água. (Das *et al.*, 2014; Chougui *et al.*, 2018). A Figura 2 apresenta uma representação esquemática dessas técnicas de filtração por membranas.

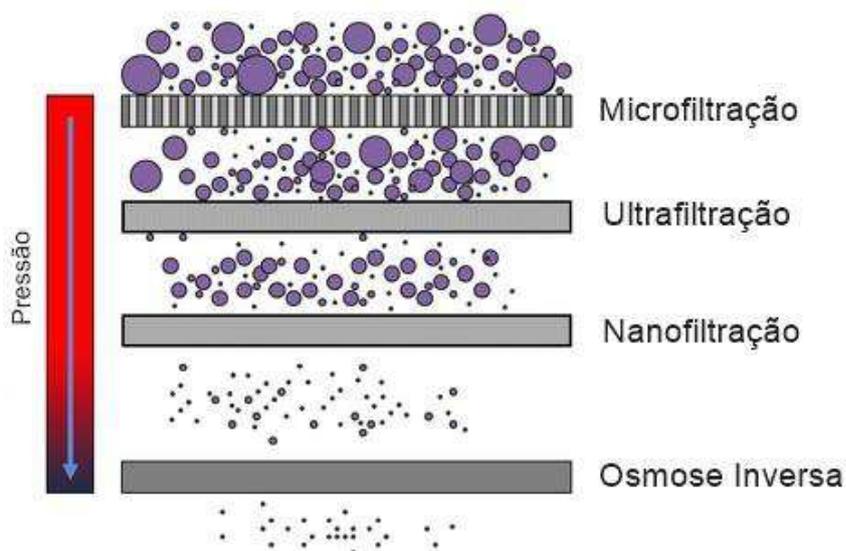


Figura 2 — Representação dos processos de filtração (O Maravilhoso Mundo das Membranas, 2016).

Os processos de filtração são classificados de acordo com o tamanho dos poros das membranas. Na microfiltração as membranas possuem poros na faixa entre 100 e 10.000 nm sendo, portanto, um processo indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Esse tipo de processo é o mais próximo da filtração convencional. As membranas para ultrafiltração possuem diâmetro dos poros entre 1 e 100 nm. Este processo de separação por membranas é utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. Na nanofiltração o diâmetro dos poros é compreendido entre 0,5 e 2 nm, enquanto que, na osmose inversa, as membranas apresentam poros com diâmetros menores que 1 nm, e é utilizado quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular, tais como: sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. Estes processos podem ser entendidos como uma

extensão dos processos de filtração convencional que utilizam, nesta sequência, meios filtrantes com poros cada vez menores (De Oliveira Henriques *et al.*, 2017).

A tecnologia de separação por membranas tem abordado várias questões científicas e tecnológicas associadas ao tratamento de poluições. A grande variedade de membranas cerâmicas destinadas ao tratamento de água torna esta tecnologia muito promissora tanto para a purificação de água potável como para o tratamento de águas residuais industriais contendo poluentes orgânicos e inorgânicos emergentes (Oun *et al.*, 2017). Além disso, as diferentes técnicas de separação abrangem, também, processos de dessalinização de águas, separação de gás, procedimentos biomédicos, têxteis e químicos (Kumar *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2016b; Tosti *et al.*, 2017)

As atividades industriais geram águas residuais que variam significativamente nas características da poluição, e cada setor da indústria produz sua própria combinação de poluentes. Essas águas residuais industriais podem conter íons de metais pesados, compostos orgânicos, nutrientes, corantes, pesticidas e alguns outros materiais tóxicos. Como resultado, esses efluentes industriais devem ser eficientemente tratados para proteger o meio ambiente, a vida aquática e os seres humanos da intoxicação (Samaei *et al.*, 2018).

As indústrias alimentícias no campo de laticínios, por exemplo, requerem grandes quantidades de água e produzem muitos efluentes. Para o processamento de 1L de leite, são gerados aproximadamente 2,5 litros de águas residuais contendo um elevado teor de lactose, sólidos dissolvidos e suspensos, gorduras e nutrientes na forma de amoníaco e fosfatos. Embora a indústria leiteira, geralmente, não lide com poluentes perigosos ou tóxicos, diferentes tipos de contaminantes em níveis altos constituem o efluente líquido, e podem prejudicar o meio ambiente (Kumar *et al.*, 2016).

Kumar *et al.* (2016) investigaram a potencial aplicação de uma membrana cerâmica tubular de baixo custo no tratamento de águas residuais geradas por uma indústria de laticínios. A membrana foi confeccionada em estudos anteriores a partir de materiais argilosos naturais, pela técnica de extrusão e obteve-se excelentes características para aplicação no tratamento de águas residuais. Neste estudo, os autores relataram o emprego desta membrana no tratamento de efluentes reais gerados por uma indústria de laticínios. Além disso, o desempenho dela foi comparado com o de outras membranas relatadas na literatura para a mesma utilidade. Os resultados indicaram que a membrana elaborada alcançou uma redução máxima da

demanda química de oxigênio (DQO) na superfície do permeado, no valor de 91%. A comparação do desempenho relatado para outras membranas na literatura demonstrou sua adequação para remoção de DQO de efluentes de laticínios. Além disso, a água permeada da membrana pode ser reutilizada nas máquinas usadas para o processamento do leite, entre outras aplicações.

Outros tipos de águas residuais constituem os efluentes da indústria petroquímica. Eles são um dos principais poluidores da vida aquática e, para cumprir as políticas e diretrizes ambientais existentes em todo o mundo, essas águas residuais, que contêm uma ampla gama de contaminantes, devem ser tratadas adequadamente antes de serem lançadas no meio ambiente (Samaei *et al.*, 2018). Entre vários processos para tratamento de efluentes oleosos, o processo de separação por membrana parece ser o mais adequado, devido às suas excelentes propriedades (Vasanth *et al.*, 2011).

Zhu *et al.* (2016a) fabricaram membranas de microfiltração de fibra oca composta de mulita e óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), e a utilizaram para remover gotículas de óleo da água. A fim de reduzir o custo da membrana, usando uma técnica combinada de inversão de fase e sinterização, cinzas volantes de carvão foram efetivamente recicladas para fabricar fibras ocas de mulita, sobre as quais uma camada hidrofílica de TiO<sub>2</sub> foi depositada, através do método de revestimento por imersão. Uma membrana mais hidrofílica contribui para repelir as gotículas de óleo da sua superfície, reduzindo a incrustação. Os resultados indicaram que a melhor membrana preparada sob as condições otimizadas, possuía uma eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) de 92% e 97%. Foi realizada uma lavagem com solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH) para a regeneração da membrana obtendo-se, aproximadamente, 98% de eficiência de recuperação de fluxo. Dessa forma, a membrana obteve excelente desempenho, segundo os autores, e pode ser uma boa candidata para o tratamento de águas residuais oleosas de baixa concentração.

O processamento têxtil é um dos maiores e mais antigos consumidores de água. Em quase todas as etapas do processamento são geradas águas residuais, cujas características dependem do tipo de processo, mas, em geral, eles produzem águas residuais de grande complexidade e diversidade química, incluindo muitos corantes e produtos químicos contendo vestígios de metais pesados e compostos orgânicos não biodegradáveis. Logo, são necessários processos avançados de tratamento e, por esta razão, a tecnologia de membrana pode ser considerada como

uma candidata eficiente para fornecer permeados de alta qualidade (Samaei *et al.*, 2018).

Oun *et al.* (2017) elaboraram uma membrana de caulim e alumina revestida com uma camada de TiO<sub>2</sub> através da combinação dos métodos de extrusão, sinterização e fundição por deslizamento com o objetivo de empregá-la na remoção de corantes de alizarina encontrados em efluentes da indústria têxtil. A composição contendo 25% de caulim e 75% de alumina foi escolhida como a ideal neste trabalho, pois mostrou uma menor temperatura de sinterização que garante um processo de elaboração de baixo custo, bons resultados de fluxo e de desempenho mecânico, e elevada porosidade. Sob condições operacionais ótimas, isto é, pressão de 5 bar e concentração de corante de 150 ppm, a membrana revestida com TiO<sub>2</sub> exibiu uma eficiência de retenção significativa do corante alizarina vermelho, uma vez que foi obtida uma remoção de cor de 99%. Logo, esta membrana de ultrafiltração abre novos caminhos para o tratamento de efluentes têxteis.

O contínuo crescimento populacional, a urbanização e a industrialização, resultam em uma demanda global alarmante por água. De fato, com o consumo de água que vem aumentando, a escassez está entre as questões mais críticas que desafiam a humanidade. A dessalinização e a reutilização de água foram há muito tempo reconhecidas como um dos pilares viáveis para enfrentar esse grande desafio, oferecendo água limpa e segura em muitas áreas áridas, regiões costeiras ou locais remotos (Goh e Ismail, 2018).

Fang *et al.* (2012) usaram fluoroalquilsilano (FAS) como um modificador de superfície para promover a hidrofobicidade da superfície de uma membrana de fibra oca de alumina para ser empregada no processo de destilação por membrana (DM) utilizada em procedimentos de dessalinização de águas. Estas membranas possuem uma diferença de temperatura entre seus dois lados. A água no lado quente da membrana evapora, passa através dos poros e se condensa no lado frio. Como a superfície da membrana é hidrofóbica, a água líquida não pode permear através dela, assim, os íons de sal contidos na água do mar são rejeitados. Os autores avaliaram o desempenho das fibras ocas preparadas na dessalinização da água e, ao expor o lado da membrana a uma solução aquosa de 4% em peso de NaCl à 80°C submetendo-a a uma pressão de 0,04 bar, um fluxo de água muito alto foi atingido com uma rejeição de sal superior a 99,5%. Sendo assim, os autores confirmaram que a membrana de

fibra oca cerâmica desenvolvida é promissora para aplicações em processos de dessalinização de águas.

A falta de tecnologia de purificação de água de baixo custo já agravou a crise de água limpa e segura para a população. Esta questão é extremamente séria e representa uma grande ameaça à saúde global. Assim, uma tecnologia de purificação de água que seja econômica e simples é uma necessidade fundamental na sociedade moderna (Das *et al.*, 2014).

As membranas cerâmicas porosas que são comercializadas são feitas, principalmente, com alumina, zircônia e sílica, e não são adequadas para aplicações em grande escala, devido ao elevado custo das matérias-primas, além da necessidade de sinterização em temperaturas relativamente altas (Vasanth *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013). A fabricação de membranas tendo como componentes principais minerais naturais pode ser uma alternativa economicamente viável para este problema, pois a utilização destes minerais, que sofrem transformação de fase acompanhada de redução volumétrica durante a queima, resulta em materiais cerâmicos com estabilidade química, dimensional, alta durabilidade e resistência a altas temperaturas e pressões (Rosa *et al.*, 2006; Chaves *et al.*, 2013; Jeong *et al.*, 2017).

Sarkar *et al.* (2012) prepararam um tubo capilar mecanicamente forte e poroso, misturando uma quantidade de caulim com  $\alpha$ -alumina. Os autores afirmaram que a presença de caulim como uma das matérias-primas juntamente com a alumina adiciona um duplo benefício a todo o processo de fabricação do tubo capilar. Primeiro, a adição de caulim à alumina reduz o custo das matérias-primas, já que a alumina é bem mais cara que o caulim. E, segundo, o excesso de sílica presente no caulim reduz a temperatura de sinterização, diminuindo, também, o consumo de energia para o processo. Considerando as características observadas, eles concluíram que os tubos podem ser adequados para a aplicação em revestimento de membranas de ultrafiltração e nanofiltração.

Ghouil *et al.* (2016) prepararam suportes cerâmicos com argila e calcita para serem usados em membranas de microfiltração e ultrafiltração. A escolha dessas matérias-primas foi baseada em sua abundância natural e microestruturas interessantes. Estes suportes foram confeccionados pela técnica de extrusão, para adquirirem formatos tubulares e, posteriormente, foram sinterizados à 1250°C por 1 hora. Os resultados indicaram que os suportes elaborados tinham um tamanho médio

de poros de cerca de 4 $\mu$ m e porosidade em torno de 50%. Os autores concluíram que estes suportes são caracterizados por um baixo custo de fabricação e suas propriedades são muito boas, especialmente para aplicações de membranas de microfiltração e/ou de ultrafiltração.

Bouazizi *et al.* (2017) desenvolveram suportes para membrana de ultrafiltração, a partir de bentonita e fosfato. As condições ótimas do suporte sinterizado à 950°C foram de 30% de fosfato e 70% de bentonita, levando a uma porosidade de 34%, tamanho médio dos poros de 1,8  $\mu$ m, permeabilidade à água no valor de 725 L/h.m<sup>2</sup>.bar e uma boa resistência mecânica (14,6 MPa). O suporte resultante foi usado para desenvolver uma membrana de TiO<sub>2</sub>, utilizando a técnica de *spin-coating*. A aplicação desta membrana mostrou um bom desempenho em termos de fluxo de permeado e retenção de corante. Os autores concluíram que a utilização das matérias-primas naturais é uma alternativa economicamente sustentável para a regeneração de efluentes nas indústrias de curtumes e têxteis.

Entre os precursores inorgânicos, o caulim tem sido considerado a matéria-prima mais adequada para a fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo exibindo excelentes propriedades e uma ampla gama de aplicações em processos de filtração (Vasanth *et al.*, 2011; Oun *et al.*, 2017).

Bouzerara *et al.* (2006) usaram misturas de caulim e dolomita para produzir suportes para membranas. Os autores afirmaram que este tipo de suporte apresentou ótimas características de porosidade (entre 43 e 51%) e podem ser utilizados em membranas de microfiltração e ultrafiltração. Os custos de fabricação foram reduzidos, uma vez que as matérias-primas usadas são muito abundantes na Argélia, país dos autores, e suas propriedades mecânicas foram adequadas para a aplicação almejada. Além disso, observaram a presença das fases mulita, cordierita e anortita, o que também pode estender ainda mais seu uso, mesmo sob condições severas de atmosfera.

Silva *et al.* (2015) utilizaram caulim e ball-clay na fabricação de membranas cerâmicas para aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil e avaliaram a influência da temperatura de sinterização nas características estruturais e morfológicas dessas membranas. As membranas cerâmicas foram sinterizadas em três temperaturas, 900, 1000 e 1100°C, e apresentaram diâmetro médio de poros adequados (0,179  $\mu$ m) para o uso em processos de microfiltração. Houve redução da porosidade da membrana em 15% com o aumento da temperatura de sinterização, o

que resultou em uma diminuição do fluxo permeável à água de 20 Kg/h.m<sup>2</sup>. Porém, todas as membranas foram aplicadas com sucesso no tratamento de efluentes da indústria têxtil, resultando na diminuição da turbidez e descoloração, atingindo aproximadamente 100% de rejeição de partículas sólidas.

### 2.3. Caulim

O caulim é uma rocha formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo, principalmente, a caulinita, além de outros minerais em menores quantidades como, por exemplo, a haloisita. Contém também algumas substâncias sob a forma de impurezas como quartzo, mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio (Hosseini e Ahmadi, 2015; Senoussi *et al.*, 2016). Em geral, o caulim apresenta cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro (Andrini *et al.*, 2016; Stevenson e Gurnick, 2016).

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado, com a fórmula estrutural  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_2$ , e possui uma composição química teórica de 46,3% de  $SiO_2$ , 39,8% de  $Al_2O_3$  e 13,9% de  $H_2O$ . É também um filossilicato do tipo 1:1 formado pela superposição de tetraedros de silício, aos quais os átomos de silício são coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio e folhas de alumínio octaédricas, ou seja, átomos de alumínio coordenados octaedricamente ao oxigênio e grupamentos hidroxila (Gardolinski *et al.*, 2001; Baccour *et al.*, 2009), como pode-se observar na Figura 3.

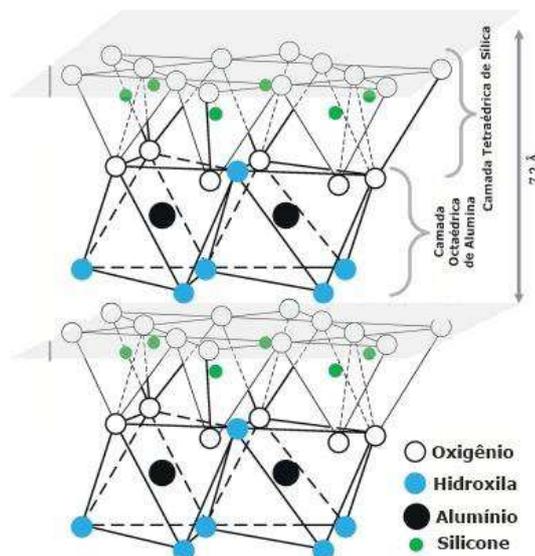


Figura 3 — Diagrama esquemático geral da estrutura da caulinita (Jaradat *et al.*, 2017).

O caulim pode se formar em depósitos hidrotérmicos, onde a caulinita é produzida por intemperização ou alteração hidrotérmica de rochas, como o granito, devido, principalmente, à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, ou também em depósitos sedimentares, nos quais o mineral é produzido pela deposição da caulinita formada em outro lugar que foi transportada por água doce. As características do caulim obtido são fortemente dependentes do modo de formação da argila. Normalmente, o teor de caulinita dos caulins hidrotermais e sedimentares difere de 20% a 60%, respectivamente. Estes últimos podem apresentar, também, menores quantidades de quartzo e mica, porém, uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original (Hosseini e Ahmadi, 2015; Shafiq *et al.*, 2015).

Considerado um mineral industrial de características especiais, o caulim é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, possui grande área de superfície, estrutura porosa, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento, é de fácil manuseio, macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade, disponibilidade abundante e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes. Estas características torna-o uma matéria-prima versátil apropriada para muitas aplicações diferentes (Sarı, 2015).

A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana há muitos séculos. A partir da década de 1920, foi que o caulim começou a ser aplicado na indústria de papel e depois na indústria de borracha (dados do Departamento Nacional de Produção Mineral). Atualmente, ele possui inúmeras aplicações como, por exemplo, na indústria cerâmica, na indústria de papel (utilizado como revestimento ou enchimentos), no tratamento de água, em medicamentos, cosméticos, fertilizantes, detergentes, pesticidas, cimento branco, tinta e catalisadores, além de novos usos que estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos (Hosseini e Ahmadi, 2015; Sarı, 2015).

As reservas brasileiras de caulim são de altíssima alvura e pureza, e possuem qualidade internacional. Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a produção brasileira de caulim foi cerca de 1,8 milhões de toneladas em 2015, e a federação encontra-se na 7<sup>a</sup> posição no *ranking* mundial de produtores. Os estados do Pará, Amazonas e Amapá são as unidades com maior destaque, por possuírem as maiores mineradoras de caulim do país, e os estados da Bahia, Ceará,

Paraíba, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, também, aparecem como produtores de caulins beneficiados no Brasil.

O conhecimento da qualidade, características da matéria-prima e comportamento durante o tratamento térmico é de fundamental importância antes de se iniciar qualquer processo de fabricação de produtos à base de caulim ou outro tipo de mineral. As transformações durante esse processo são influenciadas pela presença de diferentes componentes, variabilidade do grau de cristalinidade e as diferentes interações ou reações que ocorrem entre os seus constituintes (Lee *et al.*, 2008; Santana *et al.*, 2014).

Durante o aquecimento, os minerais presentes no caulim excedem o seu limite de estabilidade e são parcialmente decompostos, enquanto nesse tempo outras fases estão se formando. Pode-se considerar, então, que através do tratamento térmico de minerais, podem ocorrer processos de transformações de fases, fusões e recristalizações. O produto destes processos pode ser amorfo e também apresentar determinado grau de cristalinidade (Boussois *et al.*, 2014; Conconi *et al.*, 2014; Viani *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2017). Sendo assim, a caracterização de materiais obtidos a partir de caulins é crucial para melhorar as variáveis do processo de fabricação.

No tratamento térmico de argilas caulínicas, observa-se que entre 500 e 630°C ocorre a desidroxilação e formação de metacaulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). As fases intermediárias do processo, em aproximadamente 950°C, têm sido descritas como fase de tipo espinélio, que cristaliza no interior da metacaulinita. À 1000°C é observada a formação dos primeiros grãos de fase mulita. A quantidade de sílica no caulim é muito elevada e, assim, durante as reações térmicas, observa-se o excesso de sílica amorfa que, eventualmente, se cristaliza como cristobalita acerca de 1260°C (Lee *et al.*, 2008; Said-Mansour *et al.*, 2011; Shoval *et al.*, 2011; Štengl *et al.*, 2014; Tippayasam *et al.*, 2014; Chargui *et al.*, 2018).

## **2.4. Mulita**

A mulita é um dos materiais mais adequados para a produção de cerâmica porosa, devido às suas excelentes propriedades. Ela pode ser encontrada como mineral na Escócia, na Ilha Mull (daí a origem de seu nome). No entanto, ela é um mineral relativamente raro e escasso, mas pode ser preparada a partir de muitos

compostos químicos ou outras matérias-primas naturais (Sánchez-Soto *et al.*, 2018). Nesse sentido, o caulim é a matéria-prima mais apropriada para a produção de mulita devido ao menor custo, por existir em abundância na natureza e resultar em um método de produção de mulita simples (Bai, 2010; Magliano e Pandolfelli, 2010; Sahraoui *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2018).

As cerâmicas mulíticas têm sido estudadas consideravelmente nas últimas décadas por suas propriedades interessantes, como coeficiente de expansão térmica relativamente baixo, baixa condutividade térmica, boa resistência química e mecânica e estabilidade em altas temperaturas, possuindo ponto de fusão por volta de 1800°C (Liu *et al.*, 2013; Cao *et al.*, 2014; Bartonickova *et al.*, 2015; Da Silva *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2017). Essas características tornam a mulita muito conveniente para aplicações estruturais e funcionais, como isolamento refratário, filtração, suporte de catalisador, substratos eletrônicos, membranas, tijolos refratários e sensores de umidade (Dong *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2018).

De acordo com a literatura, a formação de mulita depende do tipo de precursor, do tamanho de partícula e tratamento térmico, e um dos fatores mais importantes para se obter esta fase cristalina é a composição adequada de alumina e sílica, pois a proporção estequiométrica desta fase corresponde a 71,8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 28,2% de  $\text{SiO}_2$  (Silva *et al.*, 2016; Yahya *et al.*, 2016).

O caulim é um mineral que possui a característica de ter uma quantidade maior de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) do que o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na sua composição química. Assim, é necessária à inserção de precursores ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas massas cerâmicas para que essa sílica em excesso seja consumida através do processo de formação de fase mulita. Este consumo pode ser feito através do processo de difusão iônica das espécies envolvidas, ou seja, íons de  $\text{Al}^{3+}$  que se difundem para o interior das camadas de  $\text{SiO}_2$  favorecendo o aumento da quantidade de fase mulita formada e, também, diminuindo a quantidade de fase vítrea que tem influência na porosidade final do material (Donelson *et al.*, 2014; Bartonickova *et al.*, 2015; Medeiros *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017; Sánchez-Soto *et al.*, 2018).

A mulita derivada da queima do caulim em aproximadamente 1000°C é denominada mulita primária (mulita 2:1), uma vez que é a primeira a se formar, enquanto que a mulita formada por precipitação a partir da fase líquida é denominada secundária (mulita 3:2), em temperaturas acima de 1200°C (Lee *et al.*, 2008).

Zhou *et al.* (2018) que produziram cerâmicas porosas a partir de caulim e alumina industrial utilizando CMC como agente estabilizante, explicaram que durante o processo de sinterização ocorre, na fase inicial, o empacotamento das partículas (Figura 4a); quando a temperatura de aquecimento aumenta de 450°C até 600°C, aproximadamente, ocorre a desidroxilação da caulinita e quebra parcial da rede cristalina formando uma fase desordenada denominada metacaulinita. Além disso, observa-se também a formação de microporos. Aumentando ainda mais a temperatura para 800°C, os primeiros grãos de mulita primária são formados, como mostrado na Figura 4b. Com um aumento da temperatura de aquecimento para 960°C, ocorre a formação de uma fase líquida, com alto teor de SiO<sub>2</sub>, favorecida pela presença de impurezas no caulim (como mostrado na Figura 4c). Prosseguindo a sinterização, o Na<sub>2</sub>O proveniente da decomposição do CMC aumenta a quantidade da fase líquida e também diminui a viscosidade do líquido, promovendo, assim, a dissolução da sílica e alumina na fase líquida. Durante este processo, íons Al<sup>3+</sup> reagem em maiores proporções com íons de Si da fase amorfa rica em sílica, formando a mulita secundária com morfologia semelhante à agulha, como mostrado na Figura 4d. Com o progresso da sinterização a mulita secundária cresce à custa da fase líquida. No final, a estrutura consiste em um suporte poroso de mulita com morfologia de agulha e partículas de coríndon e quartzo (Figura 4e).

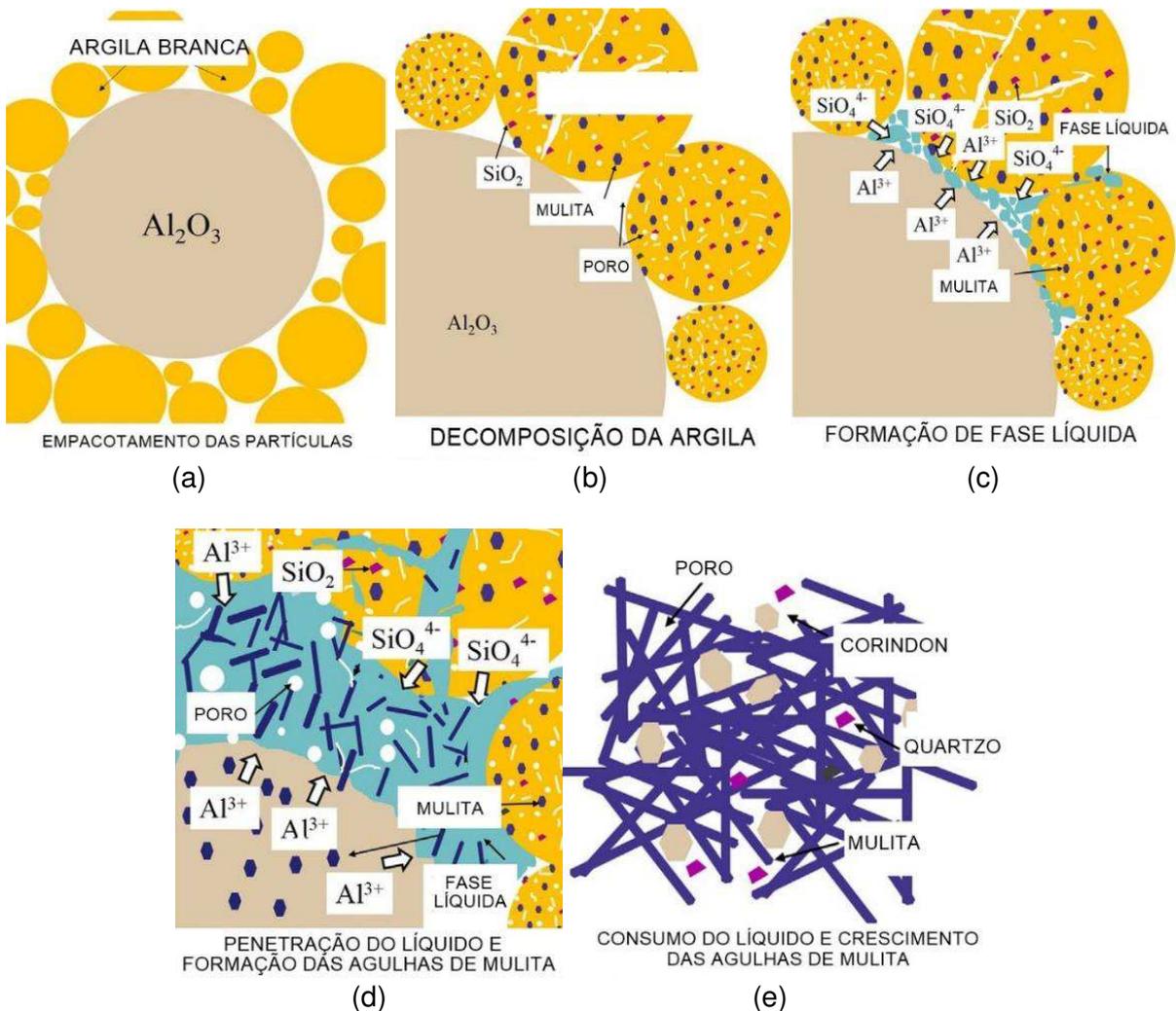


Figura 4 — Representação esquemática do mecanismo de reação de sinterização de uma cerâmica porosa produzida a partir de caulim, alumina e CMC (Zhou *et al.*, 2018).

O processo de difusão iônica para a formação de fase mulita pode ser controlado, e a temperatura para que o mesmo ocorra é, consideravelmente, influenciada pelo tamanho de partícula dos precursores. Segundo Kleebe *et al.* (2001) e Gonçalves *et al.* (2017), para composições contendo sílica e alumina submetidas a altas temperaturas, as partículas de alumina com maior área específica favoreceram a dissolução dos íons  $Al^{3+}$  na fase vítrea silicosa, contribuindo para a nucleação e crescimento das agulhas de mulita. Santos *et al.* (2016) que analisaram o processo de obtenção de mulita por meio da difusão iônica, a partir de caulim e alumina observando a influência da moagem das partículas de alumina em tempos diferentes, concluíram que o processo foi efetivo, o tempo de 45 minutos favoreceu a formação e o aumento da quantidade da fase mulita, e isto proporcionou melhoria nas propriedades mecânicas analisadas, quando comparado com os demais tempos.

Além da influência da granulometria, as condições de sinterização também podem afetar o processo de difusão. Chen *et al.* (2008) examinaram a influência da temperatura de sinterização na microestrutura, desenvolvimento de fase e resistência mecânica de suportes de mulita produzidos através de composições contendo caulim e alumina. Os resultados evidenciaram que as propriedades do suporte (porosidade, tamanho médio dos poros, composição das fases, morfologia e resistência mecânica) dependem consideravelmente das condições de sinterização. Os valores de porosidade variaram de 27 até 55,6%, o tamanho médio de poro de 0,73 até 1,50  $\mu\text{m}$  e a resistência mecânica de 15,5 até 66,7 Mpa.

## 2.5. Alumina

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um material amplamente utilizado em muitos setores industriais como, por exemplo, em processos térmicos, elétricos, cerâmicos, catalíticos, em semi-condutores, como materiais resistentes ao calor e grãos abrasivos, devido às suas importantes propriedades, as quais estão relacionadas a alta estabilidade térmica, alta resistência elétrica, estrutura porosa e atividade catalítica (Manivasakan *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2013).

O minério para obtenção da alumina é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo. A bauxita foi descoberta em 1821 por Pierre Berthier, no sul da França, e trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, composta de uma mistura impura de minerais de alumínio, os mais importantes são a gibsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , diásporo  $\text{AlO}(\text{OH})$  e boemita  $\text{AlO}(\text{OH})$  (Constantino *et al.*, 2002; Sampaio *et al.*, 2005; Metson, 2011).

O processo Bayer é a rota utilizada comercialmente para a produção em grande escala de alumina. A produção normal realizada consiste em refinar a bauxita resultando em um pó branco e cristalino, que é a alumina (Gürel e Altun, 2009; Sparks, 2010; Park *et al.*, 2013; Okudan *et al.*, 2015).

O processo inicia-se quando a bauxita é moída e misturada a uma solução de soda cáustica e cal, com a qual reage sob condições de pressão e temperatura, que variam de acordo com as propriedades da mesma. Nestas condições, a maioria das espécies contendo alumina dissolvem-se formando uma solução de aluminato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a esta etapa dá-se o nome de digestão. Na etapa seguinte, denominada por clarificação, ocorre a separação entre a solução líquida e as

impurezas que permanecem na fase sólida e são retiradas como um resíduo conhecido como “lama vermelha”. A solução resultante segue para os precipitadores onde ocorre o seu resfriamento e a partir disso a alumina tri-hidratada ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) é cristalizada. Esta alumina é encaminhada para a calcinação e a solução residual contendo hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão. Em seguida, o produto é lavado, seco e calcinado a aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$  para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (Sampaio *et al.*, 2005; Silva Filho *et al.*, 2007; Gürel e Altun, 2009; Sparks, 2010; Metson, 2011). O fluxograma deste processo está apresentado na Figura 5.

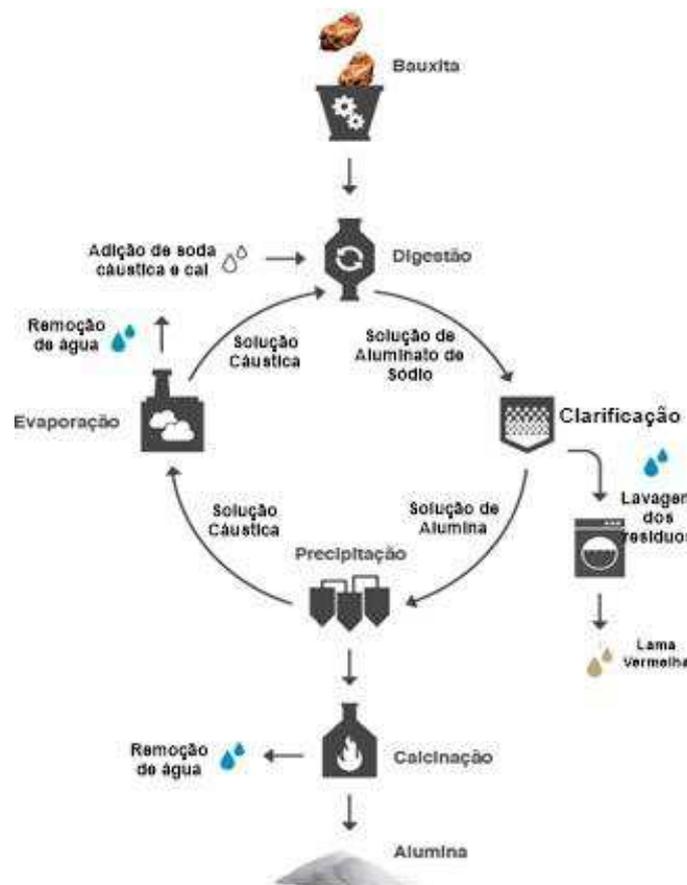


Figura 5 — Fluxograma do processo de produção da alumina (Refino da Alumina, 2016).

Segundo Sparks (2010), a produção mundial de alumina no ano de 2010 foi de mais de 80 milhões de toneladas, no entanto, dados do International Aluminium Institute (IAI) mostraram que este valor aumentou para aproximadamente 132 milhões de toneladas no ano de 2017, e os produtores mais significativos foram China,

Austrália e Brasil. A nível nacional, a Associação Brasileira do Alumínio (Abal) afirma que no ano de 2017 a produção total de alumina no país foi de aproximadamente 11 milhões de toneladas, e a Alcan Alumina, localizada no município de São Luíz do Maranhão, foi a maior empresa produtora (Alumina Production, 2016; Estatísticas Nacionais: Produção de Alumina, 2016).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram: caulim já beneficiado (#325 mesh), doado pela empresa Rocha Pasin Ind. Extrativa de Minérios Ltda, o qual foi identificado por C; a alumina (codificada como A) fornecida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil e o aditivo carboximetilcelulose de sódio (CMC) cedido pela Denver Especialidades Químicas.

Todo o trabalho experimental foi conduzido no Laboratório de Tecnologia de Materiais e Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

#### 3.2. Métodos

As Figuras 6 e 7 apresentam o fluxograma da metodologia que foi empregada na pesquisa, a qual foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizadas as caracterizações das matérias-primas, moagem da alumina, formulação e caracterização das composições, tratamentos térmicos e análise mineralógica. Na segunda etapa, foram realizados o ensaio de plasticidade, preparação das massas, conformação por extrusão das membranas cerâmicas, tratamentos térmicos, análise mineralógica, determinação das propriedades físicas e mecânicas, análise do processo de fluxo permeado e análise morfológica.

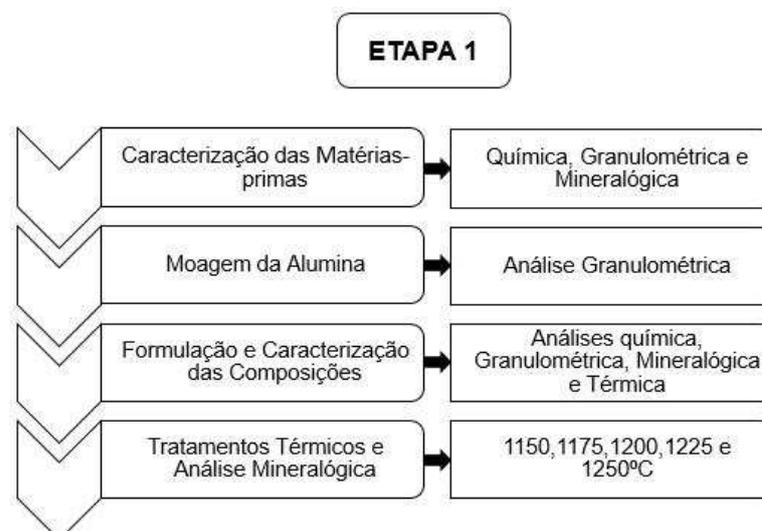


Figura 6 — Fluxograma da primeira etapa da pesquisa.

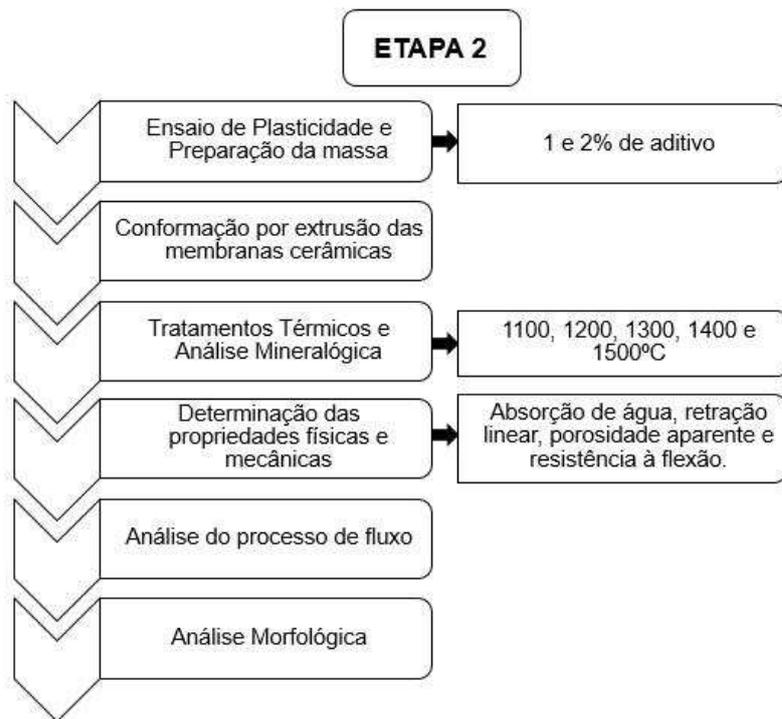


Figura 7 — Fluxograma da segunda etapa da pesquisa.

### 3.2.1. Caracterizações das Matérias-Primas

Com o intuito de analisar a natureza química, tamanho de partículas e as fases presentes nas matérias-primas, esses materiais foram submetidos às seguintes caracterizações: análise química, onde a composição química foi determinada por meio de fluorescência de raios X (SHIMADZU-EDX-720); análise granulométrica (CILAS-1064 LD); e difratometria de raios X (SHIMADZU-XRD-6000), com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40KV/30mA), passo de  $0,02^\circ$ , e intervalo de  $5$  a  $60^\circ$ . Além disso, as fases cristalinas foram identificadas e quantificadas usando o método padrão interno e a relação  $I/\text{Icor}$  apresentada nos cartões padrão JCPDS. O cálculo foi realizado utilizando o programa de software PCPDFWIN.

Para a análise química as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm). Na análise granulométrica as amostras foram peneiradas nas mesmas condições, e dispersas em água destilada contendo defloculante hexametáfosfato de sódio em agitador Hamilton Beach na velocidade de 17.000rpm, por 5 minutos. Para análise mineralógica todas as amostras foram peneiradas em peneira ABNT nº 200.

### 3.2.2. Moagem da Alumina

Tendo em vista a avaliação da influência de diferentes tamanhos de partículas durante o tratamento térmico, a alumina foi submetida à fragmentação de partículas em moinho de alta rotação da marca Servitech, modelo CT 242 (Figura 8), durante 20 e 40 minutos e estas amostras foram identificadas por A20 e A40, respectivamente. Após a etapa de moagem, os pós foram submetidos à análise granulométrica.



Figura 8 — Moinho de alta rotação.

### 3.2.3. Formulação e Caracterização das Composições

A formulação das composições foi estabelecida após a determinação da composição química das amostras. Para definir o percentual de alumina que foi adicionado ao caulim, considerou-se a estequiometria da mulita como um referencial, ponderando unicamente os percentuais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim, foram formuladas três composições que receberam as seguintes identificações: CA (caulim e alumina como recebidos, sem ser submetida à redução do tamanho de partículas); CA20 e CA40, para a alumina submetida a 20 e 40 minutos de moagem, respectivamente. As composições foram submetidas à análise química, granulométrica, mineralógica e térmica. Para a análise térmica foi utilizada uma aparelhagem de análises térmicas (BP ENGENHARIA-RB – 300) com velocidade de aquecimento de  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura máxima de  $1250^\circ\text{C}$ .

### **3.2.4. Tratamentos Térmicos e Análise Mineralógica**

As composições foram submetidas, inicialmente, a tratamento térmico nas temperaturas de 1150, 1175, 1200, 1225 e 1250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min até 400°C e 10°C/min até a temperatura máxima. Na temperatura máxima, o tempo de permanência foi de 30 e 60 minutos, com o intuito de observar a influência do mesmo sobre as transformações de fases do material. As composições foram denominadas de CA-30min, CA-60min, CA20-30min, CA20-60min, CA40-30min, CA40-60min. Após o tratamento térmico, os pós obtidos foram analisados por meio de difratometria de raios X para a identificação das fases mineralógicas formadas e escolha da composição mais adequada para fabricação das membranas cerâmicas.

### **3.2.5. Ensaio de Plasticidade e Preparação da massa**

O ensaio de plasticidade foi realizado para a determinação da consistência das massas. Os resultados foram utilizados para definir a quantidade de água necessária para a etapa de conformação por extrusão.

Foi utilizado o método de Casagrande para a determinação do limite de liquidez (seguindo a norma NBR-6459/ABNT) e limite de plasticidade (seguindo a norma NBR-7180/ABNT) da composição. Foram preparadas cinco amostras para cada parâmetro, as quais foram secas em estufa por 24 horas à 110°C.

Foram preparadas duas massas com composições diferentes identificadas como CA1 e CA2, nas quais foram adicionados os teores de 1 e 2% de carboximetilcelulose, respectivamente. O aditivo foi incorporado com a finalidade de auxiliar a formação de poros e melhorar a plasticidade da massa, e os diferentes teores foram determinados com o objetivo de se avaliar a influência do mesmo nas propriedades das membranas cerâmicas.

As composições foram previamente misturadas em moinho de bolas por 24 horas e, em seguida, foi adicionada a quantidade adequada de água até a obtenção de uma massa homogênea com plasticidade e umidade adequadas ao processo de extrusão.

### 3.2.6. Conformação das Membranas Cerâmicas

O processo de extrusão foi empregado para a conformação dos tubos cerâmicos. Foi utilizada uma extrusora a vácuo (Sew do Brasil Ltda) do tipo FZ52M6 (Figura 9). A matriz tem formato anelar, de forma que as peças extrudadas adquiriram formato tubular.



(a)



(b)

Figura 9 — Extrusora a vácuo (a) e matriz de formato anelar (b).

A Figura 10 ilustra as etapas do processo de conformação das membranas cerâmicas em formato tubular. De acordo com a literatura, este processo é dividido em mistura, homogeneização, extrusão, corte e secagem para a posterior sinterização (Hubadillah *et al.*, 2017). As peças cerâmicas foram cortadas com comprimento de 80 mm e secas em estufa à 110°C por 24 horas.



Figura 10 — Processo de conformação das membranas cerâmicas. (1) Mistura contendo pó, aditivo e água nas quantidades adequadas; (2) Homogeneização feita na extrusora aberta; (3) Material resultante da homogeneização; (4) Extrusão de tubos; (5) Tubos prontos para corte; (6) Tubos cortados prontos para secagem.

### 3.2.7. Tratamentos Térmicos e Análise Mineralógica das Membranas

As membranas cerâmicas foram submetidas à sinterização nas temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C, com a finalidade de se observar sua influência nas propriedades físicas e mecânicas e, também, a capacidade de fluxo das membranas. As temperaturas foram determinadas baseando-se na análise mineralógica feita anteriormente, visto que, na temperatura máxima ainda existia fase  $\alpha$ -alumina para reagir com a sílica em excesso ao submeter o material a temperaturas mais elevadas.

As membranas foram trituradas e submetidas ao peneiramento em peneiras ABNT nº 200 para análise mineralógica das fases formadas após o aquecimento utilizando a difração de raios X.

### 3.2.8. Determinação das Propriedades Físicas e Mecânicas

Após o tratamento térmico, foram determinadas as seguintes propriedades: absorção de água, porosidade aparente, retração linear e resistência mecânica, analisando os efeitos das condições de sinterização utilizadas.

- Absorção de Água

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

sendo AA a absorção de água (em %);  $P_u$  o peso da membrana úmida (em g); e  $P_s$  o peso da membrana seca (em g).

- Porosidade Aparente

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100$$

sendo PA a porosidade aparente (em %);  $P_u$  o peso da membrana úmida (em g);  $P_s$  o peso da membrana seca (em g); e  $P_i$  o peso da membrana imersa em água (em g).

- Retração Linear

$$R_Q(\%) = \frac{L_{11} - L_1}{L_1} \times 100$$

sendo  $R_Q$  as variações das dimensões lineares em porcentagem após queima;  $L_1$  o comprimento (em cm) da membrana após secagem a 110°C;  $L_{11}$  o comprimento (em cm) da membrana após queima.

- Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica das membranas foi determinada pela tensão ou módulo de ruptura à flexão em 3 pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos (SHIMADZU-Autograph AGX) (Figura 11) com carga máxima de 5 KN e

velocidade de carga de 0,5 mm/min. A tensão de ruptura foi obtida a partir da seguinte equação (De Oliveira Henriques et al., 2017):

$$\sigma = \frac{8FLd_{ext}}{\pi (d_{ext}^4 - d_{int}^4)}$$

sendo  $\sigma$  a tensão de ruptura à flexão (em MPa); F a força aplicada (em N) atingida no momento da ruptura; L a distância (em mm) entre os apoios da membrana;  $d_{ext}$  e  $d_{int}$  são, respectivamente, os diâmetros externos e internos da membrana (em mm).



Figura 11 — Máquina de ensaios mecânicos.

### 3.2.9. Análise do Processo de Fluxo das Membranas Cerâmicas

Para medida de fluxo com escoamento tangencial foi utilizado um sistema montado no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) na UFCG que está apresentado na Figura 12.



Figura 12 — Sistema de fluxo com escoamento tangencial. (1) Bomba Centrífuga, (2) Reservatório, (3) Reator com a membrana e (4) Reservatório para coleta de permeado.

As membranas cerâmicas foram submetidas aos testes sob pressões de 1, 2 e 3 Bar. As coletas do permeado de água foram realizadas num intervalo de 3 minutos e no tempo de 31 minutos para cada pressão. Foram testadas 15 amostras de membranas cerâmicas, sendo 3 para cada temperatura de sinterização.

### 3.2.10. Análise Morfológica

Para a caracterização microestrutural foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (SHIMADZU-5SX/MCB-550/Superscan), visando a análise da morfologia da área da superfície de fratura das membranas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterizações das Matérias-Primas

#### 4.1.1. Análise Química

A composição química das matérias-primas (C e A) estão apresentadas na Tabela 1. Os principais constituintes do caulim foram óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) com composição de 44,23% e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com 38,93%, e a relação alumina/sílica foi de 0,86. Como visto em outros estudos (Chen *et al.*, 2008; Magliano e Pandolfelli, 2010), observa-se o excesso de sílica em relação à proporção estequiométrica da mulita, que pode provocar a formação de fases como a cristobalita em altas temperaturas. Além dos principais componentes comuns em caulins ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e magnésio ( $\text{MgO}$ ) também estão presentes, com teores de 0,37%, 1,03% e 0,76%, respectivamente, os quais são significativos para o processo de síntese da mulita em temperaturas mais baixas, pois irão favorecer o processo de difusão devido a formação da fase líquida (Souza *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2015a).

A alumina apresentou um elevado grau de pureza. Com teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 99,58% e 0,42% de impurezas, o que faz deste mineral um excelente precursor para proporcionar maior relação alumina/sílica em composições contendo argilominerais destinadas à obtenção de fases importantes como a mulita.

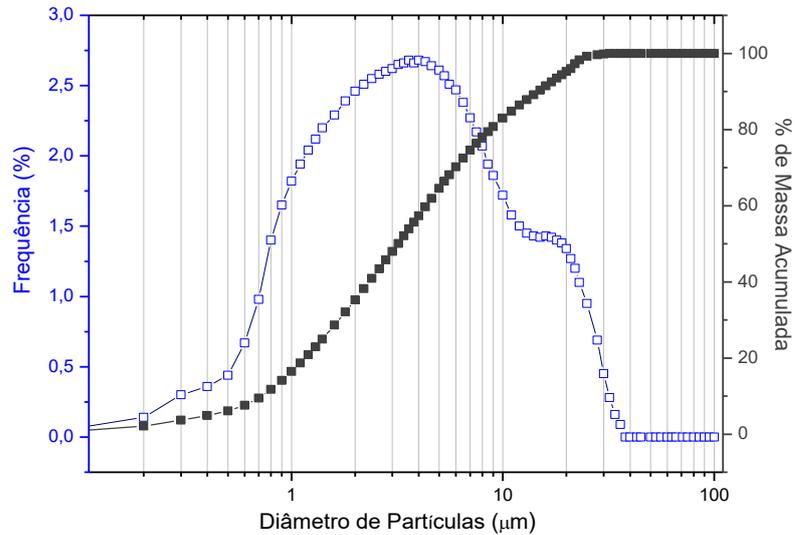
Tabela 1 — Composição química (% em massa) das matérias-primas.

Matérias-Primas	Óxidos (%)							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{MnO}$	Outros
C	44,23	38,93	1,03	0,76	0,37	0,04	0,02	0,12
A	0,32	99,58	----	----	0,04	----	----	0,06

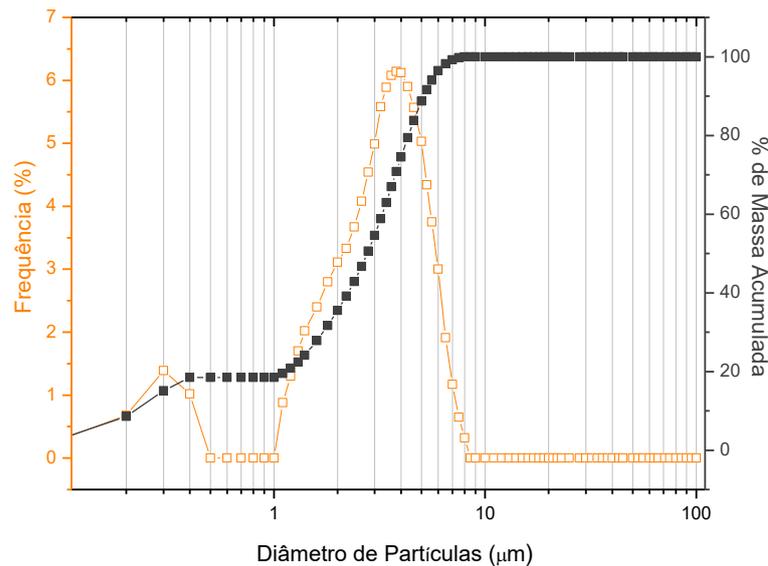
A partir da composição química das matérias-primas, considerando a estequiometria da mulita, foram estabelecidos os seguintes percentuais para a preparação da massa cerâmica: 79,3% de caulim e 20,7% de alumina.

#### 4.1.2. Análise Granulométrica

Na Figura 13 estão apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas, caulim e alumina.



(a)



(b)

Figura 13 — Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas, caulim (a) e alumina (b).

É possível observar que as matérias-primas apresentaram curvas de distribuição granulométrica do tipo bimodal. A alumina apresentou uma granulometria bem inferior ao caulim, apresentando diâmetro médio 50% menor. Os diâmetros

médios das partículas foram de 5,55 e 2,77  $\mu\text{m}$  para as amostras C e A, respectivamente.

A Figura 14 e a Tabela 2 apresentam os resultados obtidos na análise granulométrica da alumina, antes da moagem e após a moagem durante 20 e 40 minutos. De uma forma geral, pode-se observar que ocorreu uma pequena diminuição do diâmetro de partículas com o aumento do tempo de moagem. Para a amostra submetida a 20 minutos de moagem o diâmetro para 10, 50 e 90% de massa acumulada teve redução de 4,8, 15,9 e 13,5%, respectivamente. Além disso, o diâmetro médio foi reduzido em aproximadamente 15%. Os diâmetros para 10, 50 e 90% de massa acumulada da amostra A40 foram de 0,18, 2,09 e 4,17  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A redução do diâmetro médio para esta amostra foi de aproximadamente 23%.

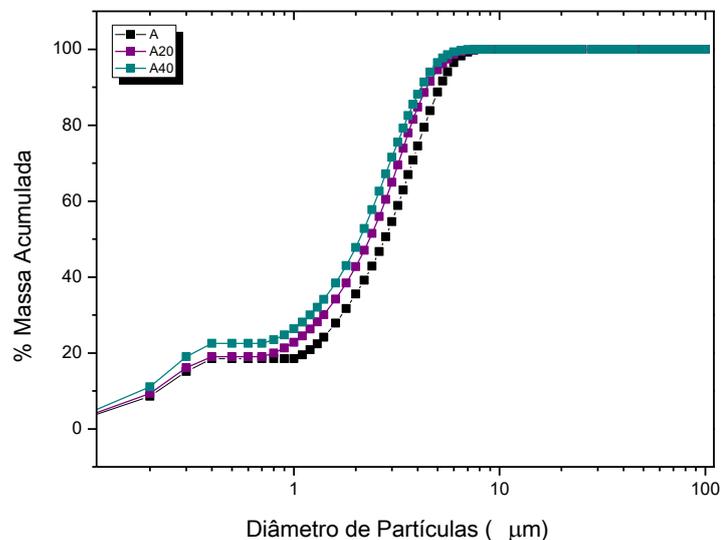


Figura 14 — Distribuição do tamanho de partículas da alumina com a granulometria inicial e moída nos tempos de 20 e 40 minutos.

Tabela 2 — Diâmetros de partículas da alumina.

Amostras	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>m</sub> ( $\mu\text{m}$ )
<b>A</b>	0,22	2,77	5,13	2,77
<b>A20</b>	0,21	2,33	4,44	2,36
<b>A40</b>	0,18	2,09	4,17	2,14

O elevado teor de partículas finas indica que a cinética das reações será favorecida em função da maior área e energia superficial (Souza *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2018).

#### 4.1.3. Análise Mineralógica

A Figura 15 apresenta os espectros de difração de raios X das matérias-primas, caulim e alumina. A amostra de caulim apresentou uma predominância de picos característicos das seguintes fases cristalinas: caulinita (JCPDS 79-1570), mica (JCPDS 83-1808) e quartzo (JCPDS 87-2096). O espectro de DRX desta amostra apresentou picos de difração típicos do caulim cujos dados estão em concordância com a literatura (Chang *et al.*, 2007; Da Silva *et al.*, 2016). Com relação a alumina, o espectro de DRX apresentou picos característicos de óxido de alumínio (JCPDS: 46-1212), corroborando com os dados obtidos na análise química.

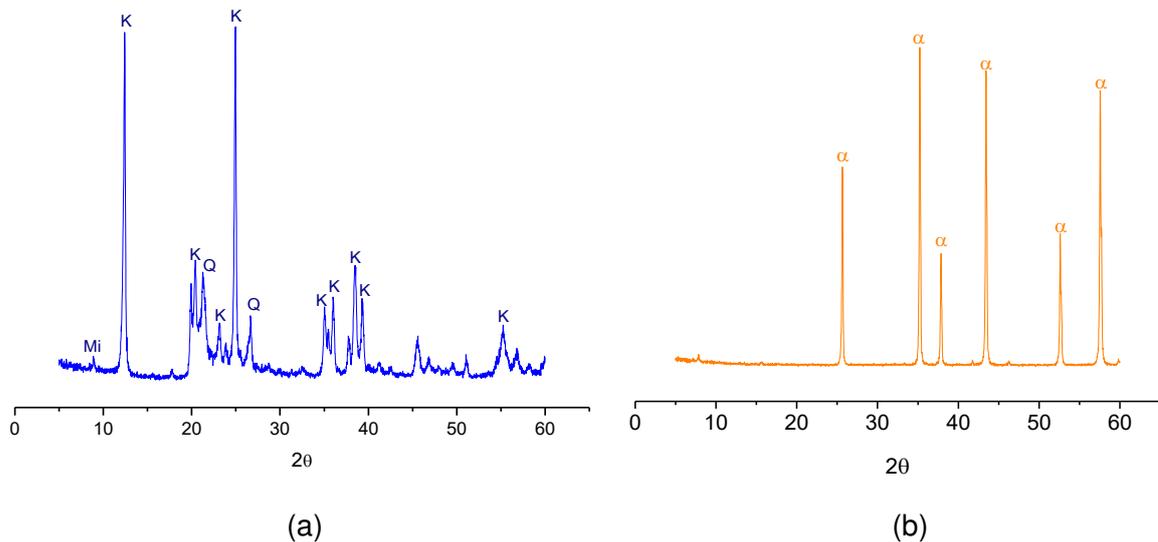


Figura 15 — Espectros de difração de raios X das matérias-primas, caulim (a) e alumina (b). (Mi: Mica; K: Caulinita; Q: Quartzo;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina).

## 4.2. Caracterizações das Composições

### 4.2.1. Análise Química

A Tabela 3 apresenta a composição química das composições formuladas a partir das matérias-primas. Após a formulação das composições, pode-se observar

que a adição de alumina aumentou consideravelmente a relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , alcançando valores de 1,24, 1,07 e 1,35 para as composições CA, CA20 e CA40, respectivamente. Esta relação é um parâmetro significativo para formação de uma maior quantidade de fase mulita (Silva *et al.*, 2016). Os óxidos de ferro, potássio e manganês foram observados em pequenas proporções nas três amostras.

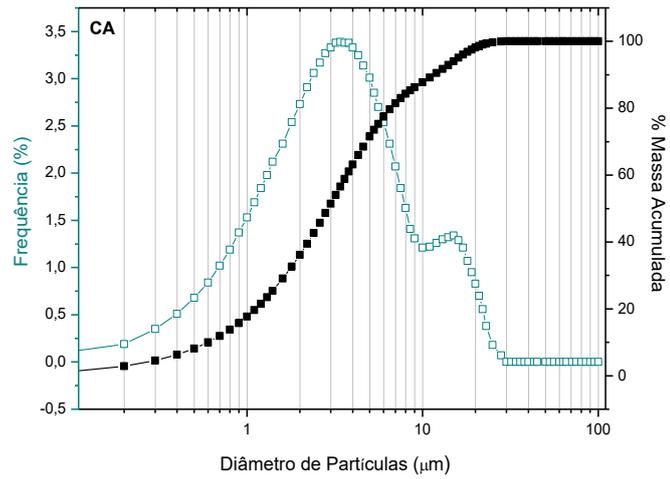
Tabela 3 — Composição química (% em massa) das composições CA, CA20 e CA40.

Análise Química								
Materiais	Óxidos (%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MnO	Outros
CA	44,12	54,64	0,88	----	0,31	----	0,02	0,03
CA20	47,53	50,86	1,09	----	0,39	----	0,02	0,11
CA40	41,98	56,68	0,86	----	0,32	0,07	----	0,09

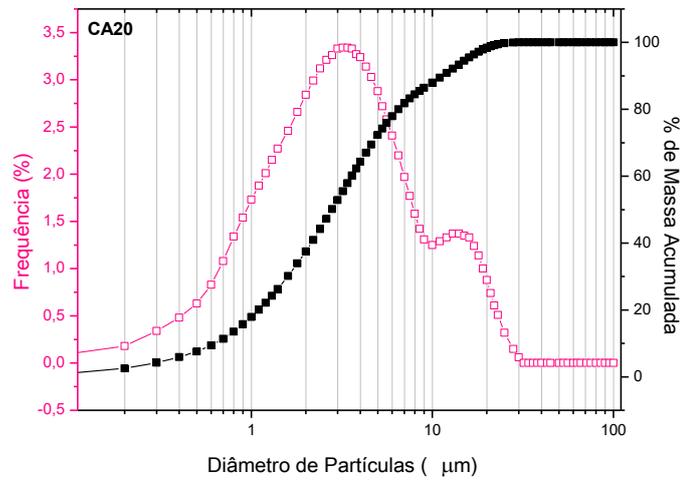
#### 4.2.2. Análise Granulométrica

A Figura 16 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas das composições formuladas. Todas as amostras apresentaram curvas de distribuição granulométrica do tipo bimodal. O diâmetro médio das partículas foi de 4,54, 4,44 e 4,38 $\mu\text{m}$  para as amostras CA, CA20 e CA40, respectivamente, sendo a diminuição gradativa desse diâmetro resultado da mistura com a alumina moída nos diferentes tempos.

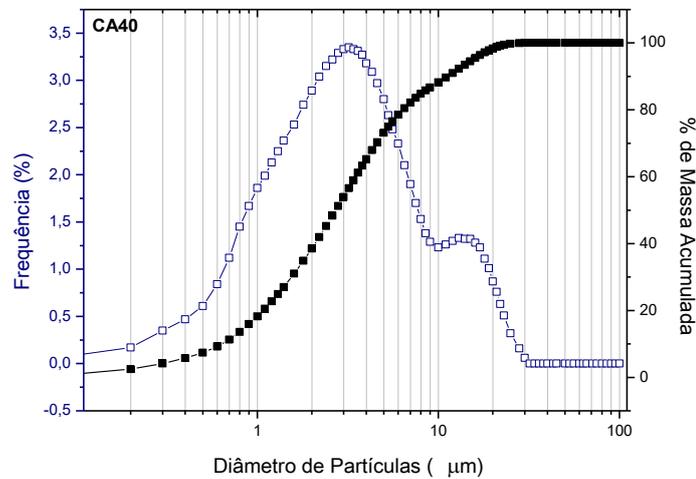
A distribuição do tamanho de partículas das amostras CA, CA20 e CA40 apresentaram-se similares à composição granulométrica da massa cerâmica utilizada por Gonçalves *et al.* (2017), os quais utilizaram caulim e resíduo de alumina na síntese de mulita. Porém, as composições não apresentaram diferenças de tamanhos de partículas consideráveis entre si, o que torna a moagem da alumina dispensável neste caso.



(a)



(b)



(c)

Figura 16 — Distribuição do tamanho de partículas das composições CA (a), CA20 (b) e CA40 (c).

### 4.2.3. Análise Mineralógica Após Queima

A Figura 17 apresenta os espectros de difração de raios X da evolução mineralógica da composição CA (caulim e alumina) após tratamento térmico, 1150 a 1250°C, e tempo de permanência na temperatura máxima de 30 e 60 minutos.

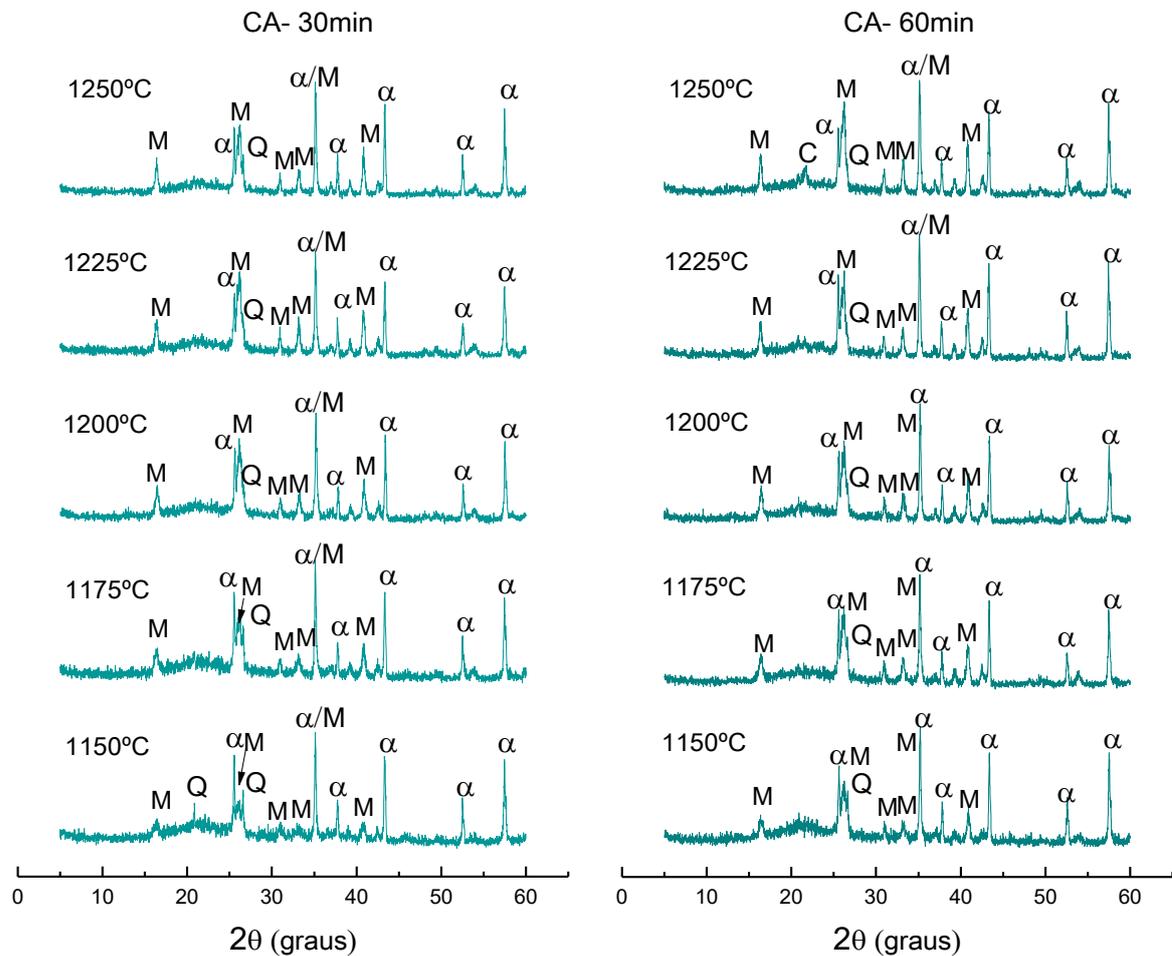


Figura 17 — Espectros de difração de raios X da evolução mineralógica da composição CA, após tratamento térmico 1150 a 1250°C, com os tempos de permanência de 30 e 60 minutos na temperatura máxima. (Q: Quartzo;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; M: Mulita; C: Cristobalita).

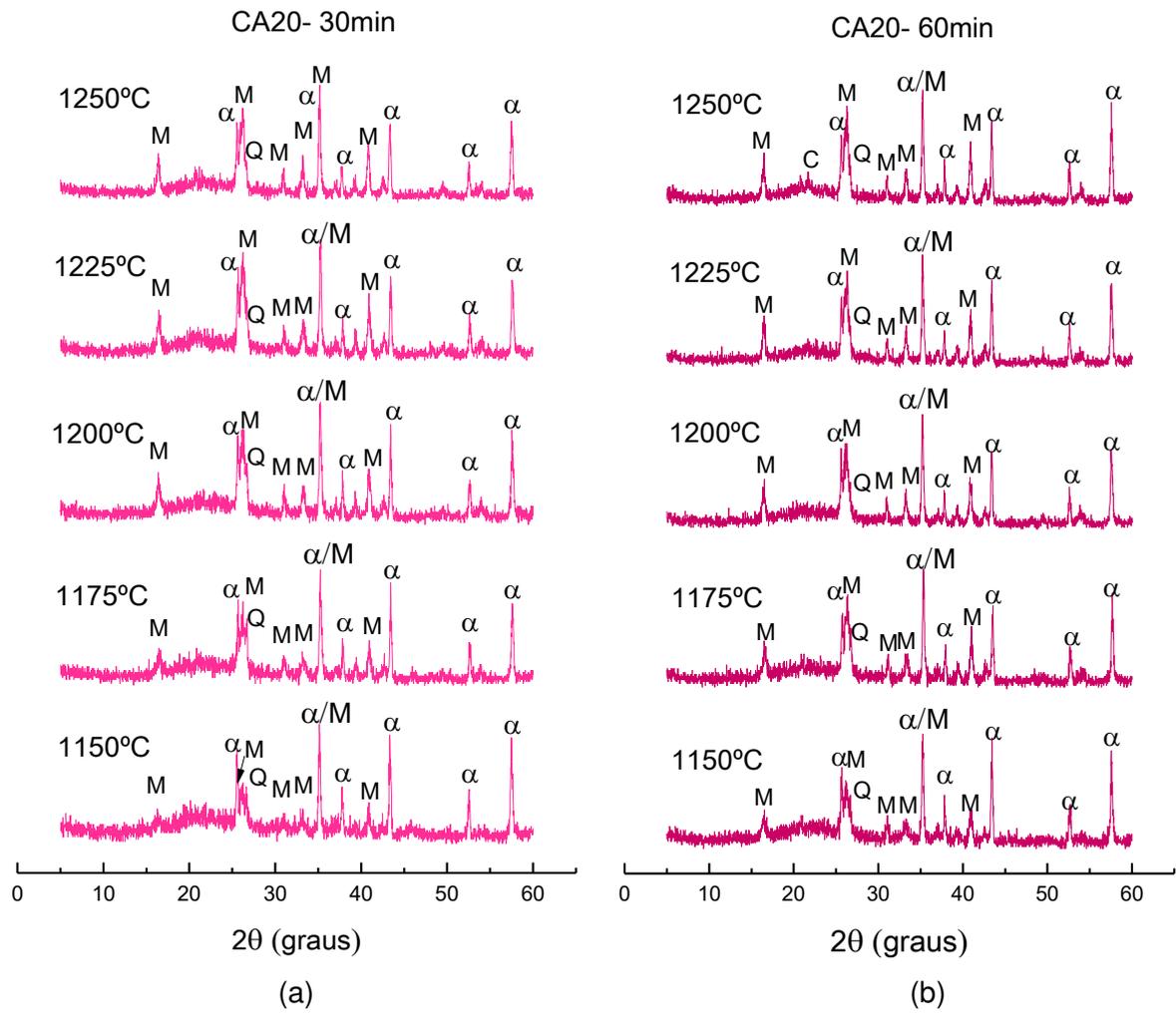
A amostra apresentou na temperatura de 1150°C as fases mulita (JCPDS 79-1276),  $\alpha$ -alumina (JCPDS 10-0173) e quartzo (JCPDS 46-1045). Segundo a literatura, nesta faixa de temperatura a mulita derivada da caulinita apresenta maior teor de alumina, com composição próxima de  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (mulita 2:1), sendo denominada mulita primária (Lee e Iqbal, 2001; Magliano e Pandolfelli, 2010; Souza *et al.*, 2013).

Nas demais temperaturas, foi observada uma intensificação dos picos de mulita devido ao processo de difusão iônica das espécies envolvidas.

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) apresentou uma série de transformações durante a queima. Quando aquecido acima de  $1200^\circ\text{C}$ , o quartzo se transforma em sílica amorfa, que então cristaliza em cristobalita (JCPDS 82-0512) à medida que a temperatura aumenta para a composição CA20-60min. Comportamento semelhante foi observado por outros pesquisadores: Xu *et al.* (2015a), Gonçalves *et al.* (2017) e Ma *et al.* (2018) que usaram caulins em suas formulações.

A variação do tempo de permanência na temperatura máxima não causou efeito considerável nos resultados. No entanto, observa-se que, no tempo de 60 minutos, os picos de mulita estão bem mais definidos, a cristobalita foi identificada e alguns picos de alumina estão menos intensos. Isto pode ser atribuído ao fato de que em 60 minutos houve tempo suficiente para que as reações ocorressem, formando mulita, resultando no consumo da alumina.

A Figura 18 apresenta os espectros de difração de raios X da evolução mineralógica das composições CA20 e CA40, após tratamento térmico de  $1150$  a  $1250^\circ\text{C}$ .



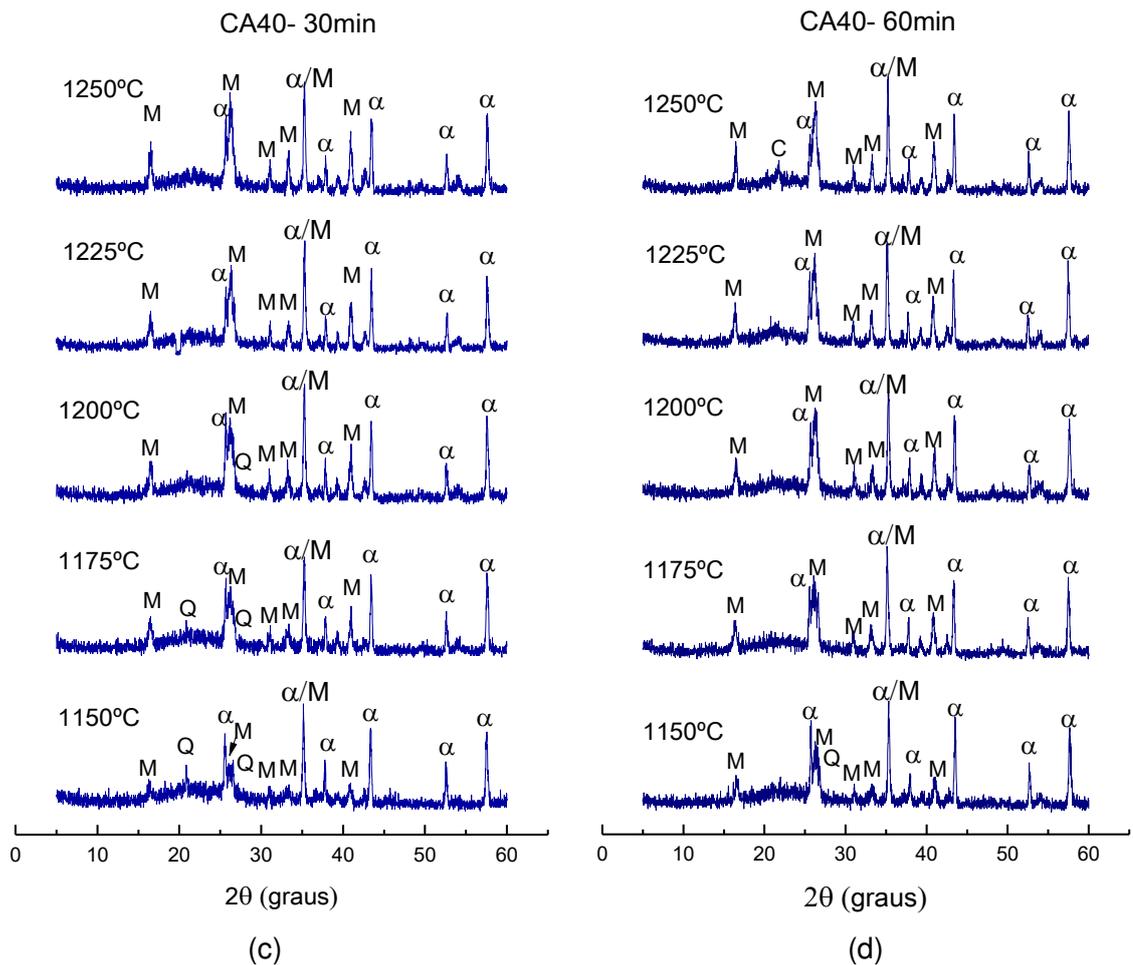


Figura 18 — Espectros de raios X da evolução mineralógica das composições CA20(a) e CA40(b), após tratamento térmico 1150 a 1250°C, com os tempos de permanência de 30 e 60 minutos na temperatura máxima. (Q: Quartzo;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; M: Mullita; Cr: Cristobalita).

Os espectros de difração revelaram que não houve influência significativa do tamanho de partícula da alumina no processo de difusão iônica para obtenção de mullita, visto que as amostras apresentaram comportamento térmico e transformações de fases semelhantes ao observado para a composição que foi preparada com caulim e alumina, sem ser submetida a moagem. Estes resultados levaram a escolha da formulação CA como a mais adequada para preparação das membranas cerâmicas. Além disso, o tempo de 60 minutos na temperatura máxima foi considerado o parâmetro mais adequado para a queima das membranas.

#### 4.2.4. Análise Mineralógica

A Figura 19 apresenta o espectro de raios X da composição CA. Observa-se que as fases presentes nesta composição foram a caulinita (JCPDS 78-2110), quartzo (JCPDS 46-1045), mica (JCPDS 83-1808) e  $\alpha$ -alumina (JCPDS 10-0173).

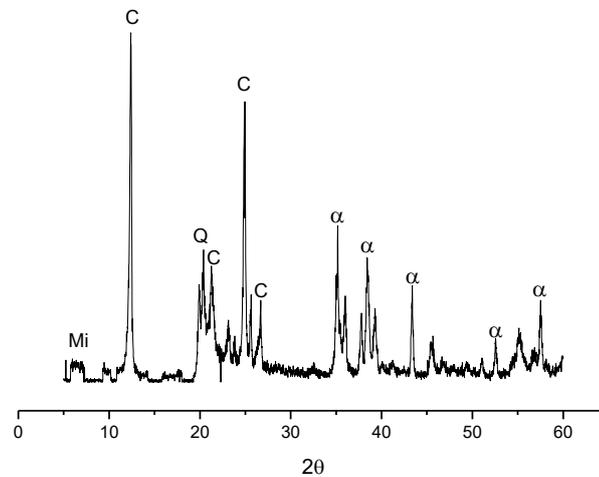


Figura 19 — Espectro de difração de raios X da composição CA. Espectro de raios X da composição CA. (Mi: Mica; K: Caulinita; Q: Quartz;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina).

#### 4.2.5. Análise Térmica

A Figura 20 apresenta a curva termogravimétrica (TG) da composição CA. Observa-se uma perda de massa de 13,79%, a qual foi atribuída à perda água livre e de grupos hidroxila dos argilominerais, sendo bastante significativa entre 400 e 800°C.

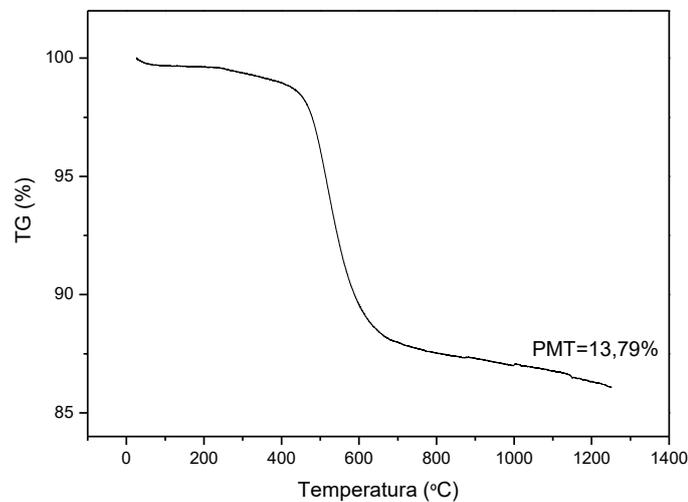


Figura 20 — Curva termogravimétrica da composição CA. PMT = Perda de Massa Total.

### **4.3. Ensaio de Plasticidade**

Considerando que a composição CA foi a mais adequada para preparação da massa, a partir do ensaio de plasticidade pode-se determinar que a quantidade de água necessária para a conformação das membranas cerâmicas foi de 36,33% (vide apêndice). Resultados similares também foram utilizados por Shokrkar *et al.* (2011) que prepararam com sucesso membranas cerâmicas a partir de caulim e pó de  $\alpha$ -alumina, as quais foram utilizadas para o tratamento de águas residuais oleosas. Os valores de limite de liquidez e índice de plasticidade foram de 45,08 e 8,75%, respectivamente.

### **4.4. Análises das Membranas Cerâmicas**

#### **4.4.1. Análise Mineralógica Após Sinterização**

A Figura 21 apresenta os espectros de difração de raios X das composições CA1 (1% de aditivo) e CA2 (2% de aditivo) após tratamento térmico de 1100 a 1500°C e tempo de permanência na temperatura máxima de 60 minutos.

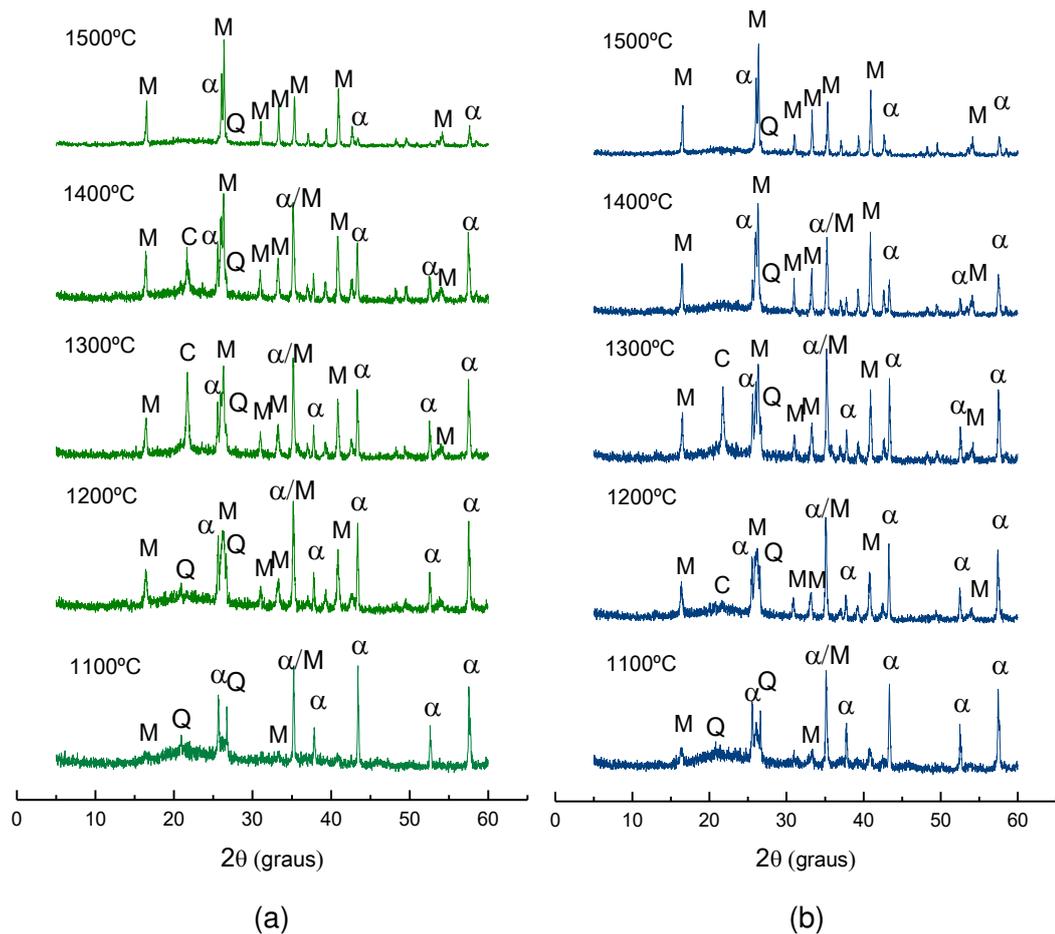


Figura 21- Espectros de difração de raios X das membranas de composição (a) CA1 e (b) CA2 sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C. (Q: Quartzo;  $\alpha$ :  $\alpha$ -alumina; M: Mulita; C: Cristobalita).

Na temperatura de 1100°C pode-se observar as fases  $\alpha$ -alumina (JCPDS 10-0173), quartzo (JCPDS 46-1045) e mulita (JCPDS 79-1276), esta última fase, denominada de mulita primária, nesta faixa de temperatura. O aumento da temperatura até 1500°C proporcionou o aumento na intensidade dos picos de mulita e diminuição da intensidade dos picos de  $\alpha$ -alumina e quartzo. O processo de crescimento da mulita aconteceu, provavelmente, devido ao surgimento da fase líquida rica em sílica, favorecida pelo aumento da temperatura e pela presença de impurezas presentes no mineral que contribuíram para reduzir a temperatura de formação desta fase durante a sinterização. Além disso, o Na<sub>2</sub>O proveniente da decomposição do CMC favoreceu também a formação da fase líquida e diminuiu a viscosidade do líquido. Isto promoveu um aumento na taxa de dissolução de alumina na fase líquida, onde íons Al<sup>3+</sup> reagiram em maiores proporções com íons de Si da fase amorfa rica em sílica, favorecendo, assim, uma maior formação de mulita, que

neste caso, é denominada mulita secundária e possui morfologia semelhante a agulhas (Xu *et al.*, 2015c; Da Silva *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2018).

Como a quantidade de sílica no caulim é muito elevada, o excesso de sílica amorfa eventualmente se cristaliza como cristobalita (JCPDS 82-0512) à 1200°C para a composição CA2, e em 1400°C observa-se a decomposição desta fase. Na composição CA1 a cristobalita se forma em 1300°C e sua decomposição é observada acima de 1400°C. Este comportamento também foi observado por Xu *et al.* (2015a), Gonçalves *et al.* (2017) e Ma *et al.* (2018) que usaram caulins em suas formulações.

A Tabela 4 apresenta os dados de quantificação das fases mineralógicas presentes na estrutura das membranas. Observa-se que, em todas as temperaturas, a composição CA2 apresentou uma maior quantidade de fase mulita formada do que a composição CA1. Isto pode ser atribuído ao fato de que, como já foi explicado, o Na<sub>2</sub>O proveniente da decomposição do CMC aumentou a quantidade de fase líquida e diminuiu a viscosidade do líquido, favorecendo assim as reações.

Tabela 4 — Dados (em %) da quantificação das fases mineralógicas formadas nas membranas após sinterização.

<b>Membranas - temperaturas</b>	<b><math>\alpha</math>-alumina</b>	<b>Mulita</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Cristobalita</b>	<b>Cristalinidade</b>
<b>CA1-1100°C</b>	59,56	7,72	7,20	---	74,44
<b>CA1-1200°C</b>	33,86	32,20	4,48	---	70,53
<b>CA1-1300°C</b>	31,51	42,38	2,79	5,28	81,96
<b>CA1-1400°C</b>	22,55	50,43	1,91	2,24	77,14
<b>CA1-1500°C</b>	5,40	68,78	1,51	---	75,70
<b>CA2-1100°C</b>	50,74	16,61	7,96	---	75,31
<b>CA2-1200°C</b>	35,24	33,19	5,74	0,42	74,58
<b>CA2-1300°C</b>	32,69	42,43	3,17	4,00	82,27
<b>CA2-1400°C</b>	15,24	64,12	1,54	---	80,91
<b>CA2-1500°C</b>	3,59	77,81	2,28	---	83,68

Com o aumento da temperatura, observa-se a decomposição parcial das fases  $\alpha$ -alumina e quartzo. Acima de 1200°C houve a formação de cristobalita na composição CA1, isto pode ser observado em 1300°C onde já se tem 5,28% da fase, no entanto, em 1500°C a mesma é totalmente decomposta. Nas membranas de

composição CA2, esta fase começou a se formar em 1200°C com um percentual de 0,42% e em 1300°C atingiu o percentual de 4%. Em 1400 e 1500°C não se observa cristobalita, ou seja, ocorreu a completa amorfização desta fase. Estes dados estão em concordância com os espectros de raios X.

A Figura 22 apresenta a relação da temperatura e formação da fase mulita nas membranas. Como já foi abordado anteriormente, observa-se que os percentuais de mulita foram maiores para as membranas de composição CA2, as quais apresentaram à 1500°C uma porcentagem bastante significativa de mulita (77,81%). Este fator influencia diretamente nas propriedades mecânicas das membranas cerâmicas, devido à mulita formar uma rede de estruturas em forma de agulhas, proporcionando um aumento na resistência mecânica do material (Kumar *et al.*, 2014).

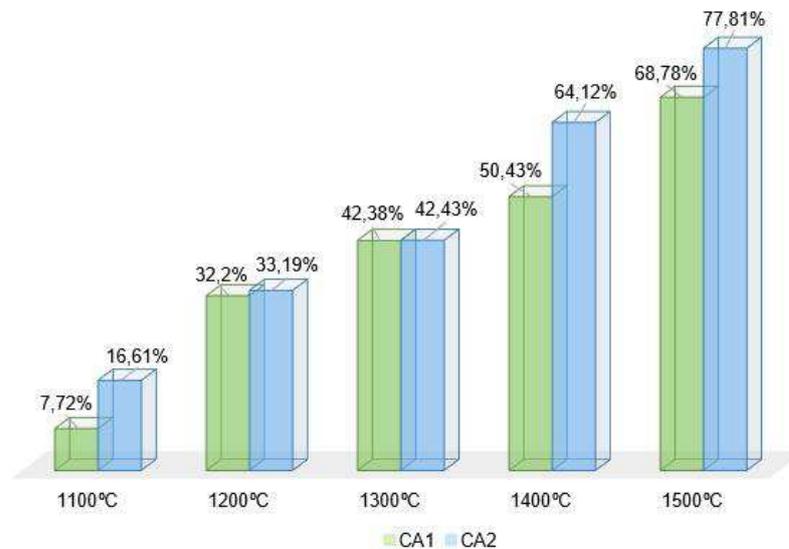


Figura 22 — Gráfico da temperatura em função da formação da fase mulita nas membranas de composição CA1 e CA2.

#### 4.4.2. Propriedades Físicas

A Figura 23 apresenta os dados de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e retração linear (RL), após sinterização, das membranas cerâmicas preparadas com 1 e 2% de CMC.

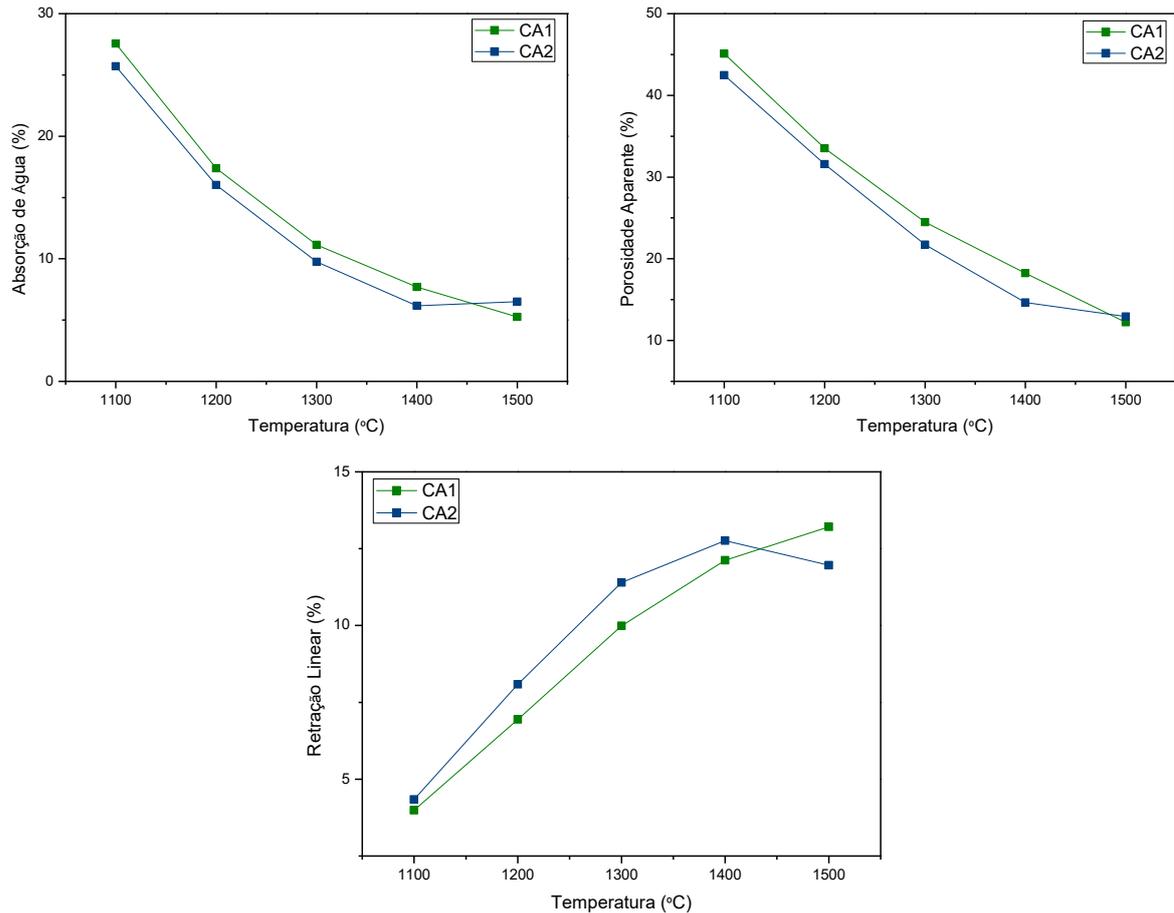


Figura 23 — Gráficos de absorção de água, porosidade aparente e retração linear em função da temperatura das membranas cerâmicas.

Pôde-se constatar uma diminuição nos valores de AA com o aumento da temperatura. Este efeito está relacionado ao aumento do contato entre as partículas, formando uma estrutura mais densificada, resultando na diminuição da absorção de água (Vasanth *et al.*, 2011). Este comportamento também foi observado por Sahraoui *et al.* (2016) que caracterizaram corpos de prova obtidos a partir de uma mistura de caulim e pó de alumínio.

A porosidade aparente das membranas diminui com o aumento da temperatura, isto ocorre porque o aumento da temperatura provoca a redução na viscosidade da fase líquida, pela qual o fluxo viscoso é acelerado e, conseqüentemente, ocorre o preenchimento de alguns poros (Rosa *et al.*, 2006; Chaves *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2013; Alves *et al.*, 2017). Observou-se que à 1100°C a porosidade das membranas era de 45,1% para a CA1 e 42,5% para a CA2, indicando que nesta faixa de temperatura o processo de fechamento dos poros ainda estava sendo iniciado. No entanto, a PA diminuiu para 12,2 e 12,9% quando a

temperatura de sinterização aumentou para 1500°C nas membranas de composição CA1 e CA2, respectivamente.

De 1100°C até 1400°C, a composição CA1 apresentou resultados de AA e PA próximos, porém, superiores aos da amostra CA2, no entanto, na temperatura de 1500°C a amostra CA2 exibiu maior absorção de água e porosidade aparente. Isto pode ser atribuído ao crescimento das agulhas de mulita, que nesta composição encontra-se em maior quantidade, impedindo a retração e aumentando a porosidade nesta temperatura (Li *et al.*, 2012; Hou *et al.*, 2016).

A retração linear das membranas cerâmicas tendeu a aumentar com a temperatura. Isto está relacionado com o grau de densificação, o que influencia diretamente na estrutura (Souza *et al.*, 2013). Observou-se que à 1100°C houve uma pequena alteração na retração das membranas (aproximadamente 4% para ambas as composições). Contudo, acima desta temperatura ocorreram mudanças mais significativas na retração, as membranas de composição CA1 e CA2 atingiram, 12,12 e 12,82% de retração após sinterização à 1400°C, respectivamente. Na temperatura de 1500°C o comportamento de crescimento da amostra CA2 não seguiu o padrão, ou seja, nesta temperatura, a retração linear diminuiu para 11,96%, sendo este fato atribuído à expansão da dimensão causada pelo crescimento das agulhas de mulita (Zhu *et al.*, 2016b).

#### **4.4.3. Resistência Mecânica**

A Figura 24 apresenta o módulo de ruptura à flexão das membranas em função das diferentes temperaturas de sinterização. A resistência à flexão aumentou ligeiramente à medida que a temperatura de sinterização foi elevada, para ambas as composições. Isto pode ser atribuído a maior quantidade de fases cristalinas como a mulita, que é uma das principais fases responsáveis pela resistência mecânica de materiais cerâmicos (Bartonickova *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2017). Além disso, o aumento da temperatura de sinterização foi acompanhado por um fenômeno de densificação e, conseqüentemente, um aumento na resistência à flexão.

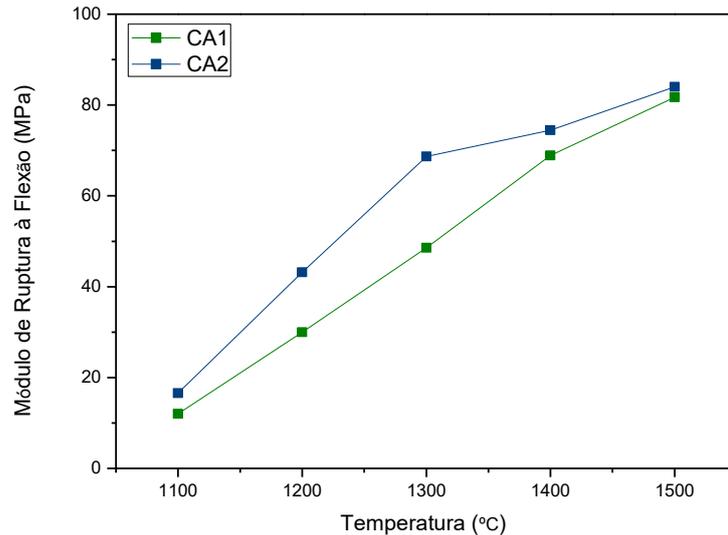


Figura 24 — Gráfico do módulo de ruptura à flexão das membranas cerâmicas em função das temperaturas de sinterização.

Quando se considera a mesma temperatura de sinterização das membranas, a maior resistência mecânica foi observada para as membranas de composição CA2, provavelmente, o maior teor de CMC melhorou a plasticidade da massa, favorecendo a conformação e diminuindo a quantidade de defeitos que poderiam estar presentes nas membranas, além disso, a maior quantidade de CMC influenciou nas reações de multização provocando uma maior formação de fase mulita nesta composição.

De acordo com o gráfico, o módulo de ruptura à flexão das membranas aumentou de 12,01 para 81,72 MPa na membrana de composição CA1 e de 16,56 para 83,97 Mpa na membrana de composição CA2, quando a temperatura de sinterização passou de 1100 para 1500°C, isto corresponde a aproximadamente 580 e 407% de aumento para as composições CA1 e CA2, respectivamente. Como já abordando inicialmente, as fases cristalinas e a redução da porosidade têm influência direta no comportamento mecânico dos materiais cerâmicos.

#### 4.4.4. Análise de Fluxo Permeado

A Figura 25 representa o fluxo permeado médio com água destilada através das membranas em função da pressão aplicada. Pode-se observar que quanto maior a pressão utilizada, maior o fluxo de água através das amostras, o que está de acordo com a lei de Darcy (Homaeigohar *et al.*, 2010). As membranas sinterizadas a 1100 e 1200°C exibiram fluxo permeado relativamente alto devido às porosidades mais

elevadas, enquanto as membranas sinterizadas a 1300 e 1400°C apresentaram fluxos de água mais baixos.

Em 1500°C, as membranas de composição CA2 apresentaram elevado fluxo permeado, o qual pode ser explicado também pelo crescimento das agulhas de mulita que proporcionam uma estrutura final porosa (Li *et al.*, 2012; Hou *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2018).

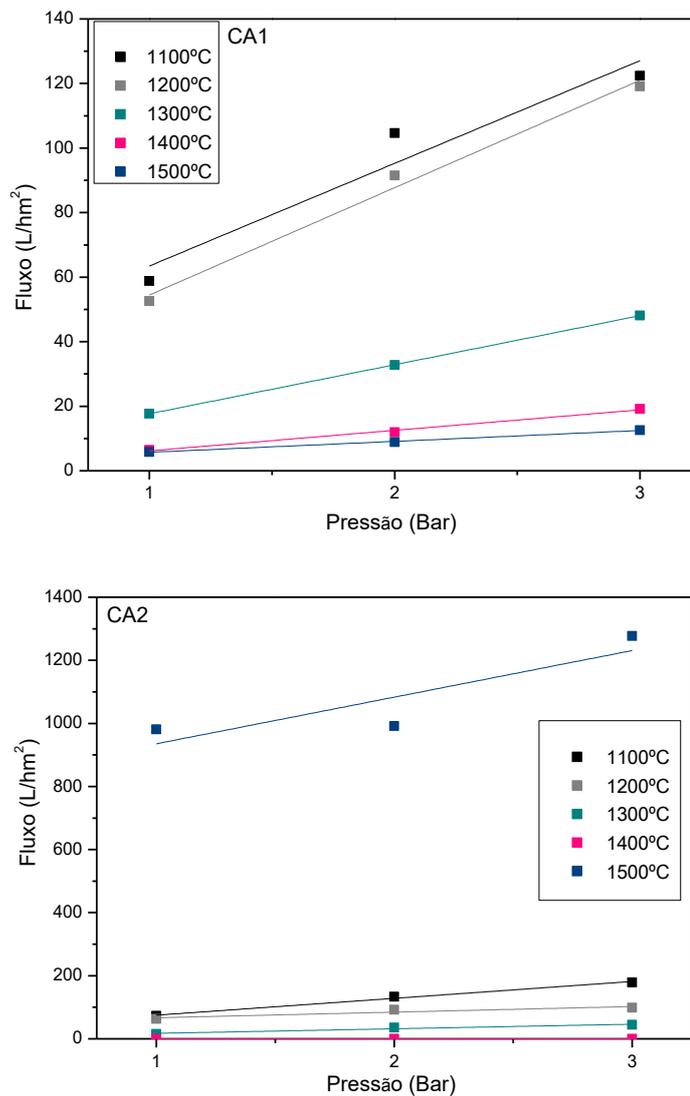


Figura 25 — Gráfico de fluxo em função da pressão das membranas cerâmicas.

As membranas com 2% de CMC (composição CA2) apresentaram maior fluxo permeado do que as membranas com 1% de CMC (composição CA1) nas temperaturas de 1100, 1200, 1300 e 1500°C, embora não tenha sido identificada uma variação significativa das propriedades físicas. Em 1400°C a membrana de

composição CA2 não apresentou resultados de fluxo permeado, provavelmente, devido ao preenchimento dos poros pela fase líquida.

O maior valor médio de fluxo a pressão constante de 3 bar foi de 122,4 L/hm<sup>2</sup> para CA1 e 1276,8 L/hm<sup>2</sup> para CA2. Por outro lado, o menor valor médio de fluxo foi de 5,85 e 15,6 L/hm<sup>2</sup> para as composições CA1 e CA2 sinterizadas à 1500°C e 1300°C, respectivamente, submetidas a uma pressão de 1 bar.

As curvas de ambas as composições são lineares e suas permeabilidades foram 31,8; 33,5; 15,2; 6,4 e 3,4 L/hm<sup>2</sup>bar para CA1 que representam, respectivamente, os valores das membranas sinterizadas à 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C; e 53,3; 17,8; 14,5 e 147,84 L/hm<sup>2</sup>bar para CA2, nas temperaturas de 1100, 1200, 1300 e 1500°C.

O comportamento da permeabilidade segue um padrão de diminuição acentuada com o aumento da temperatura, e suas variações estão relacionadas com as propriedades estruturais intrínsecas da membrana (Bouazizi *et al.*, 2017).

#### **4.4.5. Análise Morfológica**

A Figura 26 apresenta as imagens da superfície de fratura das membranas de composição CA1 (a e b) e CA2 (c e d) sinterizadas nas temperaturas de 1100 e 1500°C, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Analisando as micrografias pode-se verificar a presença de poros distribuídos ao longo das seções transversais, destacando-se poros maiores para a temperatura de 1500°C, para as duas composições, os quais foram formados devido ao fenômeno de coalescência de poros favorecido pela alta temperatura. Corroborando com os resultados de fluxo, as amostras com 2% de aditivo apresentaram poros maiores.

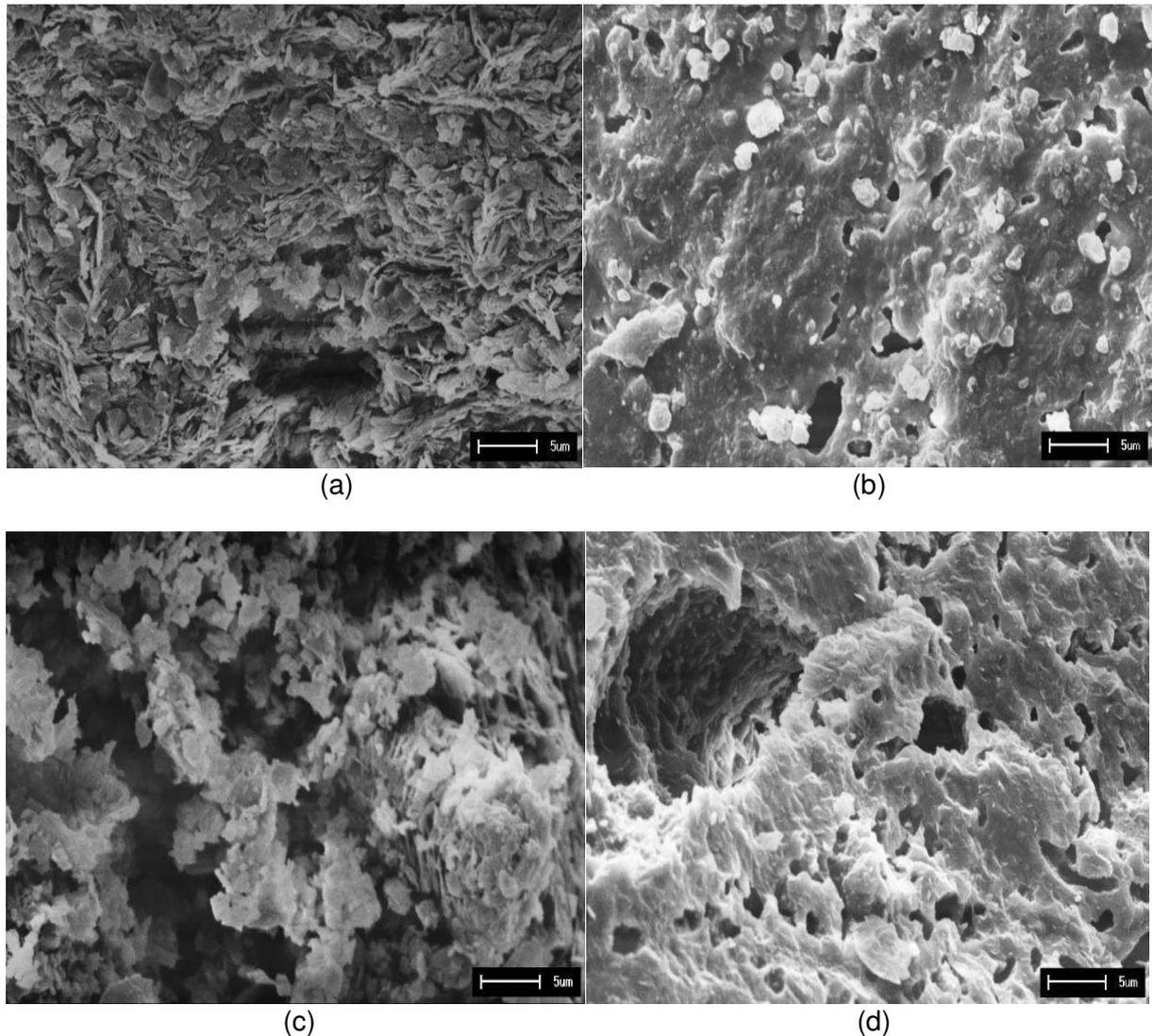
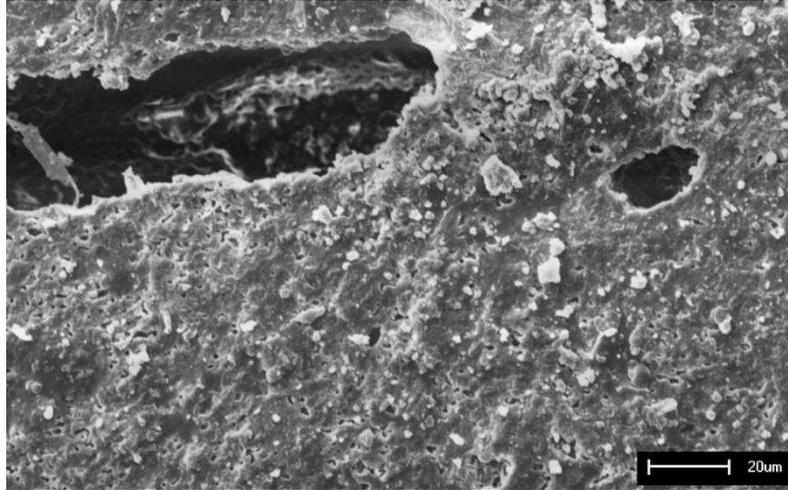
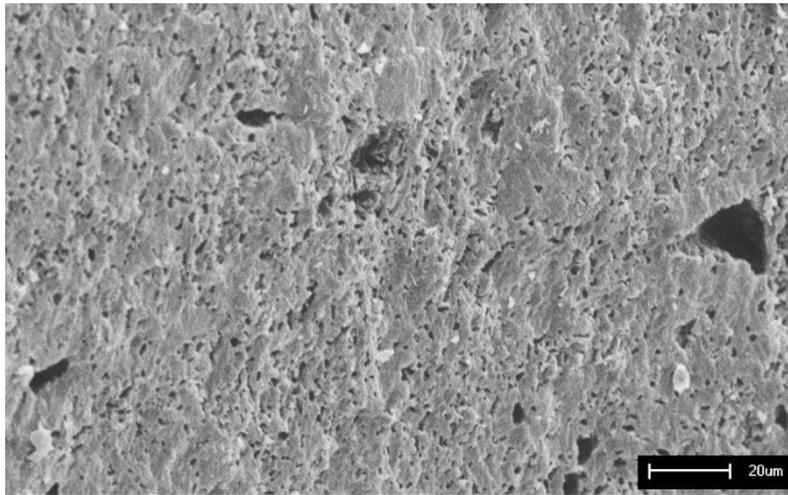


Figura 26 — Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas (a) CA1-1100°C, (b) CA1-1500°C, (c) CA2-1100°C e (d) CA2-1500°C.

A Figura 27 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura das membranas obtidas a partir das composições CA1(a) e CA2(b) sinterizadas à 1500°C, com uma ampliação menor. Observa-se que as duas composições apresentaram morfologia de superfície de fratura semelhante, com uma distribuição de poros homogênea, mesmo observando em regiões específicas a presença de poros grandes, os quais surgiram devido ao fenômeno de coalescência de poros provocada, provavelmente, pelo aumento da temperatura. Além disso, a membrana de composição CA2 apresentou menos defeitos superficiais e uma densidade de poros mais homogênea e uniforme que CA1.



(a)



(b)

Figura 27 — Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas (a) CA1-1500°C, (b) CA2-1500°C em uma ampliação menor.

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo desenvolver massas cerâmicas contendo como principal componente o caulim, visando aplicação em membranas tubulares. Os resultados indicaram que:

O caulim apresentou elevado percentual de  $\text{SiO}_2$ , sendo necessário a utilização de um precursor rico em alumina, para favorecer, durante o aquecimento, a formação de maior quantidade da fase mulita.

A partir da análise mineralógica das composições estudadas submetidas a tratamentos térmicos pode-se observar que, as composições contendo alumina submetida ao processo de moagem (nos tempos de 20 e 40 minutos) apresentaram as mesmas fases quando comparadas com a composição com adição da alumina com a granulométrica inicial.

A composição mais adequada em termos de redução de gastos de energia foi a CA (caulim e alumina sem ser submetida ao processo de moagem), e esta foi utilizada para a preparação das membranas cerâmicas.

Após a conformação e tratamento térmico das membranas pode-se concluir que houve uma significativa formação da fase cristalina almejada, mulita, para a sinterização realizada nas temperaturas de 1100 a 1500°C.

Foi observado maior porosidade e maior absorção de água na temperatura de 1100°C, sendo este comportamento mais significativo para a composição contendo menor teor de aditivo. Com relação a resistência à flexão, houve uma melhoria para as temperaturas mais altas.

Os maiores valores de fluxo permeado, com água destilada, foram observados para a pressão de 3 bar. As membranas sinterizadas à 1100 e 1200°C exibiram expressivas capacidades de fluxo, assim como a membrana com 2% de CMC sinterizada à 1500°C.

As membranas com maior quantidade de carboximetilcelulose de sódio apresentaram maior capacidade de fluxo, como também o maior módulo de resistência à flexão para todas as temperaturas analisadas. Isto pode ser atribuído à contribuição do aditivo no processo de conformação, que, provavelmente, diminuiu a presença de defeitos na estrutura dos tubos.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar moagem da alumina no tempo de 45 e 60 minutos visando a aceleração das reações devido ao contato entre as partículas e, conseqüentemente, a produção de mulita em temperaturas mais baixas;

Acrescentar novas porcentagens de aditivo para verificar melhorias no processo de conformação das membranas e na formação de fases cristalinas, como a mulita;

Realizar ensaios de porosimetria de mercúrio com o intuito de se determinar o tamanho, diâmetro médio e volume total de poros, bem como a densidade (aparente) das amostras;

Utilizar o ensaio de fluxo direcionado para filtração de água e corante e água e óleo;

Produzir membranas cerâmicas a partir de novas rotas de processamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M.; SALAH, A.; MIRFENDERESKI, M.; MOHAMMADI, T.; PAK, A. Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 113-119, 2010.

Alumina Production, 2016. Disponível em: < <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>>.

ALVES, H. P. A.; JUNIOR, R. A.; CAMPOS, L. F. A.; DUTRA, R. P. S.; GRILLO, J. P. F.; LOUREIRO, F. J. A.; MACEDO, D. A. Structural study of mullite based ceramics derived from a mica-rich kaolin waste. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3919-3922, 2017.

ANDRINI, L.; GAUNA, M.; CONCONI, M.; SUAREZ, G.; REQUEJO, F.; AGLIETTI, E.; RENDTORFF, N. Extended and local structural description of a kaolinitic clay, its fired ceramics and intermediates: An XRD and XANES analysis. **Applied Clay Science**, v. 124, p. 39-45, 2016.

ARZANI, M.; MAHDAVI, H. R.; BAKHTIARI, O.; MOHAMMADI, T. Preparation of mullite ceramic microfilter membranes using Response surface methodology based on central composite design. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8155-8164, 2016.

BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOUCSI, F.; MHIRI, T. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. **Journal of materials processing technology**, v. 209, n. 6, p. 2812-2817, 2009.

BAI, J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 673-678, 2010.

BALTAR, L. M.; BALTAR, C. A. M. Efeito retardante do CMC no gesso alfa. In: 2º Simpósio de Minerais Naturais do Nordeste. Campina Grande (PB), 2010.

BANERJEE, A.; CHANDRAN, R. B.; DAVIDSON, J. Experimental investigation of a reticulated porous alumina heat exchanger for high temperature gas heat recovery. **Applied Thermal Engineering**, v. 75, p. 889-895, 2015.

BARBOSA, A.; RODRIGUES, M. Estudo da temperatura de sinterização da  $\gamma$ -alumina utilizada na obtenção da membrana inorgânica MCM-22. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia (SP), 2016.

BARTONICKOVA, E.; PTACEK, P.; OPRAVIL, T.; SOUKAL, F.; MASILKO, J.; NOVOTNY, R.; SVEC, J.; HAVLICA, J. Mullite-based refractories fabricated by foam casting. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14116-14123, 2015.

BOUAZIZI, A.; BREIDA, M.; KARIM, A.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; CALVO, J. I.; AADDANE, A.; KHIAT, K.; YOUNSSI, S. A. Development of a new TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized

phosphate and applied for dye removal. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1479-1487, 2017.

BOUSSOIS, K.; TESSIER-DOYEN, N.; BLANCHART, P. High-toughness silicate ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 1, p. 119-126, 2014.

BOUZERARA, F.; HARABI, A.; ACHOUR, S.; LARBOT, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1663-1671, 2006.

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**, v. 34, n. 13, p. 3181-3194, 2014.

Caulim. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2013. Disponível em: < <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim/view> >.

CHANG, Z.-H.; GUO, F.; CHEN, J.-F.; YU, J.-H.; WANG, G.-Q. Synergistic flame retardant effects of nano-kaolin and nano-HAO on LDPE/EPDM composites. **Polymer degradation and stability**, v. 92, n. 7, p. 1204-1212, 2007.

CHARGUI, F.; HAMIDOUCHE, M.; BELHOUCHE, H.; JORAND, Y.; DOUFNOUNE, R.; FANTOZZI, G. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 57, p. 169-177, 2018.

CHAVES, A.; LIRA, H.; NEVES, G.; SILVA, F.; LIMA, R.; FRANÇA, K. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo (Preparation and characterization of tubular ceramic membranes using mass incorporated with clay, kaolin and quartz). **Cerâmica**, v. 59, p. 192-197, 2013.

CHEN, G.; QI, H.; XING, W.; XU, N. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1-2, p. 38-44, 2008.

CHOUGUI, A.; BELOUATEK, A.; RABILLER-BAUDRY, M. Synthesis and characterization of new ultrafiltration ceramic membranes for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, 2018.

CONCONI, M.; GAUNA, M.; SERRA, M.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E.; RENDTORFF, N. Quantitative firing transformations of a triaxial ceramic by X-ray diffraction methods. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 524-531, 2014.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; DE OSILVA, D.; DE OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

DA SILVA, V. J.; DA SILVA, M. F.; GONÇALVES, W. P.; DE MENEZES, R. R.; ARAÚJO NEVES, G. D.; LUCENA LIRA, H. D.; DE LIMA SANTANA, L. N. Porous

mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15471-15478, 2016.

DAS, R.; ALI, M. E.; HAMID, S. B. A.; RAMAKRISHNA, S.; CHOWDHURY, Z. Z. Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. **Desalination**, v. 336, p. 97-109, 2014.

DE OLIVEIRA HENRIQUES, J. D.; PEDRASSANI, M. W.; KLITZKE, W.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C.; VIEIRA, R. B. Thermal treatment of clay-based ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus*. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 217-224, 2017.

DENG, X.; RAN, S.; HAN, L.; ZHANG, H.; GE, S.; ZHANG, S. Foam-gelcasting preparation of high-strength self-reinforced porous mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 13, p. 4059-4066, 2017.

DILAVER, M.; HOCAOĞLU, S. M.; SOYDEMIR, G.; DURSUN, M.; KESKINLER, B.; KOYUNCU, İ.; AĞTAŞ, M. Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 220-233, 2018.

DONELSON, R.; PAUL, G.; CIACCHI, F.; BADWAL, S. Permeation and strength characteristics of macroporous supports for gas separation produced by co-sintering mixtures of  $\alpha$ -alumina and kaolin. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 126-133, 2014.

DONG, Y.; ZHOU, J.-E.; 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**, v. 172, n. 1, p. 180-186, 2009.

DUTRA, R.; DE ARAÚJO PONTES, L. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico (Obtaining and analysis of porous ceramic with the incorporation of organic products to the ceramic body). **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223-230, 2002.

Estatísticas Nacionais: Produção de Alumina, 2016. Disponível em: <<http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/alumina/>>.

FANG, H.; GAO, J.; WANG, H.; CHEN, C. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination via membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, v. 403, p. 41-46, 2012.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

GEROTTO, M.; CABO, S.; INNOCENTINI, M.; PANDOLFELLI, V. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 200-209, 2000.

GHOUIL, B.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; BRIHI, N. Elaboration and characterization of ceramic membrane supports from raw materials used in microfiltration. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 12, p. 5241-5245, 2016.

GOH, P.; ISMAIL, A. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v. 434, p. 60-80, 2018.

GÓMEZ-MARTÍN, A.; ORIHUELA, M.; BECERRA, J.; MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMÍREZ-RICO, J. Permeability and mechanical integrity of porous biomorphic SiC ceramics for application as hot-gas filters. **Materials & Design**, v. 107, p. 450-460, 2016.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 259-265, 2017.

GONG, L.; WANG, Y.; CHENG, X.; ZHANG, R.; ZHANG, H. Thermal conductivity of highly porous mullite materials. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 67, p. 253-259, 2013.

GÜREL, S. B.; ALTUN, A. Reactive alumina production for the refractory industry. **Powder Technology**, v. 196, n. 2, p. 115-121, 2009.

HAMMEL, E.; IGHODARO, O.-R.; OKOLI, O. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.

HAN, L.; LI, F.; DENG, X.; WANG, J.; ZHANG, H.; ZHANG, S. Foam-gelcasting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical pore structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 7, p. 2717-2725, 2017.

HOMAEIGOHAR, S. S.; BUHR, K.; EBERT, K. Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1-2, p. 68-77, 2010.

HONG, C.; ZHANG, X.; HAN, J.; MENG, S.; DU, S. Synthesis, microstructure and properties of high-strength porous ceramics. In: *Ceramic Materials-Progress in Modern Ceramics*, Harbin (CHINA), 2012.

HOSSEINI, M. R.; AHMADI, A. Biological beneficiation of kaolin: A review on iron removal. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 238-245, 2015.

HOU, Z.; CUI, B.; LIU, L.; LIU, Q. Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17254-17258, 2016.

HUBADILLA, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; HARUN, Z.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; JAMIL, S. M.; MOHTOR, N. H. Superhydrophilic, low cost kaolin-based

hollow fibre membranes for efficient oily-wastewater separation. **Materials Letters**, v. 191, p. 119-122, 2017.

JARADAT, K. A.; DARBARI, Z.; ELBAKHSHWAN, M.; ABDELAZIZ, S. L.; GILL, S. K.; DOORYHEE, E.; ECKER, L. E. Heating-freezing effects on the orientation of kaolin clay particles. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 163-174, 2017.

JEONG, Y.; LEE, S.; HONG, S.; PARK, C. Preparation, characterization and application of low-cost pyrophyllite-alumina composite ceramic membranes for treating low-strength domestic wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 536, p. 108-115, 2017.

KHEMAKHEM, M.; KHEMAKHEM, S.; AYEDI, S.; CRETIN, M.; BEN AMAR, R. Development of an asymmetric ultrafiltration membrane based on phosphates industry sub-products. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10343-10348, 2015.

KLEEBE, H.-J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G. Conversion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> powder mixtures to 3: 2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 14, p. 2521-2533, 2001.

KONDURI, M. K.; FATEHI, P. Dispersion of kaolin particles with carboxymethylated xylan. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 183-191, 2017.

KUMAR, P. H.; SRIVASTAVA, A.; KUMAR, V.; SINGH, V. K. Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of calcined alumina. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 4, p. 371-379, 2014.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92-102, 2015.

KUMAR, R. V.; GOSWAMI, L.; PAKSHIRAJAN, K.; PUGAZHENTHI, G. Dairy wastewater treatment using a novel low cost tubular ceramic membrane and membrane fouling mechanism using pore blocking models. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p. 168-175, 2016.

LEE, S.-J.; DILAVER, M.; PARK, P.-K.; KIM, J.-H. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. **Journal of Membrane Science**, v. 432, p. 97-105, 2013.

LEE, W.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 14, p. 2583-2586, 2001.

LEE, W.; SOUZA, G.; MCCONVILLE, C.; TARVORN PANICH, T.; IQBAL, Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 465-471, 2008.

LI, S.; DU, H.; GUO, A.; XU, H.; YANG, D. Preparation of self-reinforcement of porous mullite ceramics through in situ synthesis of mullite whisker in flyash body. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1027-1032, 2012.

LIU, R.; YUAN, J.; WANG, C.-A. A novel way to fabricate tubular porous mullite membrane supports by TBA-based freezing casting method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15-16, p. 3249-3256, 2013.

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**, v. 273, p. 136-45, 2014.

MA, J.; YE, F.; ZHANG, B.; JIN, Y.; YANG, C.; DING, J.; ZHANG, H.; LIU, Q. Low-temperature synthesis of highly porous whisker-structured mullite ceramic from kaolin. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 13320-13327, 2018.

MAGLIANO, M.; PANDOLFELLI, V. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras-revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants-review). **Cerâmica**, v. 56, p. 368-375, 2010.

MANIVASAKAN, P.; RAJENDRAN, V.; RAUTA, P. R.; SAHU, B. B.; PANDA, B. K. Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite. **Powder Technology**, v. 211, n. 1, p. 77-84, 2011.

MEDEIROS, S. G.; DUTRA, R. P. S.; GRILO, J. P. F.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A.; MACEDO, D. A. Preparação de compósitos alumina-mullita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 266-271, 2016.

METSON, J. Production of alumina. In: *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*: Elsevier, 2011. p. 23-48.

MOHAMMADI, F.; MOHAMMADI, T. Optimal conditions of porous ceramic membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag using Taguchi method. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14369-14379, 2017.

O Maravilhoso Mundo das Membranas. 2016. <Disponível em: <https://delitodeopiniao.blogspot.pt/o-maravilhoso-mundo-das-membranas-2-6824695>>.

OKADA, K.; SHIMIZU, M.; ISOBE, T.; KAMESHIMA, Y.; SAKAI, M.; NAKAJIMA, A.; KURATA, T. Characteristics of microbubbles generated by porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 6, p. 1245-1251, 2010.

OKUDAN, M. D.; AKCIL, A.; TUNCUK, A.; DEVECI, H. Effect of parameters on vanadium recovery from by-products of the Bayer process. **Hydrometallurgy**, v. 152, p. 76-83, 2015.

OUN, A.; TAHRI, N.; MAHOUCHE-CHERGUI, S.; CARBONNIER, B.; MAJUMDAR, S.; SARKAR, S.; SAHOO, G. C.; BEN AMAR, R. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 126-133, 2017.

PARK, N.-K.; CHOI, H.-Y.; KIM, D.-H.; LEE, T. J.; KANG, M.; LEE, W. G.; KIM, H. D.; PARK, J. W. Purification of Al(OH)<sub>3</sub> synthesized by Bayer process for preparation of high purity alumina as sapphire raw material. **Journal of Crystal Growth**, v. 373, p. 88-91, 2013.

Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. 2018. Disponível em: < [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view) >.

QI, H.; NIU, S.; JIANG, X.; XU, N. Enhanced performance of a macroporous ceramic support for nanofiltration by using  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with narrow size distribution. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2463-2471, 2013.

RAKIB, S.; SGHYAR, M.; RAFIQ, M.; LARBOT, A.; COT, L. New porous ceramics for tangential filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1-3, p. 385-390, 2001.

Refino da Alumina. 2016. Disponível em: < <https://www.hydro.com/pt-BR/a-hydro-no-brasil/sobre-o-aluminio/ciclo-de-vida-do-aluminio/refino-da-alumina/> >.

ROMANO, R.; PANDOLFELLI, V. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma (Production and properties of porous ceramics obtained by foam addition technique). **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 213-219, 2006.

ROSA, D.; SALVINI, V.; PANDOLFELLI, V. Processing and evaluation of porous ceramics for micro filtration of emulsions. **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 167-171, 2006.

SAHRAOUI, T.; BELHOUCHE, H.; HERAIZ, M.; BRIHI, N.; GUERMAT, A. The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12185-12193, 2016.

SAID-MANSOUR, M.; KADRI, E.-H.; KENAI, S.; GHRICI, M.; BENNACEUR, R. Influence of calcined kaolin on mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2275-2282, 2011.

SAMAEI, S. M.; GATO-TRINIDAD, S.; ALTAEE, A. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters-A review. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 198-220, 2018.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. D.; DUTRA, A. J. B. Bauxita. In: Rochas e Minerais Naturais - CETEM. Rio de Janeiro (RJ), 2005.

SÁNCHEZ-SOTO, P.; ELICHE-QUESADA, D.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; GARZÓN-GARZÓN, E.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; RINCÓN, J. M. The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite. **Materials Letters**, v. 223, p. 154-158, 2018.

SANTANA, L.; GOMES, J.; NEVES, G.; LIRA, H.; MENEZES, R.; SEGADÃES, A. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 28-33, 2014.

SANTOS, K. C. V.; SANTANA, L. N.; LIRA, H. L.; SILVA, V. J.; GONÇALVES, W. P. Formação de mullita a partir de composições de alumina com diferentes tamanhos de partículas e caulim. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, 2016.

SARI, A. Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings. **Energy and Buildings**, v. 96, p. 193-200, 2015.

SARKAR, S.; BANDYOPADHYAY, S.; LARBOT, A.; CERNEAUX, S. New clay–alumina porous capillary supports for filtration application. **Journal of Membrane Science**, v. 392-393, p. 130-136, 2012.

SEGURA, J. C. F.; CRUZ, V. E. R.; BUENO, J. D. J. P.; ASCENCIO, E. M. L.; GARCÍA, F. L. Characterization and electrochemical treatment of a kaolin. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 264-269, 2017.

SENOUSSI, H.; OSMANI, H.; COURTOIS, C.; BOURAHLI, M. E. H. Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 3, p. 121-126, 2016.

SHAFIQ, N.; NURUDDIN, M. F.; KHAN, S. U.; AYUB, T. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 313-323, 2015.

SHOKRKAR, H.; SALAHI, A.; KASIRI, N.; MOHAMMADI, T. Mullite ceramic membranes for industrial oily wastewater treatment: experimental and neural network modeling. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 3, p. 670-676, 2011.

SHOVAL, S.; BOUDEULLE, M.; PANCZER, G. Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting. **Optical Materials**, v. 34, n. 2, p. 404-409, 2011.

SILVA, D. L. D.; SILVA, A. V. D.; FERREIRA, H. S. Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 294-304, 2016.

SILVA, F.; LIRA, H.; CHAVES, A.; NEVES, G.; FRANÇA, K. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mullita (Preparation and characterization of tubular ceramic membranes of mullite). **Cerâmica**, v. 59, p. 481-486, 2013.

SILVA FILHO, E.; ALVES, M.; DA MOTTA, 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.

SILVA, M. C. D.; LIRA, H. D. L.; LIMA, R. D. C. D. O.; FREITAS, N. L. D. Effect of sintering temperature on membranes manufactured with clays for textile effluent treatment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 7 p., 2015.

SOUZA, A.; TEIXEIRA, S.; SANTOS, G.; LONGO, E. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 147-155, 2013.

SOUZA, M. Y. M.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Cerâmica porosa-Incorporação de chamote em massas contendo ball clay, alumina e talco. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, 2017.

SPARKS, T. Alumina: Filtration in the alumina production process. **Filtration & Separation**, v. 47, n. 3, p. 20-23, 2010.

ŠTENGL, V.; POPELKOVA, D.; GRYGAR, T. M. Composite pigments based on surface coated kaolin and metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 149-158, 2014.

STEVENSON, C. M.; GURNICK, M. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware. **Journal of Archaeological Science**, v. 69, p. 54-63, 2016.

TALOU, M.; CAMERUCCI, M. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 3, p. 1021-1030, 2015.

TIPPAYASAM, C.; KEAWPAPASSON, P.; THAVORNITI, P.; PANYATHANMAPORN, T.; LEONELLI, C.; CHAYSUWAN, D. Effect of Thai Kaolin on properties of agricultural ash blended geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 455-459, 2014.

TOSTI, S.; BRUNI, G.; INCELLI, M.; SANTUCCI, A. Ceramic membranes for processing plasma enhancement gases. **Fusion Engineering and Design**, v. 124, p. 928-933, 2017.

VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D.; COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 106, p. 1-30, 2016.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1-2, p. 154-163, 2011.

VIANI, A.; SOTIRIADIS, K.; LEN, A.; ŠAŠEK, P.; ŠEVČÍK, R. Assessment of firing conditions in old fired-clay bricks: The contribution of X-ray powder diffraction with the

Rietveld method and small angle neutron scattering. **Materials Characterization**, v. 116, p. 33-43, 2016.

WANG, C.; CHEN, H.; ZHU, X.; XIAO, Z.; ZHANG, K.; ZHANG, X. An improved polymeric sponge replication method for biomedical porous titanium scaffolds. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 1192-1199, 2017.

XU, L.; XI, X.; SHUI, A.; ZHU, W. Preparation of mullite whisker skeleton porous ceramic. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11576-11579, 2015a.

XU, L.; XI, X.; ZHU, W.; SHUI, A.; DAI, W. Investigation on the influence factors for preparing mullite-whisker-structured porous ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 739-745, 2015b.

XU, X.; LAO, X.; WU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; LI, K. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 76-86, 2015c.

YAHYA, H.; OTHMAN, M. R.; AHMAD, Z. A. Effect of Mullite Formation on Properties of Aluminosilicate Ceramic Balls. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 922-928, 2016.

YAN, M.; LI, Y.; SUN, Y.; LI, L.; TONG, S.; SUN, J. Controllable preparation and synthetic mechanism of mullite from the bauxite with Fe-rich oxide content. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 245-250, 2017.

ZHANG, C.; ZHANG, Z.; TAN, Y.; ZHONG, M. The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1466-1471, 2017.

ZHOU, W.; YAN, W.; LI, N.; LI, Y.; DAI, Y.; HAN, B.; WEI, Y. Preparation and characterization of mullite foam ceramics with porous struts from white clay and industrial alumina. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 22950-22956, 2018.

ZHU, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; TANG, C. Y.; HUANG, A.; LI, L. A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. **Water Research**, v. 90, p. 277-285, 2016a.

ZHU, Z.; WEI, Z.; SUN, W.; HOU, J.; HE, B.; DONG, Y. Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via in-situ reaction method. **Applied Clay Science**, v. 120, p. 135-141, 2016b.

## APÊNDICE

- **Ensaio de Plasticidade**

### Método: Casagrande

Identificação do Material: CAULIM + ALUMINA sem acréscimo de CMC

Data de Realização do Ensaio: 26/02/2018

Informações Iniciais:

- Quantidade de Massa utilizada inicialmente => 150g;
- Determinação do peso de cada uma das 10 (dez) cápsulas utilizadas no ensaio;
- Cálculo do teor de Umidade (% de água residual):

Fórmula =>  $((P_u - P_s)/(P_s - P_c)) \times 100$ .

**Limite de Liquidez:**

Nº da Cápsula	1	2	3	4	5
Tara da Cápsula (g)	4,6	4,4	4,8	4,8	4,8
Nº de Golpes	10	18	30	42	51
Peso Úmido Bruto (g)	10,0	10,4	10,6	10,0	10,8
Peso Seco Bruto (g)	8,2	8,4	9,0	8,4	9,0
Umidade (%)	50,00	50,00	38,10	44,44	42,86

- Limite de Liquidez => Umidade (Média) = 45,08%

**Limite de Plasticidade:**

Nº da Cápsula	6	7	8	9	10
Tara da Cápsula (g)	4,2	5,0	4,6	4,2	5,0
Peso Úmido Bruto (g)	5,2	6,0	5,6	5,6	6,0
Peso Seco Bruto (g)	5,0	5,8	5,4	5,2	5,6
Umidade (%)	25,00	25,00	25,00	40,00	66,67

➤ Limite de Plasticidade => Umidade (Média) = 36,33%

**Índice de Plasticidade:**

$$IP = LL - LP$$

$$IP = \underline{8,75}$$

OBS.: Concluído o ensaio, foi traçado o gráfico Umidade (% de água residual aferido através da determinação do Limite de Liquidez) versus Nº de Golpes; e identificada a Umidade para 25 Golpes.

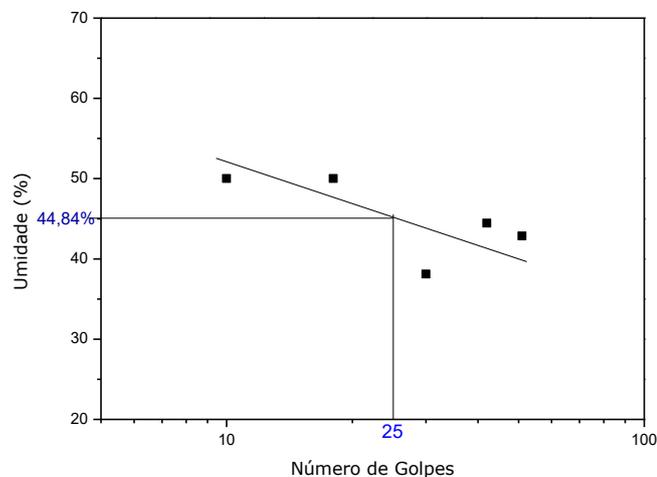


Figura 28 — Gráfico do número de golpes em função da umidade