

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

Mirele Costa da Silva

**MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS DE ALUMINA SINTETIZADA PELO MÉTODO
PECHINI PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO**

Campina Grande - PB

2015

Mirele Costa da Silva

**MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS DE ALUMINA SINTETIZADA PELO MÉTODO
PECHINI PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO**

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

Orientadores: Prof. Hélio de Lucena Lira (Ph.D) e Prof.^a Dr.^a Normanda Lino de Freitas

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586m Silva, Mirele Costa da.
Membranas anisotrópicas de alumina sintetizada pelo método Pechini para aplicações em processos de separação / Mirele Costa da Silva. – Campina Grande, 2015.
197 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Hélio de Lucena Lira (Ph.D), Profª. Drª. Normanda Lino de Freitas".

Referências.

1. Membrana Cerâmica. 2. Anisotrópica. 3. Alumina. 4. Método Pechini. I. Lira, Hélio de Lucena. II. Freitas, Normanda Lino de. III. Título.

CDU 666.3(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011).

Mirele Costa da Silva

**MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS OBTIDAS DE ALUMINA SINTETIZADAS PELO
MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE SEPARAÇÃO**

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

Aprovado em: 28/08/2015



Prof.^a Dr.^a Normanda Lino de Freitas

Orientador

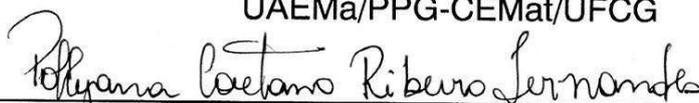
UAEMa/PPG-CEMat/UFCG



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Orientador

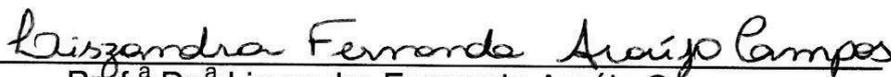
UAEMa/PPG-CEMat/UFCG



Prof.^a Dr.^a Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Examinadora Externa

UFPB



Prof.^a Dr.^a Lizabetha Fernanda Araújo Campos

Examinadora Externa

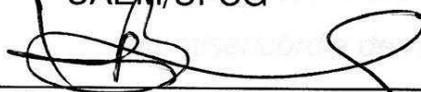
UFPB



Prof. Dr. Fernando Almeida Silva

Examinador Externo

UAEM/UFCG



Prof. Dr. Kepler Borges França

Examinador Externo

UAEQ/UFCG

*Dedico este trabalho a Deus pelo soberano dom da vida, por me amar sem medidas, pela sua misericórdia derramada sobre mim.
E aquele que é a razão do meu viver, meu grande filho (Pietro).*

“Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento”.

Pv. 3:13

AGRADECIMENTOS

Agradeço essa conquista primeiramente a Deus, autor da minha vida, a quem dou honra e glória por todos os meus sonhos realizados.

Ao meu grande filho, Pietro, que mesmo sem entender por tão pouca idade até aqui, é um dos meus maiores incentivos para crescer espiritualmente, profissionalmente e é a minha inspiração de todos os dias.

Aos meus pais, Joás e Eurice, responsáveis pelo início da minha vida acadêmica, quem sempre investiram para me disponibilizar a melhor educação possível.

A minha melhor amiga e irmã, Milena, pelos seus conhecimentos acadêmicos compartilhados, por todo incentivo e carinho cedido com grande intensidade.

Ao meu esposo João Paulo pelo companheirismo, a toda minha família, informalmente e carinhosamente chamada de “Nicos”, por tão grande carinho e orações, fazendo com que os dias mais árduos tornassem mais divertidos e fáceis de serem superados. Obrigada a cada um de vocês. Aos tios presentes, em especial ao tio e prof. Jeconias que desde o meu ensino fundamental se fez tão presente.

Uma longa jornada foi trilhada até o término desse trabalho, para tanto contei rotineiramente com pessoas que me acolheram como filha e isso nenhum reconhecimento feito em palavras pode expressar o tamanho da minha gratidão. Prof. Hélio Lira e prof.^a Normanda Lino, meus orientadores, obrigada por tornarem possível o meu crescimento profissional. Prof. Hélio, homem íntegro, prestativo, acolhedor e de um conhecimento científico indescritível, obrigada por tudo! prof.^a Normanda, bem mais que orientadora, uma amiga para dividir problemas acadêmicos e pessoais, muito obrigada!

Ao prof. Képler Borges, responsável pelo Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES/UFCG), obrigada pelo espaço cedido, pela disponibilidade de equipamentos e sistemas oferecidos, bem como pela participação da banca enriquecendo a qualidade da presente pesquisa como um todo.

A prof.^a Pollyana Ribeiro (UFPB) e ao prof. Fernando Almeida (UFCG) pela presença em todas as bancas correspondentes a diferentes etapas nas quais foram avaliadas a presente pesquisa, enriquecendo-a de contribuições com seus conhecimentos, argumentos e sugestões.

A prof.^a Liszandra Fernanda (UFPB) pela participação na banca, acrescentando informações e conhecimentos para a presente pesquisa.

A prof.^a Ana Cristina responsável pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UFCG) no qual foi realizada parte da pesquisa.

Ao prof. Marcus Vinícius, diretor geral do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO/UFCG), pela liberação dos ensaios de microscopia ótica.

Cada página desse trabalho leva comigo amigos de academia que acompanharam cada degrau desse sonho. Os dias de trabalho nos laboratórios que frequentei durante esses anos foram mais divertidos ao lado de todos vocês.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (LCM/UFCG), em especial ao colega e funcionário Emmanuel, pelo grande empenho nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos funcionários e alunos do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES), em especial aos colegas João, Iago e Aparecida, pelo vínculo de amizade conquistado, pelos bons momentos compartilhados e pela disponibilidade na montagem de sistemas de fluxo sempre que necessário.

À coordenação do PPG-CEMat, na pessoa do coordenador, Prof. Romualdo Menezes e dos secretários André e Márcia pela gentileza com que sempre me atenderam. Bem como a todos os docentes que compõem o programa.

Obrigada a todos que direto ou indiretamente contribuíram para essa realização.

MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS DE ALUMINA SINTETIZADA PELO MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

RESUMO

As membranas cerâmicas anisotrópicas obtidas a partir de pós sintéticos estão ampliando suas aplicações industriais, devido principalmente as vantagens que apresentam em termos de permeabilidade e resistência (química, térmica e mecânica). Este trabalho tem como objetivo obter membranas anisotrópicas com a camada filtrante de alumina sintetizada pelo método Pechini para aplicações em processos de separação. Foram preparadas membranas com geometria na forma de discos e posteriormente membranas tubulares com os melhores parâmetros avaliados na geometria de discos. O suporte foi preparado com uma massa composta por alumina comercial e bentonita, a camada intermediária foi obtida com uma argila caulínica e a camada filtrante com a alumina sintetizada. As massas utilizadas para obtenção das membranas foram caracterizadas por análise química e térmica, difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A alumina foi sintetizada pelo método Pechini nas relações 2:1, 3:1 e 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico, calcinadas em diferentes temperaturas e caracterizadas por análise térmica, DRX, distribuição granulométrica, MEV e análise textural por BET. Cada camada que compôs a membrana foi caracterizada por MEV, microscopia ótica, porosimetria por intrusão ao mercúrio e análises de fluxo com água dessalinizada. A camada intermediária e a filtrante foram obtidas através da deposição de dispersões por *dip-coating*. Os resultados apresentaram membranas confeccionadas com sucesso, atingindo permeabilidade de 317,53 L/h.m²Bar. As membranas foram eficientes para aplicação no tratamento de água oleosa, reduzindo a concentração de 70 mg/L de óleo em água em 100%; para aplicação na separação de *índigo blue* a membrana atingiu 100% de rejeição das partículas sólidas de uma solução com concentração de 0,25 g/L de *índigo blue* em água; no tratamento de águas utilizando o efluente bruto de um rio a membrana reduziu entre outros a cor, turbidez, íons, amônia, sílica e ferro e para aplicação na separação da proteína caseína atingiu 97,4% de rejeição em uma solução com concentração de 3,08 mg/L da caseína em água.

Palavras-chave: Membrana cerâmica. Anisotrópica. Alumina. Método Pechini.

ANISOTROPIC MEMBRANES OF ALUMINA SYNTHESIZED BY PECHINI METHOD FOR APPLICATIONS IN SEPARATION PROCESSES

ABSTRACT

The anisotropic ceramic membranes obtained from synthetic powders are expanding their industrial applications, mainly because the advantages that present in terms of permeability and resistance (chemical, thermal and mechanical). The aim of this work is to obtain anisotropic membranes with the filtering layer of alumina synthesized by Pechini method for applications in separation processes. Membranes were prepared in the form of discs and later with tubular geometry with the best parameters evaluated on disk geometry. The support has been prepared with a ceramic mass consisted by a commercial alumina and bentonite. The intermediate layer was obtained with kaolinite clay and the filtering layer with synthesized alumina. The ceramic masses used for obtaining the membranes were characterized by chemical and thermal analysis, X-ray diffraction, particle size distribution and scanning electron microscopy (SEM). Alumina was synthesized by Pechini method in ratios of 2:1, 3:1 and 4:1 of citric acid:metallic cation. It were calcined at different temperatures and characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, particle size distribution, and textural analysis by BET. Each layer that composed the membrane was characterized by SEM and optical microscopy, by intrusion mercury porosimetry and flow analysis with desalinated water. The intermediate and filter layer were obtained through the deposition of dispersions by dip-coating. The results showed membranes made with success, free from defects, with permeability of 317.53 L/h m²Bar. The membranes were efficient for the application in the treatment of oily water, reducing the concentration of 70 mg/L of oil in water at 100%; for application in separation of indigo blue the membrane reached 100% of rejection of solid particles of a solution with concentration of 0.25 g/L of indigo blue; water treatment using the raw sewage of a river the membrane reduced color, turbidity, ions present, ammonia, silica and iron and for application in separation of casein has been reached 97.4% of rejection in a solution with concentration 3.08 mg/mL.

.

Key-words: Ceramic membrane. Anisotropic. Alumina. Pechini method.

PUBLICAÇÕES

SILVA, M. C.; FREITAS, N. L.; LIRA, D. S.; LIRA, H. L. Membranas cerâmicas assimétricas tubulares: influência do tempo de deposição da camada filtrante na morfologia das membranas. **Revista Matéria**, v. 20, p. 335-343, 2015.

SILVA, M. C.; LIMA, R. C. O.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L. Effect of Sintering Temperature on Membranes Manufactured with Clays for Textile Effluent Treatment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 1, p. 1-7, 2015.

SILVA, M. C.; SILVA, F. N.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L. Ceramic Membrane Made of Alumina Synthesized by Pechini Method for Application in Microfiltration Processes. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 79-83, 2015.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Confecção de membranas cerâmicas assimétricas em diferentes geometrias: avaliação da morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. 2015. (Aceito para publicação).

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Influence of The Citric Acid and Metal Cation Ratio on the Structural and Morphological Characteristics of Aluminum Oxide Synthesized by Pechini Method. **Materials Science Forum**, v. 798-700, p. 33-135, 2014.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Effect of calcination temperature in the aluminum oxide synthesized by Pechini method in the citric acid: metal cation ratio of 2:1. **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 139-144, 2014.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Membrana cerâmica assimétrica à base de argila para aplicação em processos de microfiltração: influência do tempo de deposição. **Cerâmica**, v. 60, p. 436-442, 2014.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; RIBEIRO, P. C. F.; FREITAS, N. L. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de

aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v. 19, p. 171-182, 2014.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; RIBEIRO, P.; FREITAS, N. L. Síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico: efeito da temperatura de calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 130-136, 2014.

SILVA, M. C.; SILVA, F. N.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L. Utilização de Matéria-prima Natural de Baixo Custo na Obtenção de Membrana Cerâmica Assimétrica Tubular para Aplicação em Processos de Microfiltração. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 1-7, 2014.

SILVA, M. C.; SILVA, F. N. SILVA, LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. **Membrana cerâmica fabricada com alumina sintetizada pelo método Pechini para aplicação em processos de microfiltração**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (58^o CBC). Bento Gonçalves-SC 2014.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. **Avaliação da relação ácido cítrico:cátion metálico nas características estruturais e morfológicas do óxido de alumínio sintetizado pelo método Pechini**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (57^o CBC). Natal-RN 2013.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. **Estudo do efeito da temperatura de calcinação no óxido de alumínio sintetizado pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (57^o CBC). Natal-RN 2013.

SILVA, M. C.; MELO, T. J. A.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. **Evaluation of Pechini method: influence of citric acid and metallic cation proportion in the characteristics of calcined alumina at 1200°C**. In: International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (20st ISMANAM) Torino 2013.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Classificação das membranas sintéticas..... | 27 |
| Figura 2 - Classificação das membranas sintéticas de acordo com a morfologia..... | 30 |
| Figura 3 - Representação esquemática das membranas: porosas, não porosas, isotrópicas e anisotrópicas..... | 31 |
| Figura 4 - Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares, (g) representa a rugosidade da superfície..... | 32 |
| Figura 5 - Diferentes geometrias em que as membranas podem ser confeccionadas..... | 35 |
| Figura 6 - Efluentes contaminados oriundos de diversos setores industriais..... | 46 |
| Figura 7 - Estrutura hexagonal do cristal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: as esferas maiores representam átomos de 'Al' e as esferas de dimensões menores os átomos de 'O'..... | 52 |
| Figura 8 - Sequência da síntese de materiais utilizando o método Pechini..... | 56 |
| Figura 9 - Fluxograma descritivo do desenvolvimento da pesquisa (AQ- análise química, Tg- termogravimetria, DRX- difração de raios X, DG- granulometria, MEV- microscopia eletrônica de varredura, BET- análise textural, Po- porosimetria..... | 60 |
| Figura 10 - Patamares de queima dos suportes: taxa de aquecimento, faixa de temperatura e tempo de permanência..... | 65 |
| Figura 11 - Fluxograma da obtenção da alumina pelo método Pechini..... | 67 |
| Figura 12 - Curvas de aquecimento para a etapa de calcinação das aluminas sintetizadas..... | 69 |
| Figura 13 - Extrusora modificada para confecção dos suportes tubulares..... | 72 |
| Figura 14 - Esquema referente à deposição da dispersão 'a' na região interna do suporte tubular para obtenção da camada intermediária..... | 73 |
| Figura 15 - Esquema para o escoamento do fluxo para as amostras confeccionadas na geometria de discos planos e na geometria de tubos..... | 79 |
| Figura 16 - Esquema do sistema de fluxo utilizado para as membranas confeccionadas na geometria de discos planos..... | 80 |

| | |
|--|-----|
| Figura 17 – Esquema do sistema de fluxo utilizado para as membranas confeccionadas na geometria de tubos..... | 80 |
| Figura 18 - Análise termogravimétrica da massa cerâmica utilizada para fabricação dos suportes..... | 85 |
| Figura 19 – Curva de difração de raios X da massa cerâmica para obtenção dos suportes..... | 86 |
| Figura 20 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica utilizada para obtenção dos suportes..... | 87 |
| Figura 21 - Micrografias da massa cerâmica para obtenção dos suportes..... | 88 |
| Figura 22 - Micrografias do suporte cerâmico para as áreas de superfície (a), espessura (b) e de fratura (c)..... | 90 |
| Figura 23 - Variação do diâmetro dos poros do suporte..... | 92 |
| Figura 24 - Fluxo permeado pelo suporte confeccionado na geometria de disco plano, utilizando água dessalinizada, a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 93 |
| Figura 25 - Curva termogravimétrica da massa cerâmica para obtenção da camada intermediária da membrana..... | 95 |
| Figura 26 – Curva de difração de raios X da massa para obtenção da camada intermediária..... | 96 |
| Figura 27 - Distribuição granulométrica da massa utilizada para obter a camada intermediária..... | 97 |
| Figura 28 - Micrografias da massa cerâmica para obtenção da camada intermediária..... | 98 |
| Figura 29 - Comportamento reológico da dispersão ‘a’..... | 99 |
| Figura 30 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio da camada intermediária queimada a 1200 e 1300°C..... | 100 |
| Figura 31 - Micrografias da interface: camada intermediária (1) e suporte (2) nos tempos de 10, 20 e 30 s de deposição da dispersão ‘a’ sobre o suporte..... | 102 |
| Figura 32 - Espessura da camada intermediária em função do tempo de deposição da dispersão ‘a’ sobre o suporte..... | 103 |
| Figura 33 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da camada intermediária depositada sobre o suporte nos tempos de 10, 20 e 30 s..... | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figura 34 - Micrografias da interface entre a camada intermediária (1) e o suporte (2)..... | 106 |
| Figura 35 - Curvas das análises de fluxo com água dessalinizada para o suporte e para o conjunto (suporte com camada intermediária), na geometria de disco plano, realizadas a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 107 |
| Figura 36 - Curva termogravimétrica do material pirolisado (antes da etapa de calcinação) na síntese da alumina pelo método Pechini..... | 109 |
| Figura 37 – Curva de difração de raios X da alumina sintetizada pelo método Pechini..... | 110 |
| Figura 38 - Isotermas de adsorção/desorção de N ₂ para a alumina sintetizada.. | 113 |
| Figura 39 - Micrografias da alumina sintetizada pelo método Pechini..... | 114 |
| Figura 40 - Distribuição granulométrica dos aglomerados da alumina sintetizada pelo método Pechini para obtenção da camada filtrante da membrana..... | 116 |
| Figura 41 - Curvas de distribuição granulométrica da alumina sintetizada e desaglomerada em ultrassom nos tempos de (a) 10, (b) 15 e (c) 30 min..... | 118 |
| Figura 42 - Distribuição granulométrica da alumina sintetizada e moída em moinho (periquito) nos tempos de (a) 45, (b) 90 e (c) 135 min..... | 119 |
| Figura 43 - Isotermas de adsorção/desorção de N ₂ da camada filtrante..... | 121 |
| Figura 44 - Interface entre o suporte (1), camada intermediária (2) e camada filtrante (3) obtida com a resina polimérica resultante da síntese da alumina..... | 123 |
| Figura 45 - Micrografias isoladas do suporte (1), da camada intermediária (2) e da camada filtrante obtida da resina polimérica (3)..... | 123 |
| Figura 46 - Micrografias em diferentes aumentos da superfície da membrana... | 123 |
| Figura 47 - Interface entre o suporte (1), camada intermediária (2) e camada filtrante (3) obtida com o pó resultante da etapa de pirólise da síntese da alumina..... | 124 |
| Figura 48 - Micrografias isoladas do suporte (1), da camada intermediária (2) e da camada filtrante obtida com o pó pirolisado (3)..... | 124 |
| Figura 49 - Superfície da membrana com a camada filtrante obtida do pó pirolisado..... | 124 |
| Figura 50 - Micrografias da membrana com a camada filtrante depositada no tempo de 5 s. Camada filtrante (1), camada intermediária (2) e suporte (3)..... | 126 |
| Figura 51 - Micrografias da superfície da membrana obtida com a deposição | |

| | |
|---|-----|
| da camada filtrante no tempo de 5 s..... | 126 |
| Figura 52 - Micrografias da interface da membrana com a camada filtrante obtida no tempo de 10 s de deposição, ilustrando a camada filtrante (1), a camada intermediária (2) e o suporte (3)..... | 127 |
| Figura 53 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da membrana com a camada filtrante depositada no tempo de 10 s sobre a camada intermediária..... | 127 |
| Figura 54 - Micrografias da interface da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 20 s, ilustrando a camada filtrante (1), a camada intermediária (2) e o suporte (3)..... | 128 |
| Figura 55 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 20 s sobre a camada intermediária..... | 128 |
| Figura 56 - Micrografias da interface da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 30 s, ilustrando a camada filtrante (1), a camada intermediária (2) e o suporte (3)..... | 129 |
| Figura 57 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da membrana com a deposição da camada filtrante no tempo de 30 s sobre a camada intermediária..... | 129 |
| Figura 58 - Espessura da camada filtrante da membrana em função do tempo de deposição da dispersão 'b' sobre a camada intermediária..... | 131 |
| Figura 59 - Análise de fluxo utilizando água dessalinizada, a temperatura de 25°C e pressão de 2kgf/cm ² , para o suporte, para o suporte com a camada intermediária e para a membrana, na geometria de disco plano..... | 133 |
| Figura 60 - Micrografias da seção interna e transversal, para diferentes aumentos, do suporte tubular..... | 134 |
| Figura 61 - Imagens referentes ao corte transversal do suporte tubular obtido por microscopia ótica..... | 135 |
| Figura 62 - Distribuição do diâmetro dos poros do suporte confeccionado na geometria tubular..... | 136 |
| Figura 63 - Fluxo permeado pelo suporte tubular utilizando água dessalinizada, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 137 |
| Figura 64 - Micrografias da interface entre o suporte e a camada intermediária | |

| | |
|---|-----|
| (a) e (b) com diferentes aumentos para a camada intermediária (c) e (d)..... | 138 |
| Figura 65 - Imagens obtidas por microscopia ótica, para diferentes aumentos, da camada intermediária depositada sobre o suporte tubular..... | 139 |
| Figura 66 - Fluxo permeado pelo suporte tubular e pelo suporte tubular com a camada intermediária..... | 140 |
| Figura 67 - Micrografias obtidas para diferentes áreas da membrana. Interface (a) e (b), área superficial (c) e secção transversal da camada filtrante (d)..... | 141 |
| Figura 68 - Corte transversal da membrana anisotrópica tubular, com medidas da espessura total (a) e da espessura da camada filtrante (b)..... | 142 |
| Figura 69 - Fluxo com água dessalinizada para o suporte, para o suporte tubular com a camada intermediária e para a membrana tubular, realizado a 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 143 |
| Figura 70 - Fluxo permeado pela membrana em função da pressão aplicada para cálculo da permeabilidade..... | 144 |
| Figura 71 - Fluxo permeado pela membrana na separação óleo-água em emulsão, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 145 |
| Figura 72 - Concentração de óleo presente no concentrado e no permeado pela membrana..... | 146 |
| Figura 73 - Imagem da emulsão óleo-água: alimentação (a) e permeado pela membrana (b)..... | 147 |
| Figura 74 - Fluxo permeado pela membrana utilizando o <i>índigo blue</i> , a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 148 |
| Figura 75 - Resultado para turbidez e cor da solução utilizada na alimentação e após ser permeada pela membrana..... | 149 |
| Figura 76 - Imagens capturadas do efluente sintético (a) e do mesmo efluente após ser permeado pela membrana (b)..... | 150 |
| Figura 77 - Fluxo resultante do tratamento de água proveniente do rio Gramame, realizado a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 151 |
| Figura 78 - Imagens do efluente do rio Gramame (a) e do permeado pela membrana (b)..... | 153 |
| Figura 79 - Fluxo permeado resultante da separação da caseína, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm ² | 154 |
| Figura 80 - Concentração de caseína presente na alimentação e no permeado pela membrana..... | 155 |

| | |
|---|-----|
| Figura 81 - Esquema para separação da caseína contida no leite com a utilização da tecnologia de membranas..... | 156 |
| Figura 82 – Imagens da solução de caseína utilizada na alimentação (a) e da solução permeada pela membrana..... | 157 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Principais estudos que contribuíram para o desenvolvimento da ciência e tecnologia de membranas ao longo dos anos..... | 25 |
| Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese da alumina..... | 62 |
| Tabela 3 - Composição da massa utilizada para confecção dos suportes..... | 84 |
| Tabela 4 - Composição química da argila utilizada para obtenção da camada intermediária..... | 94 |
| Tabela 5 - Características estruturais obtidas a partir dos dados de difração de raios X da alumina sintetizada pelo método Pechini..... | 111 |
| Tabela 6 - Análise textural da alumina sintetizada pelo método Pechini..... | 113 |
| Tabela 7 - Análise textural da camada filtrante da membrana..... | 122 |
| Tabela 8 - Análises realizadas para o efluente bruto do rio Gramame, para o efluente depois de permeado pela membrana e dos valores máximos permissíveis ou recomendáveis pela Legislação Brasileira..... | 152 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- COT - Carbono Orgânico Total
- DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- DRX - Difração de raios X
- IgE – Uma classe de Anticorpos responsáveis por reações alérgicas
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- LabSMaC – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
- LABCEM - Laboratório de Membrana Cerâmica
- LABDES - Laboratório de Referência em Dessalinização
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MO – Microscopia Ótica
- TOG – Teor de óleos e graxas
- UEPB – Universidade Estadual da Paraíba
- UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
- UFPB – Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 21 |
| 2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA..... | 24 |
| 2.1 Membranas..... | 24 |
| 2.2 Membranas inorgânicas..... | 28 |
| 2.3 Dimensão dos poros e porosidade das membranas | 32 |
| 2.4 Geometria das membranas..... | 35 |
| 2.5 Membrana cerâmica anisotrópica..... | 37 |
| 2.5.1 Suporte..... | 39 |
| 2.5.2 Camada intermediária..... | 40 |
| 2.6 Membranas de alumina..... | 41 |
| 2.7 Aplicações das membranas..... | 42 |
| 2.7.1 Membranas para o tratamento de efluentes..... | 45 |
| 2.7.2 Membranas para tratamento de efluentes da indústria petrolífera..... | 47 |
| 2.7.3 Membranas para tratamento de efluentes da indústria têxtil..... | 48 |
| 2.7.4 Membranas para separação de proteína do leite..... | 49 |
| 2.7.5 Membranas para tratamento de água..... | 51 |
| 2.8 Alumina..... | 52 |
| 2.9 Métodos utilizados para obtenção de alumina..... | 54 |
| 2.10 Método Pechini..... | 55 |
| 2.10.1 Variações do método Pechini..... | 57 |
| 2.11 Aplicações do método Pechini..... | 58 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 60 |
| 3.1 Materiais..... | 61 |
| 3.1.1 Etapa I - Preparação dos suportes na geometria de disco..... | 61 |
| 3.1.2 Etapa II - Obtenção da camada intermediária..... | 61 |
| 3.1.3 Etapa III - Obtenção da camada filtrante..... | 62 |
| 3.1.4 Etapa IV - Obtenção da membrana tubular e aplicações | 62 |
| 3.2 Metodologia..... | 64 |
| 3.2.1 Etapa I - Preparação dos suportes na geometria de disco..... | 64 |
| 3.2.2 Etapa II - Obtenção da camada intermediária..... | 66 |
| 3.2.3 Etapa III - Obtenção da camada filtrante..... | 67 |
| 3.2.4 Etapa IV - Reprodução da membrana na geometria de tubos e | |

| | |
|--|-----|
| aplicações | 71 |
| 3.3 Caracterizações..... | 75 |
| 3.3.1 Análise química por fluorescência de raios X | 75 |
| 3.3.2 Análise térmica..... | 75 |
| 3.3.3 Difração de raios X..... | 75 |
| 3.3.4 Distribuição granulométrica..... | 76 |
| 3.3.5 Análise textural por adsorção-dessorção de N ₂ – BET..... | 76 |
| 3.3.6 Análise dimensional..... | 77 |
| 3.3.7 Microscopia ótica..... | 77 |
| 3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura..... | 77 |
| 3.3.9 Análise de viscosidade | 78 |
| 3.3.10 Porosimetria por intrusão ao mercúrio..... | 78 |
| 3.3.11 Fluxo com água dessalinizada..... | 79 |
| 3.3.12 Permeabilidade..... | 81 |
| 3.3.13 Fluxo com efluentes..... | 82 |
| 3.3.14 Teor de óleos e graxas – TOG..... | 82 |
| 3.3.15 Cor e turbidez..... | 82 |
| 3.3.16 Caracterização físico-química do efluente do rio Gramame..... | 83 |
| 3.3.17 Quantificação de proteína | 83 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 84 |
| 4.1 Etapa I - Preparação dos suportes na geometria de disco..... | 84 |
| 4.2 Etapa II - Obtenção da camada intermediária..... | 94 |
| 4.3. Etapa III - Obtenção da camada filtrante..... | 108 |
| 4.4 Etapa IV - Obtenção da membrana tubular e aplicações | 134 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 159 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 160 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 161 |
| APÊNDICE..... | 179 |
| ANEXO..... | 194 |

1. INTRODUÇÃO

A versatilidade em termos de estruturas e funções das membranas toma uma definição complexa e imprecisa. No sentido mais geral, membrana separa duas regiões diferentes que controla a troca de matéria e de energia entre elas. A membrana pode ser uma barreira seletiva ou de contato. No primeiro caso, ela controla a troca entre as duas regiões adjacentes a ela de um modo muito específico, no segundo caso, a sua função é principalmente para contatar as duas regiões entre as quais o transporte ocorre (STRATHMANN *et al.*, 2006).

Nos últimos anos os usos de membranas têm mostrado as suas potencialidades para a racionalização dos sistemas de produção devido as suas características de simplicidade intrínsecas, eficiência, flexibilidade operacional, seletividade relativamente elevada e permeabilidade para o transporte de componentes específicos.

Requisitos de baixa energia, boa estabilidade sob amplas condições de funcionamento, compatibilidade ambiental, fácil controle e *scale-up* foram confirmados em uma grande variedade de aplicações e de operações, como separação molecular, fracionamento, concentrações, purificações, clareamentos, emulsificações, cristalização, etc., em ambas as fases líquida e gasosa e em diversos parâmetros tais como pH, temperatura, pressão, etc. (STRATHMANN *et al.*, 2006).

Grande parte dos estudos de membranas explora o uso de materiais inorgânicos para atuarem em ambientes onde as membranas confeccionadas com materiais orgânicos teriam restrições. Membranas inorgânicas apresentam melhor resistência ao calor e a produtos químicos, elevada estabilidade mecânica, Lin e Seshadri (2011), estabilidade corrosiva, Jedidi *et al.* (2011) e vida útil longa, Khemakhem *et al.* (2011) quando comparadas às membranas orgânicas.

Parte das membranas inorgânicas é tipicamente preparada em uma estrutura anisotrópica, consistindo de uma camada fina de separação, com poros pequenos, depositada sobre um suporte de poros maiores (LIN e SESHADRI, 2011). Estas membranas são valorizadas, pois têm fluxo maior quando comparado ao fluxo das membranas isotrópicas.

Conforme citações de Li *et al.* (2012), o desempenho na separação de uma membrana é determinado principalmente por propriedades físicas/químicas do material que as constitui, bem como da sua microestrutura que envolve porosidade, tamanho médio dos poros e distribuição de tamanho de poros. Membranas cerâmicas feitas de óxidos metálicos, tipicamente de alumina, titânia, zirconia, etc., são distinguidas das outras por suas estabilidades químicas, térmicas e resistência mecânica. Essas características são frequentemente requeridas em setores que incluem indústrias químicas, de produção, petroquímica, produção farmacêutica, processamento de alimentos, biomédicos, etc. Dentre os óxidos citados, o óxido de alumínio (Al_2O_3), referido comumente como alumina, tem despertado o interesse de pesquisadores em tecnologia de membranas. Trabalhos reportados na literatura (Lee e Mattia 2013, Zawrah *et al.* (2014), Barma e Mandal 2014) demonstram que o uso desse material como matéria-prima para fabricação de membranas apresenta resultados significativos para as diferentes aplicações a que se destinam.

A variabilidade de propriedades encontradas pela membrana obtida de alumina dar-se entre outros fatores em função do tipo de preparação do óxido (industrial ou sintetizado), do método de síntese, da temperatura de sintetização e/ou calcinação, ou ainda da composição química do precursor da síntese.

Uma das características mais importantes para preparação de membranas cerâmicas é a estrutura e morfologia das partículas que constituem a massa cerâmica utilizada como matéria-prima. As diversas técnicas existentes para síntese de partículas conduzem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades. Alguns parâmetros são importantes de serem investigados na escolha do método de síntese para que direcionem a um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração (CARREÑO *et al.*, 2002). Assim, muitas técnicas visando à síntese de materiais para posterior obtenção de membranas cerâmicas vêm sendo estudadas a fim de atingir melhores propriedades estruturais e morfológicas que se enquadrem na aplicação a que se destina o produto final, a membrana.

A alumina é produzida industrialmente pelo processo Bayer, entretanto, por métodos de síntese química em laboratório é possível obtê-la com maior homogeneidade no que se refere à morfologia bem como a distribuição de tamanho de partículas e maior grau de pureza. Dentre as sínteses químicas, o método

Pechini vem conquistando a comunidade científica por ser de fácil execução e as características do óxido obtido são satisfatórias na área de nanotecnologia.

Diante do contexto, a presente pesquisa objetiva a elaboração de membranas anisotrópicas com alumina sintetizada pelo método Pechini. Para tanto serão confeccionados suportes em discos planos recobertos por uma camada intermediária em diferentes tempos. A camada filtrante da membrana será obtida com alumina sintetizada pelo método Pechini em diferentes relações de ácido cítrico:cátion metálico, calcinada em diferentes temperaturas, depositada sobre a camada intermediária em diferentes tempos. As membranas serão reproduzidas em geometria tubular a partir dos melhores parâmetros avaliados na produção das membranas em discos planos e aplicadas na separação de diferentes espécies.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Membranas

Membranas são estruturas delgadas que permitem a separação de fases de uma substância através do transporte de determinadas espécies químicas Lima *et al.* (2011), podendo ser definidas simplesmente como uma barreira seletiva entre duas fases (ZAWRAH *et al.*, 2014). São meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares (MEDEIROS *et al.*, 2013).

As membranas desempenham um papel importante para a tecnologia de separação porque são processos rentáveis quando otimizado, não requerem o uso de quaisquer produtos químicos, operam à temperatura ambiente, são relativamente simples, fácil de utilizar, podendo ser aplicadas na separação de ambas as misturas de líquidos e gases, Zawrah *et al.* (2014), além de que a maioria das separações ocorrem sem a mudança de fase dos componentes, sendo, assim, processos energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos convencionais. Adicionalmente, o fato de ser uma tecnologia limpa, a possibilidade de combinação com outros processos, os equipamentos compactos e a facilidade de aumento na escala de produção torna a tecnologia mais atrativa na competição com as técnicas clássicas de separação (MEDEIROS *et al.*, 2013).

O processo de separação por membranas baseia-se na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes através da membrana. As moléculas de tamanho inferior ao do poro da membrana passam através dela, enquanto que as de tamanho superior ficam retidas pelo efeito peneira ou por forças repulsivas da superfície da membrana. A alimentação separa-se, portanto, em duas correntes: o fluido que atravessa a membrana, chamado de filtrado ou permeado e o que permanece ao lado da alimentação contendo solutos ou sólidos suspensos que foram rechaçados pela membrana, chamado de concentrado ou retentado (LIRA *et al.*, 2009).

A possibilidade de desenvolver membranas nanoestruturadas com novas configurações específicas e morfológicas oferece uma poderosa ferramenta para a preparação de membrana com seletividade controlada e permeabilidade mais elevada do que as membranas existentes (STRATHMANN *et al.*, 2006).

As membranas, em geral, apresentaram ao longo dos anos um rápido desenvolvimento, demonstrando-se como uma tecnologia viável para aplicações laboratoriais e industriais.

A Tabela 1 apresenta os principais estudos que contribuíram para o desenvolvimento das membranas ao longo dos anos.

Tabela 1 - Principais estudos que contribuíram para o desenvolvimento da ciência e tecnologia de membranas ao longo dos anos.

| Ano | Pesquisador | Contribuição |
|------------|--------------------|--|
| 1748 | Nollet | Utilizou o termo “osmose” para descrever o transporte de H ₂ O/OH |
| 1803/1816 | Reuss/Porret | Observação sobre “eletro-osmose” |
| 1823 | Dutrochet | Explicação sobre “osmose” e “diálise” |
| 1840 | Mitchell | Permeação de H ₂ e CO ₂ |
| 1855 | Fick | Estabelece a relação de difusão |
| 1866 | Graham | Observa o mecanismo de solução-difusão (O ₂ ,N ₂) |
| 1877 | Traube e Rfeffer | Estudos quantitativos sobre osmose |
| 1887 | Van't Hoff | Comportamento de solução diluída/pressão osmótica |
| 1889 | Nernst-Planck | Relações de transporte de eletrólitos |
| 1906 | Beckhold | Técnica de preparação de membrana microporosa de nitrocelulose |
| 1930 | “Sartorius” | Utiliza comercialmente membranas microporosas |
| 1944 | Kolff | Desenvolve o primeiro “hemodializador” |
| 1960 | Loeb/Sourirajan | Desenvolve a base para a tecnologia e ciência de membranas modernas |

Fonte: Adaptado de Mulder (1996).

Com o passar das décadas o uso contínuo da tecnologia de membranas tem sido utilizada para separar ou remover sólidos extremamente pequenos dentro de uma solução. Em 1996 Burggraaf e Cot publicaram suas pesquisas sobre as aplicações das membranas inorgânicas voltadas para aplicações em separação de líquido ou exclusivamente para separação de gás. Na mesma pesquisa os autores citaram que as membranas inorgânicas apresentariam um crescimento futuro, se o seu uso pudesse ser feito com as seguintes características: apresentassem estabilidade térmica e química relativamente elevada e biocompatibilidade em materiais específicos, boa resistência à erosão e não compactabilidade sob alta pressão (BURGGRAAF e COT, 1996).

Recentemente as pesquisas reportadas na literatura por (Silva *et al.*, 2014a; Silva *et al.*, 2015a; Madaeni *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2013; Judd *et al.*, 2014) mostram que as membranas cerâmicas produzidas atingiram os mais variados campos de aplicações com excelentes resultados a que se destinam devido às características e propriedades apresentadas pelas mesmas.

As membranas podem ser enquadradas em diferentes processos de acordo com o tamanho dos poros apresentados pelas mesmas. Dentre os processos mais comuns estão a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Esse tipo de processo utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 1,0 e 10 μm . As membranas de ultrafiltração apresentam poros na faixa entre 0,1 e 1,0 μm , sendo, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Na nanofiltração os poros variam entre 0,01 e 0,1 μm . E a osmose inversa atinge diâmetro de poros na faixa entre 0,001 e 0,01 μm (DAIRY 2010).

As membranas podem ser divididas em distintas classes conforme algumas características apresentadas. A classificação mais simples é de acordo com a natureza da membrana e sob esse aspecto elas podem ser do tipo natural ou sintética.

Membrana natural, ou biológica, é uma membrana que é parte do organismo vivo e segundo Strathmann *et al.* (2006), atua como uma barreira seletiva para separação, revestindo dentro ou em volta de uma célula. Para Habert *et al.* (2006) a membrana sintética, ou artificial, é uma membrana que é feita pelo homem, geralmente destinada a fins de separação em laboratório ou na indústria.

Membranas biológicas realizam tarefas de transporte muito complexas e específicas em organismos vivos com rapidez, eficiência e com gasto energético mínimo, frequentemente utilizando o transporte ativo. Já as membranas sintéticas são mais simples na sua estrutura. Elas têm apenas propriedades de transporte passivo e são geralmente menos seletivas. Contudo, elas têm estabilidade química e mecânica mais elevada (STRATHMANN *et al.*, 2006).

As membranas sintéticas são classificadas em orgânicas, onde estão enquadradas as membranas poliméricas (MEDEIROS *et al.*, 2013) ou inorgânicas, os materiais cerâmicos (SILVA *et al.*, 2015a); de vidros (LAI *et al.*, 2015); grafites (AYADI *et al.*, 2013) ou de materiais metálicos (KARAN *et al.*, 2013) como descrito na Figura 1.



Figura 1 - Classificação das membranas sintéticas.

2.2. Membranas inorgânicas

Membranas inorgânicas (cerâmicas) possuem características superiores em comparação com as membranas orgânicas (poliméricas), tais como a sua excelente estabilidade térmica, (ALMANDOZ *et al.*, 2015), estabilidade física, química e biológica, o que as fazem suportar condições mais severas de operação, (SALEHI *et al.*, 2014), elevadas propriedades mecânicas dando-lhes maior resistência a maiores pressões (ZAWHAH *et al.*, 2014).

Membranas cerâmicas podem ser facilmente limpas por processos químicos agressivos, utilizando-se calor e vapor, o que permite a limpeza em serviço sob condições de fluxo pulsado reverso. A permeabilidade e a seletividade de membranas cerâmicas podem ser escolhidas em uma larga faixa pelo controle do processamento cerâmico (FORTULAN *et al.*, 2006).

Além disso, os materiais cerâmicos são resistentes a muitos agentes de limpeza, tais como o ácido, cloro e solventes. Os materiais cerâmicos podem também ser esterilizados em maior temperatura e exibem um tempo relativamente longo de vida quando em comparação com os materiais poliméricos (GOEI e LIM, 2014).

Outro aspecto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia e ocupação de pouco espaço físico (BHAVE 1991 e BODDEKER 1995 *apud* SILVA e LIRA 2006).

Zawrah *et al.* (2014) afirmam que as membranas cerâmicas porosas de várias composições estão sendo cada vez mais utilizadas em muitas aplicações industriais e que nos últimos anos, vem ganhando espaço na substituição das membranas convencionais poliméricas e Almandoz *et al.* (2015) confirmam que o interesse em separação pela utilização de membranas inorgânicas aumentou rapidamente durante as duas últimas décadas devido à sua potencial aplicação em uma ampla gama de atividades industriais.

Devido à estrutura cristalina compacta das membranas inorgânicas, elas são inerentemente estáveis em temperaturas elevadas, que as membranas orgânicas (FREITAS *et al.*, 2004). Isto é particularmente válido para as membranas cerâmicas. Quando as membranas inorgânicas são usadas a altas temperaturas, podem ocorrer

mudanças de fase ou de estruturas. As mudanças estruturais também podem ser induzidas pelos repetidos ciclos de sorção e desorção da substância que permeia podendo levar à diminuição do fluxo da membrana (RANGEL, 1997).

Apesar das vantagens das membranas cerâmicas algumas desvantagens têm de serem observadas. Embora conhecidas pela sua estabilidade térmica e química que as tornam atrativas para separações à temperatura elevada e em ambientes agressivos, membranas inorgânicas ainda têm limitações técnicas e sofrem de problemas como a fragilidade e falta de integridade da superfície. Sistemas orgânicos são menos estáveis a agressões químicas e a elevação de temperatura, mas são mais versáteis na obtenção de diferentes estruturas porosas (SFORÇA *et al.*, 1999).

Outro inconveniente é a diferente expansão térmica da membrana cerâmica e do módulo de encapsulamento que pode causar problemas com a vedação. Portanto, deve ser dada atenção para a escolha adequada entre a membrana cerâmica e o invólucro a ser utilizado (MUELLER e WITTE, 2007).

As membranas inorgânicas são muito mais caras em comparação com as membranas produzidas a partir de materiais orgânicos. Entretanto, pesquisas mostram que os custos dessas membranas apresentaram uma acentuada diminuição nos últimos anos. O maior tempo de vida da membrana inorgânica é um fator que pode compensar os custos de investimento mais elevados em comparação com as membranas orgânicas (MUELLER e WITTE, 2007).

Membranas orgânicas despertam interesse por apresentar também baixos custos de fabricação e de materiais. Estas membranas podem ser fabricadas em vários tipos de módulos, incluindo: placa, espiral e de fibra oca, Baker (2004) *apud* Johnson *et al.* (2009), apresentam seletividade superior, mas, baixa permeabilidade quando comparadas as membranas inorgânicas (WANG *et al.*, 2012).

Além das membranas orgânicas e inorgânicas, outra classe de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos gera grande atenção para a preparação de membranas porque propicia a oportunidade única de combinar as propriedades marcantes de materiais orgânicos com os de materiais inorgânicos (WU *et al.*, 2005).

A Figura 2 exibe a classificação das membranas sintéticas de acordo com a morfologia apresentada pelas mesmas.

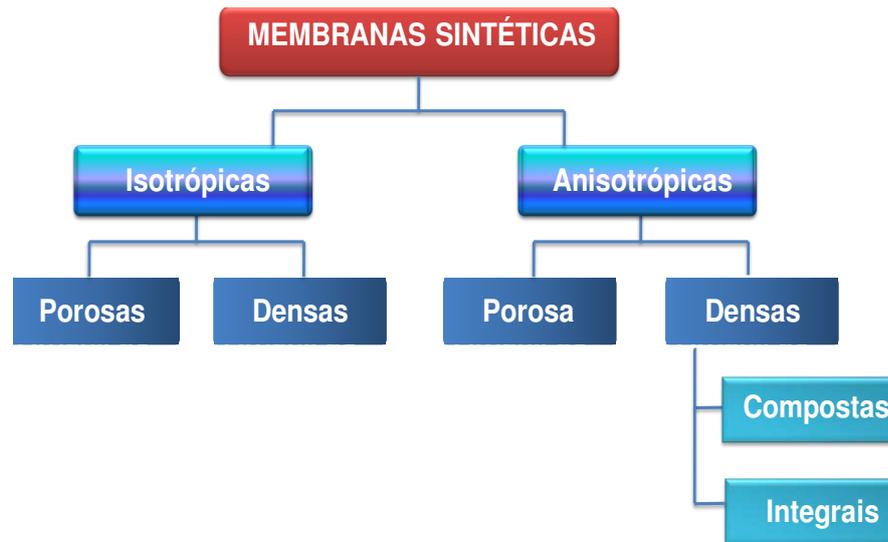


Figura 2 - Classificação das membranas sintéticas de acordo com a morfologia.

As membranas sintéticas podem ser divididas em isotrópicas ou homogêneas e anisotrópicas ou heterogêneas.

As membranas isotrópicas apresentam estrutura uniforme em toda a sua composição, podendo ser porosa, com poros de tamanho uniforme em toda a sua espessura, ou densa, sem poros (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2011), as propriedades de transporte são idênticas ao longo de toda seção transversal, Strathmann (2000) e a resistência à transferência de massa é determinada pela espessura total da membrana. Membranas anisotrópicas são usadas atualmente em eletrodialise, diálise e microfiltração.

Membranas anisotrópicas consistem de camadas, cada uma com diferente estrutura e permeabilidade e apresentam uma camada de superfície extremamente fina, apoiada em uma subestrutura mais espessa e mais porosa. Nessas membranas as propriedades de separação e as taxas de permeação são determinadas principalmente pela camada de superfície e a subestrutura funciona como suporte mecânico, com praticamente nenhuma função de separação, Kovalevsky *et al.* (2011) e também são subdivididas em porosas ou densas.

As membranas porosas têm poros fixos que definem o desempenho da membrana. O tamanho e a distribuição dos poros são os principais determinantes de quais contaminantes serão retidos e quais passarão pela membrana, definindo, portanto, a rejeição (R) da membrana é geralmente representada pela equação 1:

$$R = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

C_f = concentração de soluto na alimentação;

C_p = concentração de soluto no permeado;

R= rejeição.

As membranas porosas anisotrópicas apresentam porosidade uniforme ao longo de sua espessura. Por sua vez as membranas porosas anisotrópicas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura e combinam a alta seletividade com elevada permeação de uma membrana muito fina. A resistência mecânica do conjunto é devida à camada do suporte que, pela sua porosidade, não introduz grande resistência hidráulica, isto é, permite fluxos elevados (PARKHUTIK e SHERSHULSKY, 1992).

A Figura 3 ilustra esquematicamente diferentes estruturas que as membranas podem apresentar.

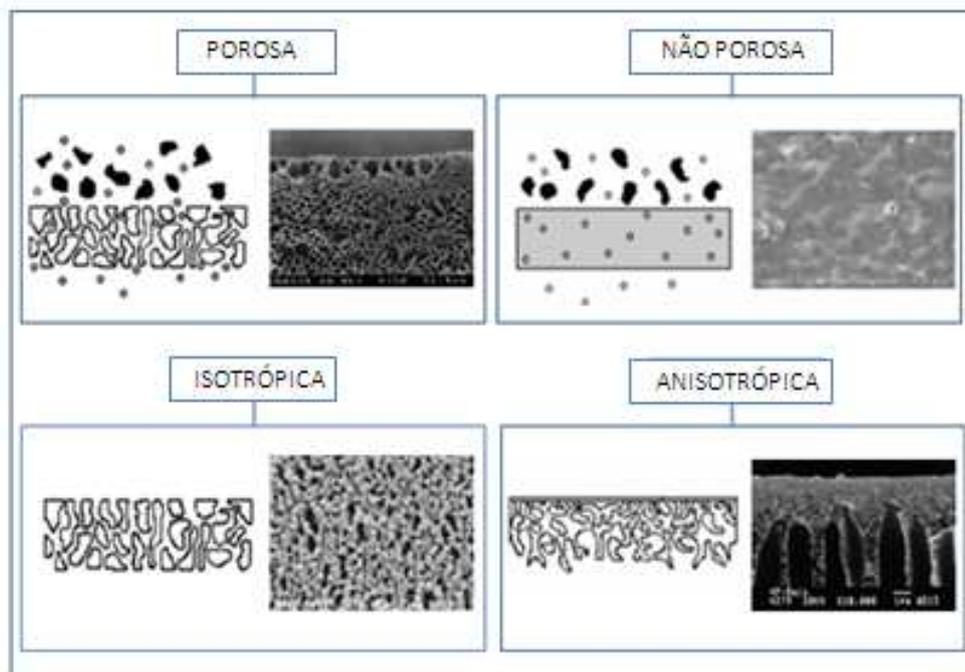


Figura 3 - Representação esquemática das membranas: porosas, não porosas, isotrópicas e anisotrópicas (Queiroz *et al.* 2001).

2.3. Dimensão dos poros e porosidade das membranas

A nanotecnologia fornece novas técnicas para controlar a detalhada microestrutura de materiais para membrana, permitindo a obtenção de membranas com estruturas de poros controladas (CHANDLER e ZYDNEY, 2006).

A geometria dos poros pode ter um grande efeito sobre as fases iniciais de filtração, onde o mecanismo de incrustação dominante é o bloqueio dos poros. Por exemplo, membranas com poros com uma relação de aspecto muito elevado seria muito difícil para bloquear durante a filtração das partículas em suspensões. Tais membranas poderiam potencialmente proporcionar uma seletividade muito elevada minimizando a taxa de declínio de fluxo.

As membranas cerâmicas têm como princípio tamanho de poro desejado e isso pode ser feito por uma combinação do método de preparação adequado e das características do material a ser utilizado na obtenção das membranas (LIN *et al.*, 1993). Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares (MEDEIROS *et al.*, 2013).

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 4 pode ser visto vários tipos de poros fechados (a) e abertos (b, c, d, e, f, g).

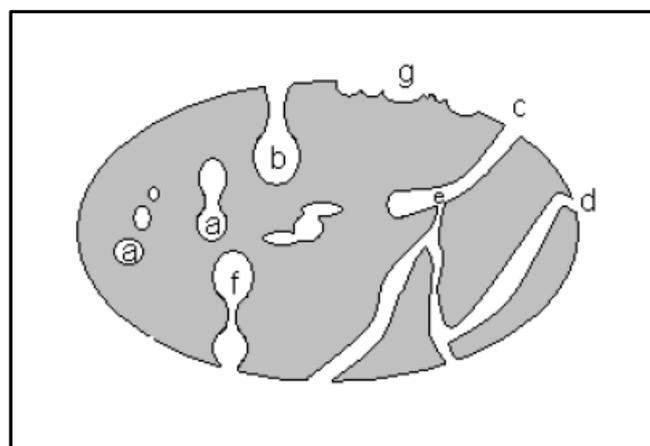


Figura 4 - Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares, (g) representa a rugosidade da superfície (GIMENEZ *et al.*, 2012).

Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, densidade e a condutividade térmica. Poros como os representados por (b) e (f) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Os poros também podem ser interconectados, como ilustrado em (e). Outra forma de classificação dos poros é de acordo com sua forma: gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregulares (f). A rugosidade da superfície (g) também pode ser considerada como porosidade.

A porosidade não deve ser confundida com o tamanho dos poros, pois se trata da relação entre a parte sólida e os poros da membrana ou a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). Ela é a fração de volume total da membrana e é tida como a média obtida e deve ser tratada com cautela porque pode variar de um lugar para outro da membrana. Pode ser relativa à parte filtrante da membrana (pele filtrante) e, nesse caso, é expressa em poros/cm² (densidade dos poros) (CHERYAN, 1998 *apud* RIBEIRO *et al.*, 2005). Segundo Habert *et al.* (2006) uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios.

A porosidade final da membrana cerâmica e o tamanho médio de poros dependem, entre outros, do material, da granulometria do pó, da pressão aplicada no molde e da temperatura de sinterização (HABERT *et al.*, 2006).

Dong *et al.* (2009) avaliaram que a porosidade pode ser caracterizada pelo ajuste de três fatores principais: proporção da massa cerâmica a ser utilizada, dos reagentes formadores dos poros e da temperatura de sinterização.

Segundo Habert *et al.* (2006), uma membrana porosa está perfeitamente caracterizada se forem conhecidos os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros. Qualquer que seja a técnica de caracterização empregada, um dos problemas a ser enfrentado é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. Independente da forma dos poros é importante que estes poros sejam ativos, somente estes poros contribuem para o fluxo permeado. No entanto, algumas técnicas de caracterização como ponto de bolha e rejeição de solutos detectam, indiscriminadamente, poros ativos e não ativos.

Dentre algumas avaliações no que diz respeito a poro e porosidade de membranas, Nandi *et al.* (2008) pesquisaram o uso de compósitos cerâmicos para aplicações de membranas para microfiltração. As matérias-primas para desenvolvimento das membranas foram: caulim, quartzo, carbonato de sódio, carbonato de cálcio, ácido bórico e metassilicato de sódio. Os autores observaram que o tamanho médio dos poros da membrana aumentou de 550 para 810 nm, quando a temperatura de sinterização foi elevada de 850 para 1000°C. No entanto, a porosidade da membrana reduziu de 42 para 33 % e a resistência à flexão foi aumentada de 3 para 8 MPa.

Silva e Lira (2006) confeccionaram membranas tubulares de cordierita obtidas a partir de matérias-primas naturais, tais como argilas e talco, pelo processo de extrusão. Os autores avaliaram que a porosidade aumentou de 28,7 para 29,1% quando elevada a temperatura de sinterização de 1150 para 1200°C, mas diminuiu de 27,7 para 24,3%, quando elevada a temperatura de sinterização de 1250 para 1280°C e o tamanho médio de poro aumentou com a elevação da temperatura atingindo os valores de 1,4; 2,2; 3,3 e 4,1 μm para as temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C, respectivamente. Esse resultado mostrou que a formação de fase líquida fechou os poros menores, diminuiu a porosidade das membranas e aumentou o diâmetro dos poros.

Dong *et al.* (2007) fabricaram suportes de membranas tubulares de cordierita para microfiltração. Os resultados demonstraram que com o aumento da temperatura de sinterização houve a diminuição da porosidade das membranas. A porosidade chegou a diminuir de 45,77 para 17,69% com a elevação da temperatura de sinterização de 1300 para 1400°C. Os autores avaliaram com base em seus resultados que os suportes porosos fabricados podem ser aplicados em potenciais no pré-tratamento de fortes meios alcalinos e na presença de gás quente.

Lima *et al.* (2011) também avaliaram o comportamento da porosidade da membrana em função de diferentes temperaturas de sinterização. Os autores utilizaram resíduo de granito, argila e quartzo para obter as membranas cerâmicas para aplicação na separação do *índigo blue* presente em efluentes da indústria têxtil. À medida que a temperatura de sinterização foi elevada de 750 para 800°C, ao contrário do efeito ocorrido nas citações anteriores, a porosidade aumentou de 17,76 para 29,05%.

2.4. Geometria das membranas

No que se refere à geometria das membranas, elas podem ser fabricadas em diferentes formas: discos planos, tubos, fibras ocas ou multicanal de elementos de membranas cerâmicas, folhas, espirais ou de hélice (JULBE *et al.*, 2001). As geometrias mais utilizadas na confecção de membranas estão ilustradas na Figura 5.

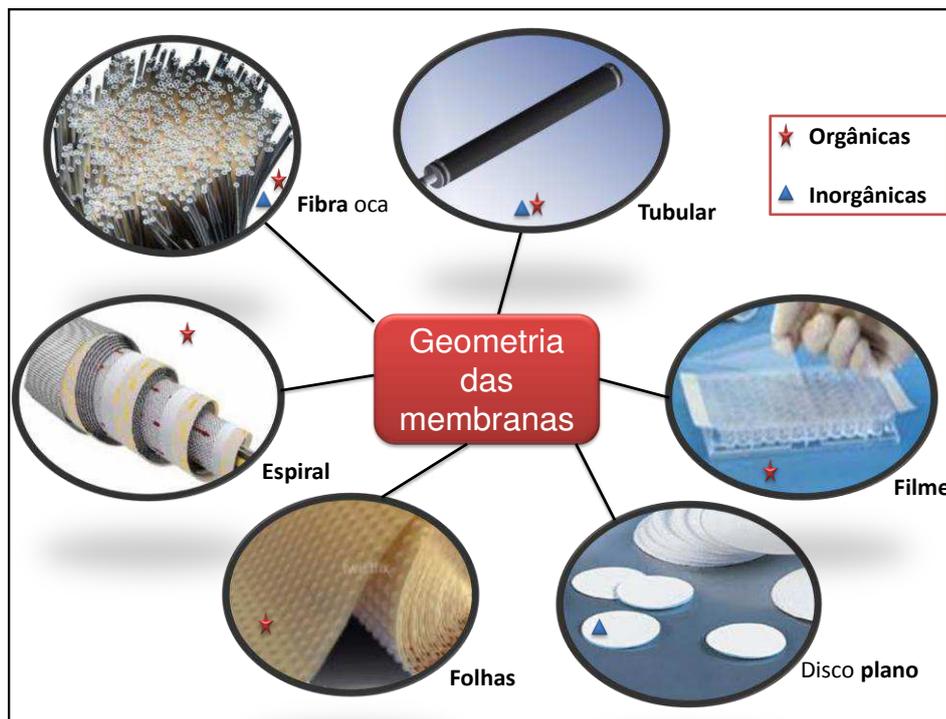


Figura 5 - Diferentes geometrias em que as membranas podem ser confeccionadas.

Segundo Rocha *et al.* (2000) a partir de 1974 as características das membranas tubulares foram sendo exploradas por apresentarem vantagens sobre as membranas planas para certas aplicações analíticas como, alta seletividade e resistência a entupimento, sendo tipicamente utilizadas quando o fluxo de alimentação contém grandes quantidades de sólidos em suspensão ou componentes fibrosos, além de apresentar elevada resistência à pressão e têm sido bastante desenvolvidas para superar problemas como vedação, mas têm baixa relação superfície / volume variando de 30 a 250 m^2/m^3 (ZUO *et al.*, 2014).

O uso de discos é limitado a aplicações médicas e de laboratório, (RANGEL 1997) e normalmente são montadas como um módulo plano. Essa geometria de membrana forma uma configuração do tipo “*plate and frame*”, isto é, são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. Apresentam uma densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume de módulo, A/V) baixa que pode variar entre 100 a 400 m²/m³.

Membranas na geometria em fibra oca permitem a obtenção de uma camada de transporte muito fina possibilitando uma grande área de membrana por unidade de volume. Apresentam módulo de fácil fabricação e de alta densidade de empacotamento (LUO *et al.*, 2014).

As membranas de folha plana são relativamente fáceis de preparar. As diferenças entre folhas planas e fibra oca é que embora as membranas de fibra oca sejam mecanicamente auto-suficientes, as membranas de folha plana são geralmente preparadas na superfície de suportes sólidos porosos (MOK *et al.*, 1995).

A geometria espiral é a configuração da membrana mais amplamente utilizada devido à sua alta densidade de embalagem e um funcionamento seguro a altas pressões. Para essa geometria os processos mais utilizados são microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (SHAKAIB *et al.*, 2007).

No que se refere às membranas em filmes, a sua preparação pode ser feita por diferentes métodos como, por exemplo, sinterização, estiramento e inversão de fase. Dependendo da técnica utilizada pode-se obter membranas de diferentes morfologias (BAKER, 1991).

A forma do elemento de separação induz uma relação superfície/volume específica para o reator, o que muitas vezes precisa ser maximizado para aplicações industriais (JULBE *et al.*, 2001).

Segundo Florido (2004), a geometria da membrana bem como a sua forma é fundamental na eficiência do processo. A configuração ótima para um elemento de membrana deve possuir características como: alta área de membrana por volume dos módulos, alto grau de turbulência para promover transferência de massa, baixo custo por unidade de área da membrana, projeto com facilidade de limpeza e instalação em módulos.

2.5. Membrana cerâmica anisotrópica

O conceito de membranas anisotrópicas inclui uma fina camada suportada por um suporte poroso. Nesta configuração o suporte poroso é utilizado para fornecer uma força mecânica adicional ao conjunto (suporte-camada) e tem pouco efeito sobre o fenômeno de separação ou transporte de massa através da membrana (KOVALEVSKY *et al.*, 2011).

Membranas anisotrópicas são estruturas em camadas em que a porosidade e o tamanho de poro mudam de acordo com a composição da superfície a partir do topo para a parte inferior da membrana. Geralmente essas membranas têm uma camada fina e seletiva suportada em uma muito mais espessa e o substrato é altamente permeável e microporoso. Devido à camada seletiva ser muito fina, os fluxos nesse tipo de membrana são elevados. O substrato microporoso fornece a força necessária para a manipulação da membrana (BAKER, 2004).

A maioria das membranas utilizadas hoje em processos cuja força motriz para separação é a pressão é composta de estruturas anisotrópicas muito sofisticadas em que as duas propriedades básicas são requeridas de qualquer membrana, elevadas taxas de transporte de massa, para certos componentes e boa resistência mecânica (STRATHMANN, 2000).

Dependendo do método utilizado para obtenção da membrana, pode-se gerar a presença de irregularidades (poros com diferença muito grande de tamanhos) na estrutura porosa do substrato podendo promover o arraste das partículas coloidais precursoras para o interior dos poros maiores, ocasionando o entupimento do suporte, além de tensões capilares indevidas durante a preparação, o que ocasionaria trincas superficiais prejudiciais à sua seletividade (SANTOS *et al.*, 1997 *apud* ARMOA e JAFELICCI, 2011).

Segundo Randon (1993), as membranas cerâmicas anisotrópicas são obtidas pela associação de várias camadas e cada camada é caracterizada pela sua espessura, sua porosidade e seu diâmetro médio de poros. Estes parâmetros são controlados pelo diâmetro das partículas e pelo método de síntese utilizado para obtenção das nanopartículas. Para a obtenção de uma membrana anisotrópica com características específicas, as estruturas de poros tanto do suporte quanto da camada seletiva devem ser caracterizadas, já que é a estrutura de poros que

vai determinar o mecanismo de separação (LENZA *et al.*, 2002). Uma estrutura de múltiplas camadas pode ser obtida pela repetição do procedimento de revestimento, incluindo o passo de sinterização e usando as condições adaptadas para cada camada de revestimento (BURGGRAAF e COT, 1996).

Cada camada subsequente após o suporte tem poros menores e uma espessura de 100-1000 vezes o diâmetro do poro. Quanto maior a seletividade da membrana, mais camadas no suporte são necessárias (BONEKAMP, 1996). Conforme citações de Armoa e Jafelicci (2011) o suporte poroso apresenta poros com tamanhos entre 1 e 15 μm , para conferir resistência mecânica ao sistema, a camada intermediária, com poros entre 100 e 1500 nm e a camada de separação com poros entre 3 e 100 nm. A existência de múltiplas camadas evita a penetração do precursor, pela camada superior, para dentro dos poros largos do suporte (RANGEL, 1997).

No processo de recobrimento é fundamental o controle da espessura da camada, uma vez que as camadas mais espessas durante o processo de sinterização podem trincar inviabilizando a utilização do substrato recoberto. As imperfeições e trincas são decorrentes das tensões desenvolvidas durante a secagem (HSIEH, 1996).

O método "*dip-coating*" ou "método de revestimento por imersão", é utilizado como um método para preparar uma ou mais camadas nos suportes (BONEKAMP, 1996). Para um bom recobrimento é necessário que a dispersão utilizada alcance uma condição de equilíbrio das forças de atração e repulsão entre as partículas (CATAFESTA *et al.*, 2007).

A estrutura das membranas anisotrópicas tem várias vantagens. Em primeiro lugar, a sua superfície lisa, tamanho de poro pequeno e distribuição de poros estreita simplifica a preparação das membranas de camada fina e sem defeitos. Em segundo lugar, a sua baixa resistência a difusão favorece a permeabilidade da membrana. E em terceiro, a elevada resistência física facilita a construção do módulo de operação da membrana (HU *et al.*, 2011).

2.5.1. Suporte

O primeiro passo para a obtenção de uma boa estrutura anisotrópica é a escolha do suporte adequado, que deve apresentar uma estrutura porosa que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o material do filme seletivo (LENZA *et al.*, 2002).

O suporte fornece resistência mecânica às camadas superiores da membrana para suportar as forças exercidas pela diferença de pressão aplicada ao longo de toda estrutura da membrana e simultaneamente tem uma baixa resistência ao fluxo filtrado. Além disso, os suportes requerem estabilidade química, estabilidade térmica e elevada porosidade (ALMANDOZ *et al.*, 2015). O tamanho dos poros grandes e alto fluxo também são essenciais para manter a resistência ao fluxo da membrana tão baixo quanto possível (DONG *et al.*, 2007).

Os suportes porosos são usualmente fabricado por extrusão, tendo grandes tamanhos de poros em valores superiores a 1 μ m e com espessura da ordem de alguns milímetros. A camada de cobertura no suporte visa reduzir o tamanho dos poros e é chamada de camada de topo. A camada deve ser a mais fina possível e possuir o tamanho dos poros controlado para a separação específica adequada. Portanto, o tamanho dos poros de uma membrana anisotrópica tem um gradiente a partir de um suporte poroso até uma camada de separação, com o objetivo de minimizar a resistência ao permeado através da membrana.

O desempenho da membrana anisotrópica e das camadas que a compõe é diretamente afetado pelo suporte (DONG *et al.*, 2007). Segundo citações de Szymczyk *et al.* (1998), dependendo da espessura da camada de separação, o suporte pode influenciar no valor do fluxo permeado através da membrana. Os poros das camadas subsequentes aos do suporte são sucessivamente menores e a sua contribuição para o valor do fluxo não pode ser desprezado, ou seja, cada camada pode desempenhar um papel significativo sobre o potencial global do fluxo, medido entre toda a membrana.

A superfície do suporte deve estar bem polida para reduzir falhas na superfície e melhorar a adesão interfacial antes do recobrimento. Além da distribuição de tamanho e uniformidade dos poros no suporte, também é necessária a preparação de uma solução de revestimento para facilitar a cobertura da superfície

do suporte a fim de conseguir a formação de uma camada de separação completamente fina e uniforme, livre de defeitos sobre o suporte. A superfície mais áspera geralmente não produz uma camada de alta qualidade porque é propícia a formação de defeitos interfaciais durante a formação da camada de separação, fazendo-se necessário a formação de mais camadas para reduzir os defeitos de superfície (LI *et al.*, 2014).

Dentre os pré-requisitos essenciais para uma estrutura de suporte bem sucedida, deve-se levar em conta o comportamento de expansão térmica da camada de revestimento em comparação com o substrato e a compatibilidade química entre o material do substrato e o material da camada superior (BURGGRAAF e COT 1996) e para permitir um revestimento bem sucedido do suporte o tamanho das partículas da camada subsequente não deve ser menor do que o tamanho do poro do substrato.

Durante o processo de *dip-coating* e posterior secagem, as seguintes propriedades são de primordial importância para as características do suporte: tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro (a granel e de superfície), porosidade, rugosidade e homogeneidade da superfície e química de superfície (BURGGRAAF e COT, 1996).

Diversos materiais estão sendo utilizados e reportados em pesquisas nos últimos anos para fabricação de suportes porosos na preparação de membranas cerâmicas anisotrópicas, entre eles estão a alumina, utilizada por Cho *et al.* (2010); o óxido de titânio, utilizado por Goei e Lim (2014) e Silva *et al.* (2006) reportaram citações em seu trabalho do uso de cordieirita na obtenção de suportes porosos.

2.5.2. Camada intermediária

Na estrutura anisotrópica, rachaduras muitas vezes existem devido às tensões e incompatibilidade entre o suporte e a camada filtrante. As tensões podem ser originadas a partir da expansão térmica, incompatibilidade ou diferença das taxas de sinterização para a camada filtrante e camada de apoio (suporte). A ideia comum, para tais problemas, é introduzir o uso de uma camada intermediária a fim de diminuir a tensão aplicada e a incompatibilidade entre a camada filtrante e o suporte (BURGGRAAF e COT, 1996).

Outra vantagem da introdução de uma camada intermediária é evitar que partículas da camada filtrante penetrem nos poros do suporte quando essa deposição é realizada diretamente sobre o suporte e suavizar a superfície do suporte para a aplicação de camadas subsequentes.

A técnica de revestimento cerâmico adequado para a preparação de membrana em camadas deve cobrir a superfície do substrato completamente com uma camada de cerâmica de uma maneira controlada com uma espessura, estrutura e textura bem definidas. Além disso, a aderência entre o substrato e o revestimento devem ser tais que a delaminação durante a aplicação não ocorra (BURGGRAAF e COT, 1996).

Dentre os diversos materiais utilizados para obtenção da camada intermediária na fabricação de membranas cerâmicas com morfologias anisotrópicas, os trabalhos de Szymczyk *et al.* (1998) prepararam uma camada intermediária de titânia entre um suporte de alumina e uma camada de filtragem feita com zircônia. Chang *et al.* (2005) utilizaram compósito de $ZrO_2-Al_2O_3$ entre um suporte de ZrO_2 e uma camada filtrante de alumina. Souza e Soares (1999) utilizaram uma camada intermediária de alumina entre um suporte de polímero polimetacrilato de metilo, dissolvido no dicloro metano e alumina APC-SG da Alcoa e a camada filtrante feita de uma alumina comercial japonesa. Cho *et al.* (2011) utilizaram duas camadas intermediárias de zeólitas, variando a espessura, em membranas de pervaporação para misturas água/etanol.

2.6. Membranas de alumina

Mediante o vasto número de vantagens que apresentam, as aluminas têm sido utilizadas nos mais diversos setores técnicos e industriais para as mais variadas aplicações. Dentre essas aplicações destacam-se a produção de membranas cerâmicas.

Lee *et al.* (2014) fabricaram membranas de fibra oca de alumina microestruturada com potencial para o uso em tratamentos de águas residuais. As membranas foram fabricadas por meio da técnica de inversão de fase alterando o tipo de coagulante. A resistência mecânica e de permeação do fluxo de água

apresentaram modificações significativas, enquanto que a distribuição de tamanho dos poros da camada de separação foram menos afetadas.

Pinheiro *et al.* (2014) avaliaram a resistência de membranas produzidas com γ -alumina para solventes. Os autores fizeram experiências de filtração, com hexano, tolueno e isopropanol. Como resultado foram encontradas permeabilidades mais elevadas em solventes não-polares do que para os solventes mais polares ($4,8 \pm 0,1 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ de hexano, $3,1 \pm 0,5 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ para o tolueno e $0,54 \pm 0,04 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ para isopropanol). Os testes de estabilidade para os solventes analisados demonstraram que estas membranas recentemente desenvolvidas foram estáveis em todos estes solventes durante períodos de teste de até 170 dias.

Silva (2013) obteve membranas cerâmicas porosas de alumina para filtração de efluente industrial têxtil na remoção de contaminantes, especial, cor e turbidez. Em seus resultados o autor demonstrou a viabilidade do uso da membrana de alumina, atingindo remoção de cor de 89,02%, turbidez de 94,55%, metais variando de 2,70% (mangânês) até 71,52% (ferro) de acordo com cada metal e remoção de DQO de 72,80%.

Zawrah *et al.* (2014) provaram em sua pesquisa que as propriedades de membranas produzidas com alumina tais como a porosidade, o tamanho médio de poro e a distribuição de tamanho dos poros foram controlados ajustando as condições de preparação da alumina na metodologia de sua obtenção.

2.7. Aplicações das membranas

Entre algumas aplicações que se enquadram os processos de separação por membranas utilizando tanto as membranas orgânicas quanto as inorgânicas estão: a área de alimentos e bebidas, ambiental e farmacêutica. No que se refere a alimentos e bebidas, podem ser exemplificados: a clarificação de suco e cerveja, concentração de suco, esterilização do leite e soro de leite, separação e fracionamento de leite, desidratação de produtos e purificação de água potável. Quanto ao meio ambiente: redução de DQO e DBO, separação óleo/água, recuperação de pesticidas, retenção de microorganismos, retenção de metais pesados e substâncias radioativas e reciclagem de águas residuais. Na área farmacêutica, em vacinas, antibióticos e cultura de células.

Almandoz *et al.* (2015) desenvolveram e caracterizaram camada ativa em membranas tubulares compostas de materiais naturais como aluminossilicatos tendo como componentes principais: argila, bentonita, feldspato, quartzo e alumina. A camada ativa foi depositada pelo método de recobrimento “tape casting” no suporte sinterizado a 1200°C. Em seus resultados os autores atingiram porosidades de 50% e tamanho de poros variando entre 0,08 e 0,55 μm . A eficácia da microfiltração foi testada no tratamento de águas residuais e na pasteurização do leite de cabra. Os resultados obtidos mostraram rejeições de resíduos insolúveis de 100% e remoção bacteriana de 87-99%.

Chang *et al.* (2014) modificaram membranas comerciais de microfiltração revestindo-as com nanopartículas de TiO_2 com a finalidade de aplicá-las em emulsões estáveis óleo-água. Os resultados mostraram que a membrana cerâmica modificada com solução de 2 mol/L de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ é a mais adequada para o processo de microfiltração. A concentração de óleo do filtrado foi inferior à 10 mg/L, quando a concentração do óleo da alimentação foi de 4 g/L, devido à existência do revestimento de nano- TiO_2 , indicando que a membrana produzida pode ser diretamente aplicada no tratamento de uma emulsão de óleo-água.

Silva *et al.* (2015b) fabricaram membranas cerâmicas tubulares com matérias-primas naturais de baixo custo, caulim e ball clay, para aplicação na indústria têxtil. Os autores mostraram em seus resultados que as diferentes temperaturas de queima avaliadas (900, 1000 e 1100°C) para as membranas não foram suficientes para afetar de maneira significativa os resultados apresentados quando a rejeição do *índigo blue* pelas membranas.

Madaeni *et al.* (2012) fabricaram membrana cerâmica com alumina para microfiltração e as utilizaram para remover partículas de coque a partir de efluentes de uma petroquímica antes de introduzir os coalescedores. Em seus resultados os autores conseguiram uma perfeita eliminação das partículas de coque a partir de águas residuais oleosas e mostraram que o grau de compostos orgânicos voláteis não foi visivelmente alterado após o processo, no entanto, os sólidos suspensos foram retidos pela membrana cerâmica.

Barredo-Damas *et al.* (2012) avaliaram o desempenho de membranas cerâmica tubulares anisotrópicas formadas por um suporte de TiO_2 e uma camada filtrante de ZrO_2 - TiO_2 para o tratamento de efluentes brutos de uma fábrica têxtil.

Em seus resultados os autores demonstraram que o fluxo permeado aumentou para pressões mais elevadas. Em geral houve uma significativa remoção de carga de poluentes com valores elevados para a demanda química de oxigênio (> 70%), cor (96%) e turbidez (> 93%).

Goei e Lim (2014) otimizaram a flexibilidade e o desempenho de membranas quando prepararam óxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel controlando a configuração do gradiente de poros da membrana anisotrópica que atingiu ótimo desempenho para aplicações fotocatalíticas e remoção elevada de Rodamina B (RhB) atingindo valores superiores a 91%.

Araki *et al.* (2011) confeccionaram membranas de sílica-zircônia (com 50% mol de zircônia) preparada pelo método sol-gel. Os autores provaram que a estabilidade hidrotérmica da sílica foi melhorada através da adição da zircônia. O ácido misto homogêneo de sílica-zircônia foi preparado por reações de hidrólise e condensação gerando membranas uniformes e ausentes de defeitos. As membranas foram direcionadas a aplicações em desidratação de misturas álcool isopropílico/água.

Azmi e Yunos (2014) realizaram um pré-tratamento em uma suspensão contendo óleo de palma com concentração de 0,2 g/L atingindo redução de 71,61% do óleo em suspensão. Os autores utilizaram posteriormente membranas de ultrafiltração para o tratamento da suspensão obtendo concentração inferior quando comparado ao sólido dissolvido na suspensão inicial atingindo 123,70 mg/L com redução da turbidez para 4,50 UNT.

Segundo citações de Zhou *et al.* (2012), entre os sistemas de membranas, as de ultrafiltração são as mais utilizadas para tratamento de efluentes na indústria de papel. Conforme apresentado pelos mesmos autores, Gonder *et al.* (2012) utilizaram membranas para tratar águas residuais de papel e celulose atingindo uma redução de volume de fator 3. Já Simonic e Nucec (2012) realizaram uma comparação entre o processo de coagulação e tratamento com membranas no tratamento de águas residuais da fábrica de papel e celulose. Em seus resultados os autores removeram a turbidez e a concentração de sólidos em 99% quando utilizada a membrana.

2.7.1. Membranas para o tratamento de efluentes

Embora alguns processos convencionais de separação possam ser utilizados com sucesso para a aplicação a que se destine, segundo citações de Azmi e Yunos (2014) a tecnologia de separação com membranas está em um estado de rápido crescimento e inovação por várias vantagens sobre os tratamentos convencionais.

As potenciais aplicações de membranas cerâmicas para o tratamento de água incluem a produção de água potável e o tratamento de águas residuais municipais e industriais. A implementação bem sucedida de membranas cerâmicas nesses setores foi atingida a longo prazo, mas o alto custo de capital de membranas cerâmicas continua a ser o principal impedimento para o tratamento de águas em grande escala, embora já seja possível a obtenção de membranas cerâmicas de custo mais baixo (LEE *et al.* 2015).

O tratamento de efluentes por meio da separação por membrana está sendo amplamente utilizado por apresentar alta eficiência, economia de energia e ser uma tecnologia conveniente para o meio ambiente (ZHOU *et al.* 2012). Pode ser aplicada em uma ampla gama de indústrias, a qualidade da água tratada é mais consistente, independentemente das variações no efluente, ela pode ser utilizada em um processo que permita a reciclagem de resíduos selecionados dentro de uma planta, operadores altamente qualificados não seriam necessários quando a planta pode ser totalmente automatizada e a água recuperada (AZMI e YUNOS, 2014).

Uma vez que os atuais recursos hídricos não são mais suficientes para atender às necessidades das gerações futuras, uma das soluções para minimizar este problema é a reutilização da água, o que exige a adoção de tecnologias avançadas como a tecnologia de separação com membrana. Esse mercado está vivenciando uma era de crescimento rápido devido à investigação e ao desenvolvimento contínuo na academia e da indústria privada (CARTER, 2015).

O setor industrial além de responsável por grande desperdício de água é sujeito ativo da poluição ambiental. A visão de alguns grandes empreendedores está voltada para os lucros empresariais mesmo que para isso seus efluentes utilizados como descartes sejam lançados em corpos receptores sem tratamento prévio adequado causando sérios danos ao meio ambiente.

A Figura 6 ilustra imagens de alguns tipos de efluentes industriais lançados no meio ambiente.



Figura 6 - Efluentes contaminados oriundos de diversos setores industriais).

A indústria farmacêutica é tratada como uma situação de risco que merece muita atenção e estudo, segundo especialistas da área. O médico de saúde pública Mário Durval exemplifica a aspirina que provoca alterações nos ecossistemas dos rios, cria resistências microbianas e mutações ao nível dos microorganismos e as águas usadas no abastecimento público trazem alguns destes produtos na alimentação humana (MANETA 2010).

Outro tipo comum de contaminação ilustrado na Figura 6 é por óleo utilizado em indústrias de alimentos e por vazamento de petróleo que contaminam a água com produtos químicos difíceis de serem retirados e/ou separados. Conforme citações de Zhan e Poon (2015), os efluentes têxteis também tem recebido atenção porque envolvem processamentos que consomem grande quantidade de água e produz efluentes com resíduos poluentes contendo substâncias tóxicas dissolvidas e não biodegradável causando grande impacto ao meio ambiente.

2.7.2. Membranas para tratamento de efluentes da indústria petrolífera

A contaminação por óleo em águas é uma preocupação atual significativa para a organização global ambiental por ser um problema voltado para a sobrevivência da humanidade e para o desenvolvimento da sociedade (JU *et al.*, 2015). O efluente resultante dos processos da indústria petrolífera contém uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvidos ou em suspensão, que necessitam ser parcialmente removidos antes do descarte ou reuso (JUDD *et al.*, 2014). Características do efluente a ser descartado em plataformas marítimas devem obedecer aos parâmetros estabelecidos na resolução CONAMA 393/2007. De acordo com a norma, apenas os compostos orgânicos suspensos, contabilizados como óleos e graxas, necessitam ser removidos. Por outro lado, quando a finalidade é o reuso, torna-se necessária a remoção simultânea de sólidos suspensos, óleos e graxas (WESCHENFELDER *et al.*, 2015).

Uma grande variedade de técnicas, separações magnéticas, tanques de decantação, centrífugas e filtros para separação óleo-água têm sido desenvolvidos nos últimos anos; Kintisch 2010 e Cheryan e Rajagopalan 1998 *apud* Ju *et al.* (2015), mas abordagens amplamente aplicáveis para a separação óleo-água, especialmente para processamento emulsionado dessas misturas, são altamente desejadas e ainda é um desafio (JU *et al.*, 2015).

A avançada tecnologia de membranas de filtração está sendo ativamente explorada na separação de emulsões óleo-água (JU *et al.*, 2015). A tecnologia de membranas foi também introduzida como uma técnica eficiente para separar mistura de óleo-água devido à sua capacidade de remover eficazmente as gotículas de óleo quando comparado com as atuais tecnologias convencionais. Segundo reportado por Padaki *et al.* (2015), a filtração por membranas tem sido citada como uma tecnologia alternativa mais eficiente para o tratamento de efluentes oleosos (PADAKI *et al.*, 2015). Collares (2004) já afirmava que dos processos de tratamento contemplados para implementação, tanto para novos projetos de unidades quanto aperfeiçoamento de existentes, a utilização de membranas era considerada cada vez mais no segmento de petróleo.

2.7.3. Membranas para tratamento de efluentes da indústria têxtil

A indústria têxtil consome uma grande quantidade de água em seus processos, especialmente no tingimento. As principais etapas responsáveis pela produção de águas contaminadas são: a preparação das fibras e o tingimento contínuo, gerando resíduos com grande quantidade de produtos químicos (SILVA *et al.*, 2015a). Segundo Asghar *et al.* (2015), esse setor é responsável por gerar 21-377 m³ de água por tonelada de efluente.

A água residual gerada a partir da indústria têxtil é caracterizada pela alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e salinidade (BUSCIO *et al.*, 2015). A maioria dos corantes utilizados no setor têxtil é classificada como tóxicas e até cancerígenas para organismos aquáticos e humanos (AHMAD e RAHMAN, 2011 *apud* SANTOS, 2013), além de apresentar uma forte coloração, possuem grande quantidade de sólidos suspensos, pH instável, temperatura elevada, considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO e YOKOYAMA, 2006 *apud* SOUZA *et al.* 2014a).

Alguns métodos tradicionais para o tratamento desse tipo de efluente são capazes de atender às exigências legislativas, mas eles não permitem a reutilização da água em processos têxteis (BARREDO DAMAS *et al.*, 2010, *apud* BUSCIO *et al.*, 2015). A remoção dos corantes é considerada um desafio ambiental, já que a legislação exige o tratamento dos efluentes industriais, portanto, ter um processo eficaz para a sua descoloração se torna uma necessidade constante (SALLEH *et al.*, 2011, *apud* SANTOS 2013).

Segundo Souza *et al.* (2014b), atualmente inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de reciclar água e produtos de alto valor agregado dos efluentes têxteis pela aplicação de processos que permitam separar a matéria poluente da água. Tecnologia de membranas é também uma alternativa atraente para o tratamento e reutilização de águas residuais têxteis porque é capaz de remover muitos tipos de corantes. Embora que alguns tipos de corantes não possam ser reutilizados, eles são adequados para serem recuperados com filtração por membrana porque alguns são insolúveis em água sendo dessa forma, facilmente separados (BUSCIO *et al.*, 2015).

2.7.4. Membranas na indústria de alimentos

2.7.4.1. Membranas para separação de proteína do leite

A Caseína é o principal componente proteico do leite de vaca representando cerca de 80% do teor de proteína (GONZALEZ-JORDAN *et al.*, 2015). Conforme reportado por Zhou *et al.* (2015) a caseína do leite é encontrada sob a forma de partículas coloidalmente dispersas (caseinato de cálcio), que são conhecidas como micelas de caseínas. São proteínas heterogêneas cujos principais tipos são α 1-caseína (38%), α 2-caseína (10%), β -caseína (36%) e κ -caseína (13%).

No leite, a caseína se apresenta em partículas esféricas com um raio de aproximadamente 1 μ m, é a chamada caseína micelar (THOMAR e NICOLAI, 2015). A sua estrutura e comportamento em solução aquosa foi investigada intensivamente durante décadas, mas ainda não são totalmente compreendidos (GONZALEZ-JORDAN *et al.*, 2015).

A caseína tem uma composição de aminoácidos apropriada para o crescimento de animais jovens. Esta proteína de alta qualidade no leite de vaca é uma das razões pelas quais o leite é tão importante na alimentação humana (GONZÁLES, 2001). Entretanto, alguns indivíduos, principalmente crianças de 0 a 5 anos de idade apresentam alergias a esse tipo de proteína. As pessoas sensíveis a esta proteína têm como sintomas: urticária, rinoconjuntivite, asma, vômito, diarreia e na maioria dos casos graves, choque anafilático e morte (NAMBA *et al.*, 2008).

Carvalho (2010) citado por Santos *et al.* (2014) ressalta que a cadeia produtiva do leite possui uma complexidade ímpar dentro da indústria de alimentos. Essa complexidade vai desde a produção primária até a indústria de transformação. Isso sem falar na necessidade de desenvolvimento de novos produtos e processos, já que a concorrência é cada vez maior e transcende fronteiras. A partir do crescimento significativo desse setor três pontos merecem maior atenção sendo eles: intolerância/alergia a proteína (caseína) ou à lactose o co-produto soro e a água residual.

Quando comparados aos diversos processos de separação convencionais usados industrialmente, os processos de separação por membranas se destacam devido ao baixo consumo energético, a operação ocorre à temperatura ambiente,

podendo ser aplicados no fracionamento de substâncias termolábeis, como as proteínas (BOSCHI, 2006).

Correia *et al.* (2011) afirma que entre os fatores que justificam a utilização da tecnologia de membrana pelas indústrias de laticínios estão: os tratamentos térmicos como pasteurização, termização ou esterilização em autoclave ou tratamento UHT - *ultra high temperature* - comumente utilizados no leite, garantem a segurança dos produtos lácteos e derivados, mas, quase sempre, promovem alterações irreversíveis dos componentes do leite, alteram as propriedades físicoquímicas dos sais de cálcio (equilíbrio de proteínas) e afetam a qualidade organoléptica do leite fluido e produtos lácteos, bem como a capacidade de fabricação de queijos além de que as células das bactérias mortas permanecem no leite tratado, com suas enzimas potencialmente ativas, que, juntamente com a atividade metabólica desenvolvida pelo crescimento das bactérias termodúricas remanescentes, que poderão causar alterações no leite fluido durante o armazenamento, reduzindo sua vida de prateleira comercial.

O interesse no uso da caseína pura, entre outros fatores, está no efeito que ela produz no organismo durante a atividade de musculação, praticada por muitos atletas.

Conforme pesquisas citadas por Burk *et al.* (2009) durante o treinamento prolongado de resistência, a eficiência na ingestão da caseína torna-se superior quando comparada a outras proteínas devido seu padrão de ingestão que se dá de forma lenta. Em estudos realizados recentemente por Luiking *et al.* (2015) as proteínas foram utilizadas para auxiliar na estimulação dos músculos em idosos através do aumento de aminoácidos essenciais que são elevados com a ingestão oral de proteínas. Rong *et al.* (2015) utilizou caseína como aditivo em forma de barreira permeável no tratamento de inflamações intestinais acarretadas pela *Escherichia coli* em animais. Ibero *et al.* (2010) avaliaram a capacidade alergênica de uma caseína extensamente hidrolisada em crianças com alergia ao leite de vaca. Em seus resultados os autores mostraram que a caseína hidrolisada foi tolerada em 66 dos 67 pacientes (98,5%) alérgicos ao leite. A IgE específica para o leite de vaca foi negativo em todos os casos.

2.7.5. Membranas para tratamento de água

A poluição da água se dá pela introdução diretamente ou indiretamente de partículas estranhas ao ambiente natural dos corpos hídricos, sendo potencialmente nociva à fauna, flora, bem como populações humanas vizinhas a tal local ou que utilizem essa água. Há três formas principais de poluição dos corpos hídricos, a forma química, a física e a biológica: a química altera a composição da água e com esta reage; a física, ao contrário da química, não reage com a água, porém afeta negativamente a vida do ecossistema; a biológica consiste na introdução de organismos ou microorganismos estranhos ao ecossistema, ou então no aumento danoso de determinado organismo ou microorganismo já existente (SIMÕES, 2012). A poluição hídrica cria um problema de encontrar meios eficazes e econômicos para o seu controle (SILVA *et al.*, 2006).

Não diferente dos demais, o rio Gramame localizado no litoral paraibano vem ao longo dos anos recebendo uma grande carga de poluentes ao passar por áreas periurbanas da região de João Pessoa, incluindo o distrito industrial. Esse rio é responsável pelo lançamento de efluentes com diversos tipos de substâncias poluidoras. As comunidades próximas, residentes há décadas na bacia hidrográfica, passaram por todo o processo de degradação da qualidade da água do rio, atualmente de uso restrito por tais comunidades (TURNELL e CRISPIM, 2014).

A bacia hidrográfica do rio Gramame é uma bacia de médio porte, com 589,1 km². O maior interesse com relação a essas bacias hidrográficas, do ponto de vista dos recursos hídricos, vem do fato delas se encontrarem geralmente próximas a grandes centros urbanos ou até em regiões periurbanas. São bacias que estão sujeitas a um desenvolvimento sócio-econômico importante e crescente, principalmente baseado sobre as atividades agrícolas, de mineração, industriais, turísticas e até de expansão urbana (SILVA *et al.*, 2002).

A utilização da tecnologia de membranas para fins de tratamentos de efluentes hídricos tem sido uma das formas mais adequadas para combater a escassez de água atualmente vivenciada no país. Essa tecnologia faz a separação de componentes químicos suspensos do efluente, melhorando cor, turbidez e pH da água tratada.

2.8. Alumina

A alumina (Al_2O_3) é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. Em comparação com os outros óxidos, a alumina tem atraído o interesse intenso por apresentar partícula fina, elevada área de superfície e boa atividade catalítica (MEKASUWANDUMRONG *et al.*, 2008). Possui estabilidade química, excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas (JIANG *et al.*, 2007; VASCONCELOS *et al.*, 2007 *apud* ADRAIDER *et al.*, 2014).

A Figura 7 ilustra a estrutura hexagonal da fase mais estável da alumina, denominada de coríndon.

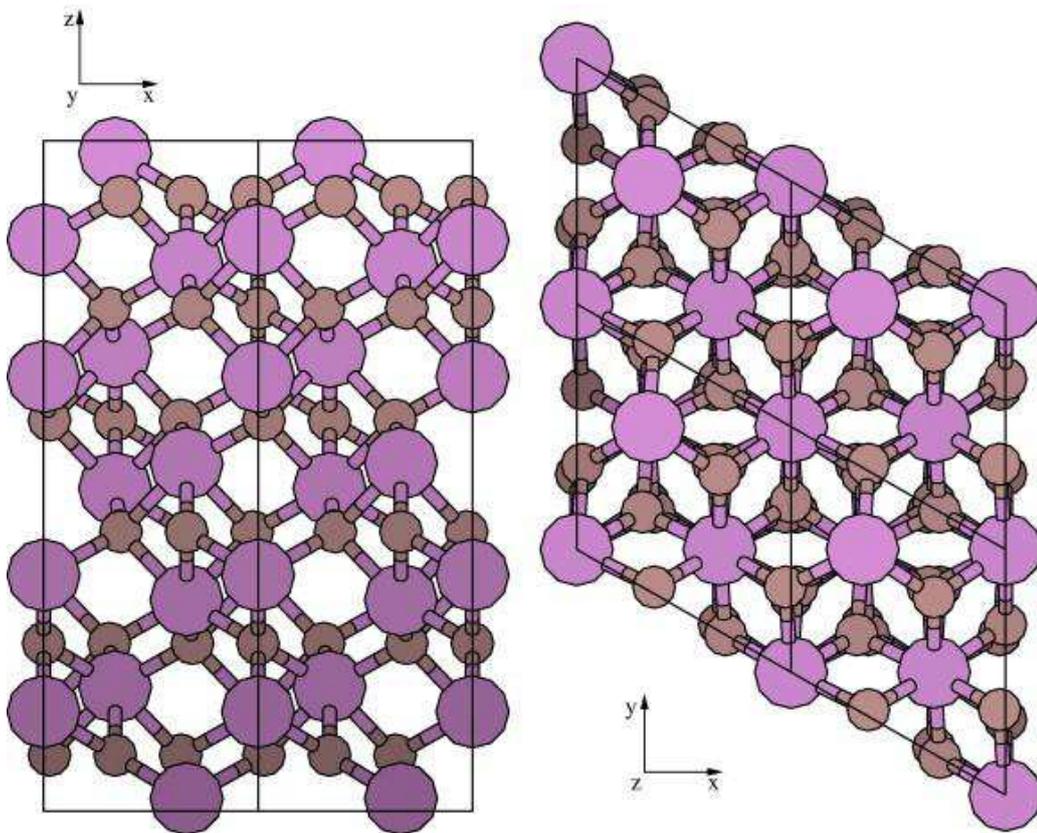


Figura 7 - Estrutura hexagonal do cristal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: as esferas maiores representam átomos de 'Al' e as esferas de dimensões menores os átomos de 'O' (Lushtinetz *et al.* 2008).

Alumina é conhecida por ter várias formas, incluindo a forma cristalográfica mais estável termicamente, a α - Al_2O_3 e as formas meta-estáveis, tais como γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 e δ - Al_2O_3 (LEVIN 1998 *apud* LIU *et al.*, 2014). Dessas, a fase cristalina estável da alumina é considerada um dos materiais cerâmicos mais importantes (LUSCHTINETZ *et al.*, 2008).

A alumina tem sido bastante empregada em aplicações sobre substratos metálicos para aumentar a resistência à corrosão, desgaste superficial, isolamento elétrico, barreira contra ações naturais (interferências do meio ambiente) e dureza elevada para ferramentas de corte. Em revestimento cerâmico é muito utilizada por possuir vantagens como baixo consumo de energia, curto tempo de processamento e aquecimento rápido (ADRAIDER *et al.*, 2014).

É amplamente utilizada como abrasivos, fibras comerciais para aplicações de alto desempenho, próteses e inúmeras outras. Suas aplicações industriais muitas vezes demandam junção de unidades em forma simples para criar conjuntos mais complexos e utilizáveis como fixação mecânica, brasagem e soldagem de difusão, comumente utilizadas para cerâmicas de alto desempenho (LIN *et al.*, 2014).

Segundo citações reportadas por Daguano *et al.* (2006), cerâmicas que apresentam maior tenacidade à fratura minimizando sua fragilidade, boa biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste e são cerâmicas com alto potencial a serem substitutas aos materiais metálicos convencionalmente utilizados. Dentre os novos materiais utilizados para alcançar essas propriedades, cerâmicas a base de alumina se destacam, já que apresentam essas combinações de propriedades requeridas. Esses materiais também são amplamente estudados devido à adsorção, propriedades eletrônicas e biomédicas (HE e LIU, 2012). Xu *et al.* (2015) citam que cerâmicas porosas de alumina, devido à sua estabilidade química, alta resistência à temperatura, elevada área de superfície e porosidade são utilizadas em campos como isolamento térmico, suporte de catalisador, filtros para metal fundido, infiltração e implantes.

A alumina na forma de pó quando adicionada a água, as partículas atraem-se mutuamente, resultando em uma suspensão floculada. A floculação ocorre devido às forças de Van der Waals, originadas a partir de dipolos atômicos e moleculares existentes no material, as quais apresentam sempre caráter atrativo (ORTEGA *et al.* (1997).

2.9. Métodos utilizados para obtenção de alumina

A alumina é o principal componente da bauxita, que industrialmente é purificada por meio do processo Bayer para obtenção do óxido de alumínio. Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

O processo industrial Bayer para obtenção de alumina apresenta desvantagens como, por exemplo: problema de corrosão, é dividido em várias etapas e ainda há o efeito negativo da matéria orgânica que durante a etapa de precipitação da gibsita, se não controlado, o oxalato no licor gera até certo nível de supersaturação, antes da cristalização, partículas com geometria de agulhas. Essas partículas de oxalato de sódio, gibsita, resultam na aglomeração de partículas finas, indesejáveis para obtenção de uma calcinação ideal da alumina (HIND *et al.*, 1999).

Por essas razões junto à necessidade da obtenção de aluminas com maior controle de homogeneidade química e com menor valor para faixa de distribuição de partículas, alguns métodos químicos são utilizados para obtenção de alumina em escala de laboratório.

Dentre os métodos não convencionais que as pesquisas vêm apresentando para síntese de aluminas podem ser citados: o método por reação de combustão: Cordeiro *et al.* (2010) e Freitas *et al.* (2006); síntese hidrotermal: Qu *et al.* (2005), Ji *et al.* (2012) e Zhu *et al.* (2009); Sol-Gel: Hão *et al.* (2007), Inbaraj *et al.* (2012) e Lei *et al.* (2012); termólise: He e Liu (2012) e Babich *et al.* (2007); fundição de congelamento: Tang *et al.* (2014) *apud* Xu *et al.* (2015) e o método Pechini: Hernández e González (2002), Zaki *et al.* (2012a), Silva *et al.* (2014c) e Bitencourt *et al.* (2010).

Dentre estes, o método Pechini possibilita a síntese de nanopós por meio de uma metodologia simples, rápida, com a utilização de poucos reagentes e sem a necessidade de aparelhagem sofisticada.

2.10. Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado em 1967 por Magio Pechini, Pechini (1967), onde o mesmo usou ácido cítrico como agente quelante para a captura de cátions, os quais foram dissolvidos em solução de etilenoglicol, e em seguida, aquecida a solução para promover esterificação e polimerização para formar um gel de resina. A resina foi levada para a etapa de pirólise a uma temperatura em torno de 300°C para eliminação da matéria orgânica. Finalmente, o material após pirolisado foi calcinado a temperaturas mais elevadas para formar nanopartículas. Usando o método, Pechini sintetizou com sucesso pós cerâmicos de BaTiO₃ (titanato de bário), BaZrO₃ (zirconato de bário) e BaNb₂O₆ (metaniobate de bário) (HSIEH *et al.*, 2012).

O princípio do método Pechini é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente.

O primeiro passo na metodologia para essa síntese é preparar complexos de metais quelatos estáveis, tais como complexos de metal em ácido cítrico. A maioria dos complexos de metal em ácido cítrico é solúvel e estável em uma mistura de etilenoglicol e água, Kakihana (1996), o ácido cítrico é utilizado para coordenar os íons metálicos e o etilenoglicol como um solvente para o processo de polimerização entre o ácido cítrico e o etilenoglicol para formatar uma resina do tipo poliéster (WORAYINGYONG *et al.*, 2008).

Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol (PECHINI, 1967). Um aquecimento prolongado, com evaporação concomitante do excesso de etilenoglicol, gera a poliesterificação criando um precursor de resina polimérica.

O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a quebra do polímero e a expansão da resina forma o que se denomina “*puff*”. O “*puff*” ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado que mostra um reticulado macroscópico frágil, Barbosa *et al.* (2005), que por tratamento térmico, possibilita a obtenção de partículas finas de óxidos (COSTA *et al.* 2007).

A Figura 8 ilustra a sequência para a síntese de nanopós pelo método Pechini.

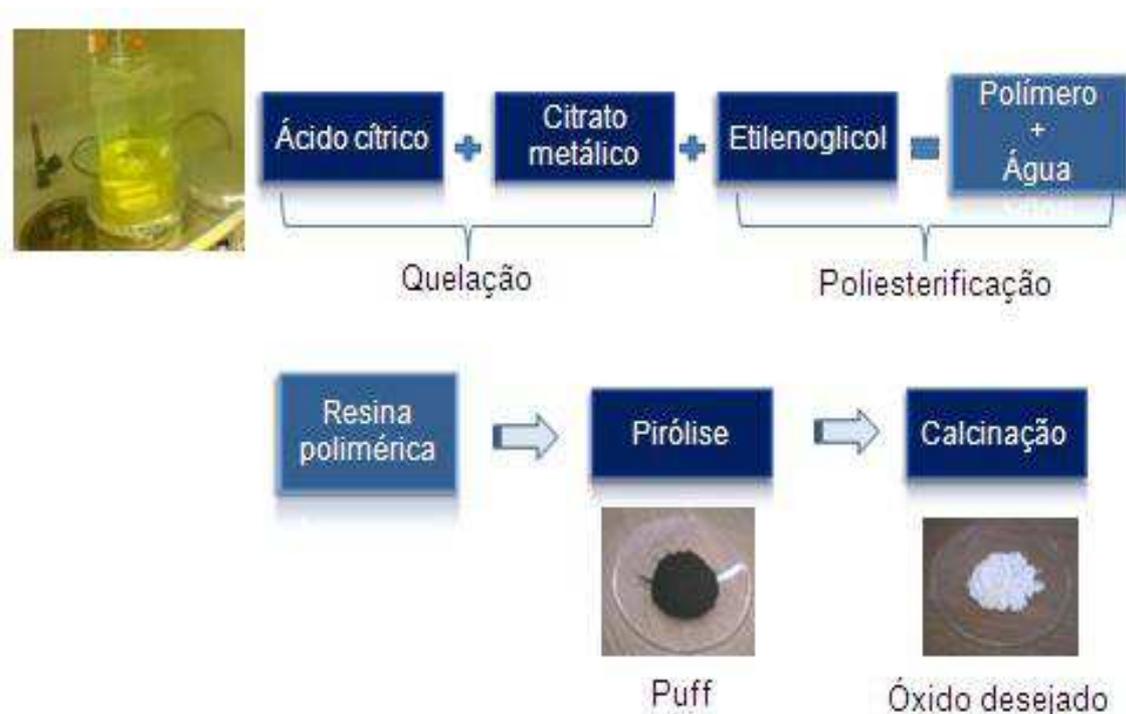


Figura 8 - Sequência da síntese de materiais utilizando o método Pechini.

Este método tem sido usado com sucesso para produzir amostras de alta qualidade devido a alto potencial para obter materiais a baixa temperatura de processamento, curto tempo de recozimento, alta pureza dos materiais produzidos e melhores propriedades (OUMEZZINE *et al.* 2015), oferece muitas vantagens sobre as reações no estado sólido convencional, é um método que facilita a mistura dos precursores a nível molecular, Kumar *et al.* (2015), maior homogeneidade química, Mendes *et al.* (2013) e controle estequiométrico (COSTA *et al.*, 2007).

No entanto, os inconvenientes do método são: o desperdício de energia no tratamento térmico para a remoção eficaz de precursores orgânicos, Boldrini *et al.* (2012), pode apresentar alto custo de alguns reagentes e a reação de condensação entre ácido cítrico e etilenoglicol que pode ocorrer em qualquer carboxila do ácido cítrico sendo difícil a previsão de processos como aumento da cadeia polimérica (ALBERICI *et al.*, 2005).

2.10.1. Variações do método Pechini

Em seus estudos, Pechini (1967) mostrou que a melhor relação de ácido cítrico:etilenoglicol é de (40/60)% em massa. Atualmente, em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela. É possível variar a relação ácido cítrico:cátion metálico ou ainda a relação entre ácido cítrico:etilenoglicol. Várias pesquisas têm sido direcionadas para avaliar como essas relações têm alterado, na maioria das vezes de forma significativa, as propriedades dos pós obtidos e gerado uma melhor qualidade na aplicação a qual se destina.

A relação ácido cítrico:cátion metálico é um fator importante na estequiometria dos óxidos. Conforme citado por Carreño *et al.* (2002), Chu e Dunn (1987) obtiveram óxidos supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pelo processo de citrato amorfo usando uma relação ácido cítrico:cátion metálico igual a um equivalente grama, sendo esta a quantidade mínima de ácido cítrico necessária para coordenar todos os íons metálicos.

Costa *et al.* (2007) avaliaram o efeito da relação 2:1 e 6:1 de ácido cítrico:cátions metálicos na síntese de pós de ZnO sobre o tamanho das partículas. Os resultados mostraram que o aumento da rede polimérica ocasionou uma redução no tamanho dos cristalitos, ou seja, aumentando-se a quantidade da proporção de ácido cítrico:cátions metálicos, aumentou-se à distância entre os *clusters*, o que favoreceu a um menor crescimento da partícula.

Ribeiro *et al.* (2010) investigaram a influência da relação 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 de ácido cítrico:cátion metálico sobre as características estruturais e morfológicas do dióxido de titânio. Os resultados mostraram que o aumento da proporção entre o ácido cítrico e os cátions metálicos utilizada na preparação das amostras, favoreceu o surgimento da segunda fase rutilo, a qual contribuiu para o aumento do tamanho de cristalito e tamanho das partículas, com redução da área superficial.

Yang *et al.* (2005) obtiveram pós policristalinos de tamanhos nanométricos de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ avaliando os efeitos da variação das razões molares de ácido cítrico:íons metálicos sobre as propriedades do pó. Com a proporção de ácido cítrico:cátion metálico em 3:4 foi observada a transformação da estrutura romboédrica para a estrutura cúbica, com superfície suave. Em contraste, com uma

maior proporção de ácido cítrico:íons metálicos a 3:5, os autores observaram algumas fissuras.

Souza (2005) em seu estudo sintetizou pós de $Sr_xCo_{1-x}TiO_3$ utilizando a relação de massa 60:40 de etilenoglicol:ácido cítrico onde atingiram um bom controle estequiométrico com apresentação de uma estrutura cristalina em temperaturas tão baixas quanto $600^\circ C$ e a formação do $SrTiO_3$ sem a presença de fases secundárias.

2.11. Aplicações do método Pechini

Devido às vantagens apresentadas pelo método Pechini, a sua utilização na síntese de nanopós tem despertado o interesse de pesquisadores que nos últimos anos tem aplicado o método para um vasto campo de áreas tecnológicas na qual se enquadre o pó produzido. Um desses materiais é a alumina. A literatura tem apresentado resultados onde a síntese desse material pelo método Pechini se sobressai quando comparado ao mesmo material comercializado ou obtido por outro método de síntese química. Dentre algumas pesquisas podem ser citadas:

Valderruten *et al.* (2015) preparam alumina a partir de diferentes precursores inorgânicos através do método Pechini e compararam com outra alumina preparada pelo método de sol-gel. Os resultados indicaram que as amostras preparadas pelo Pechini têm uma mistura de γ -alumina e boemita, uma condição que favorece em atividades catalíticas. A alumina preparada pelo método sol-gel foi menos cristalina, devido ao alto teor de boemita. Estes resultados indicam que tanto a natureza do precursor quanto o método de síntese afeta fortemente a atividade catalítica de alumina.

Bitencourt *et al.* (2010) obtiveram amostras de neodímio dopado e não dopado com alumina utilizando duas técnicas diferentes: Pechini e sol-gel. Os resultados mostraram que as dimensões dos aglomerados produzidos pelo método Pechini são menores do que os produzidos por sol-gel.

Hernández e González (2010) utilizaram o método Pechini para sintetizar a α -alumina. Diferentes resinas foram preparadas de modo a comparar o efeito da fonte de aquecimento (forno de microondas ou radiação infravermelho convencional) durante a poliesterificação. Os autores concluíram que o controle do etilenoglicol e a

proporção do ácido cítrico são importantes para obter aglomerados fracos de partículas, que são necessários para atingir os precursores porosos. Comparando com uma fonte de infravermelhos convencional, a 2,45 GHz o aquecimento em forno de microondas reduz o tempo da reação de poliesterificação, em grande medida, seguido por uma formação de resina polimérica sólida; no entanto, os mecanismos de reação não mudam. O pó de alumina com melhores propriedades foi sintetizado através da aplicação da radiação de microondas.

Zaki *et al.* (2012a) sintetizaram α -alumina na fração de massa 98,95% utilizando temperatura de calcinação de 925°C. A síntese foi realizada utilizando um polímero preparado a partir de ácido cítrico e etilenoglicol através do método de fusão de mistura. A alumina resultante consistiu de nanopartículas de 8-16 nm. A fração de massa de α -alumina foi dependente da concentração de sal de alumínio e de soluções do precursor de polímero, enquanto que a área da superfície do produto final, foi dependente da fração da massa de θ -alumina.

Zaki *et al.* (2012b) propuseram modificar a área superficial da α -alumina sintetizada pelo método Pechini. A síntese foi realizada utilizando um polímero tal como um agente quelante. O polímero foi preparado a partir de ácido cítrico e ácido acrílico pelo método da fusão de mistura. A α -alumina resultante apresentou cristalinidade de 98,16% após calcinação a 900°C, com nanopartículas cilíndricas de 100-200 nm de comprimento e diâmetro <25 nm, com uma área superficial relativamente elevada.

Choi *et al.* (2008) investigaram os efeitos da adições de alumina sobre a densificação e o crescimento de grãos de cerâmica $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ através da utilização de pós sintetizados pelo método Pechini. Tanto a densidade como o tamanho de grão sinterizado foram elevados rapidamente até 1 % molar de alumina, e em seguida diminuiu com a adição de alumina. O crescimento do grão foi encontrado para um teor de alumina mais elevado, acima de 2 % em mol.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para confecção das membranas a pesquisa foi dividida em quatro etapas. A primeira foi a preparação da massa para confecção do suporte em disco e suas caracterizações. A segunda correspondeu à obtenção da camada intermediária junto as suas caracterizações. A terceira etapa foi referente à síntese de alumina para produção da camada filtrante e suas caracterizações. E a quarta etapa foi à confecção da membrana tubular com os melhores parâmetros avaliados na geometria de discos com suas respectivas caracterizações e testes de separação. A metodologia utilizada encontra-se resumida no esquema ilustrado na Figura 9.

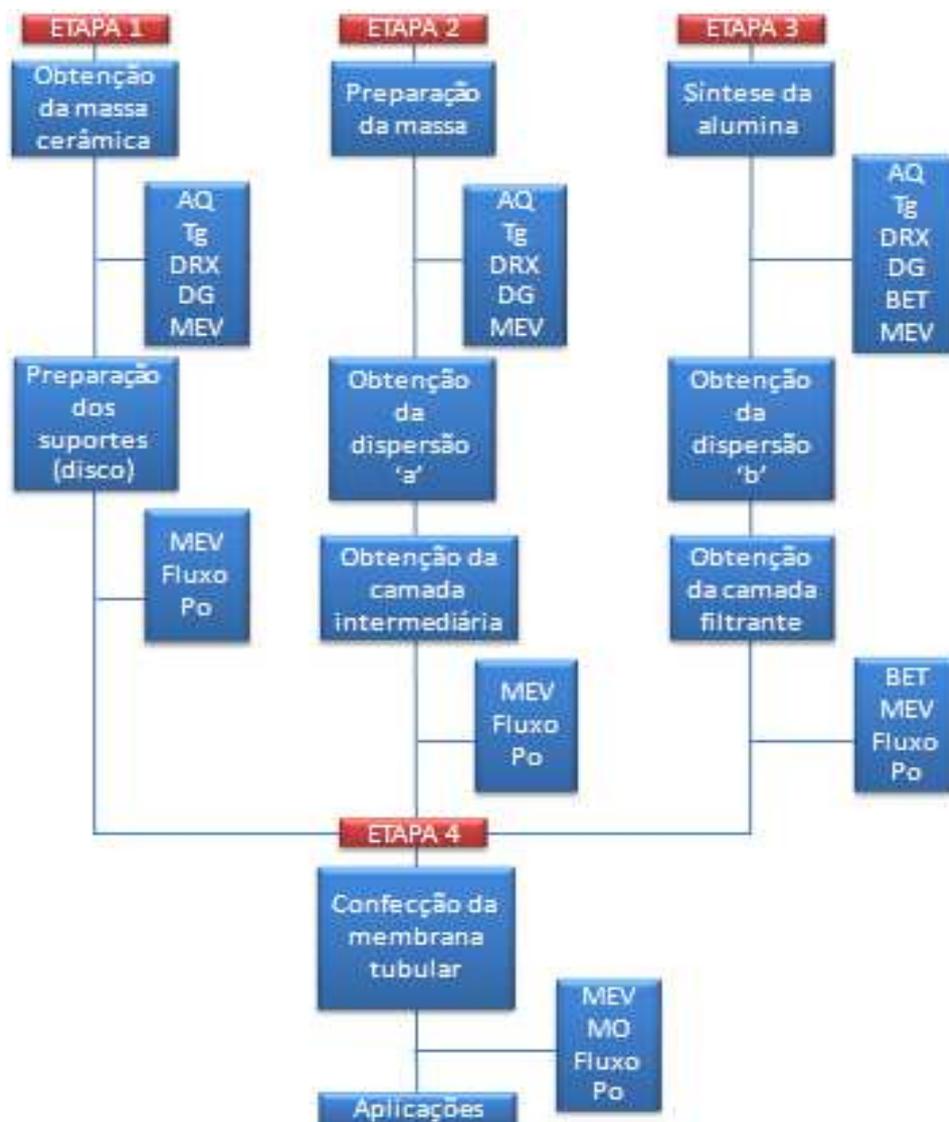


Figura 9 - Fluxograma descritivo do desenvolvimento da pesquisa (AQ- análise química, Tg- termogravimetria, DRX- difração de raios X, DG- granulometria, MEV- microscopia eletrônica de varredura, BET- análise textural, Po- porosimetria).

3.1. Materiais

3.1.1. Etapa I

3.1.1.1. Preparação dos suportes na geometria de disco

Para obtenção dos suportes foram utilizados como matérias-primas:

- ✓ Alumina comercial (Treibacher);
- ✓ Bentonita proveniente de Boa Vista no estado da Paraíba;
- ✓ Amido de milho (Maizena);

3.1.2. Etapa II

3.1.2.1. Preparação da massa cerâmica para obtenção da camada intermediária da membrana

Para preparar a massa cerâmica foi utilizada:

- ✓ Argila plástica caulinítica cedida pela empresa ARMIL.

3.1.2.2. Preparação da dispersão 'a' para obtenção da camada intermediária da membrana.

Para preparar a dispersão foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- ✓ Massa cerâmica (anteriormente preparada);
- ✓ Poli-acrilato de amônio – Drew (defloculante);
- ✓ Álcool polivinílico-PVA (ligante);
- ✓ Antiespumante à base de silicone;
- ✓ Água destilada.

3.1.3. Etapa III

3.1.3.1. Síntese da alumina

Os reagentes utilizados para a síntese da alumina pelo método Pechini estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese da alumina.

| | Fórmula química | Massa molecular (g/mol) | Pureza (%) | Marca |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|---------|
| Ácido cítrico monohidratado | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ | 210,44 | 99,5-100 | Nuclear |
| Nitrato de alumínio | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 375,13 | 98-100 | Vetec |
| Etilenoglicol | $C_2H_8O_2$ | 62,07 | 99,5 | Vetec |

3.1.3.2. Preparação da dispersão 'b' para obtenção da camada filtrante

Para preparar a dispersão 'b' foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- ✓ Alumina (sintetizada pelo método Pechini);
- ✓ Álcool polivinílico-PVA (ligante);
- ✓ Poli-acrilato de amônio – Drew (defloculante);
- ✓ Água destilada.

3.1.4. Etapa IV

3.1.4.1. Obtenção da membrana tubular

Para confecção da membrana na geometria tubular foram utilizados os mesmos materiais utilizados na confecção da membrana na geometria de disco, acrescentando apenas o lubrificante, oleína, na composição da massa do suporte, para facilitar o processo de extrusão dos tubos.

3.1.4.2. Aplicação das membranas

As membranas anisotrópicas tubulares fabricadas foram direcionadas a aplicações para separação de diferentes espécies. Para tanto, foram utilizados os materiais citados a seguir:

3.1.4.2.1. Separação de óleo em emulsão água-óleo

Para aplicação das membranas no tratamento de efluente petrolífero foi utilizado uma emulsão óleo-água, proveniente da estação coletora de Petróleo da fazenda Belém de Amaro da Petrobrás, localizada na cidade de Mossoró-RN, com concentração de óleo de 70 mg/L.

3.1.4.2.2. Separação de *índigo blue*

No tratamento do efluente têxtil foi utilizada uma solução preparada com o *índigo blue*, cedido pela empresa Santana Textiles S/A, situada no município de Horizontes-CE.

3.1.4.2.3. Clarificação da água do Rio Gramame

Para aplicação no tratamento de águas foi utilizado um efluente bruto do Rio Gramame coletado da fazenda Ibura em Pedras de Fogo, localizado no litoral paraibano.

3.1.4.2.4. Separação de Caseína

Para separação da caseína foi utilizado o produto comercial da marca *Body Size*, com 95% de pureza.

3.2. Metodologia

3.2.1. Etapa I

3.2.1.1. Obtenção da massa cerâmica para confecção dos suportes na geometria de disco

Inicialmente foram misturados a seco 90% da alumina comercial com 10% de bentonita. Essa proporção foi realizada com base em trabalhos anteriormente realizados, França (2006). Após completa homogeneização dos materiais foi adicionado 10% de água e 2% de amido de milho, para fornecer resistência mecânica às peças conformadas para propiciar o seu manuseio sem danificá-las.

Para caracterização da massa obtida a mesma foi passada em peneira #200 (abertura 0,075 mm), segundo classificação da ABNT. Uma amostra desse material foi levada para estufa a 100°C/24h para serem efetuadas as caracterizações por análise química, análise térmica, difração de raios X, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1.2. Conformação dos suportes

A conformação dos suportes na geometria de discos planos foi feita por meio de prensagem uniaxial em uma prensa da marca RIBEIRO com capacidade para 15000 kg. As peças foram conformadas com 240 kgf/cm² de pressão em um molde de aço inoxidável tratado termicamente com diâmetro interno de 4 cm. Para cada suporte foi utilizado 10 g da massa cerâmica relatada no item 3.2.1.1.

3.2.1.2.1. Secagem e queima dos suportes

Após conformados os suportes permaneceram durante 7 dias dentro de uma câmara úmida com 100% de umidade relativa a temperatura ambiente, seguida da secagem em estufa a 60°C/24h.

Os suportes foram submetidos à etapa de queima em um forno elétrico Linn da Elektro Therm a 1200°C/1h, obedecendo à curva de queima apresentada na Figura 10, elaborada com base na curva termogravimétrica da massa cerâmica.

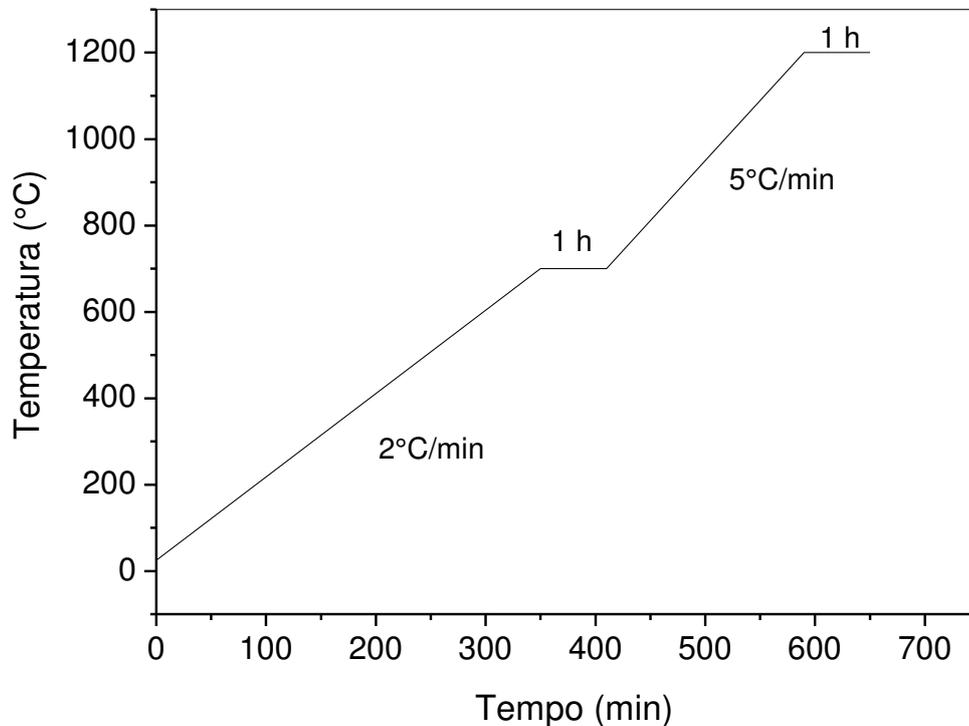


Figura 10 - Patamares de queima dos suportes: taxa de aquecimento, faixa de temperatura e tempo de permanência.

A curva ilustrada demonstra a primeira etapa de queima do suporte dentro da faixa de temperatura entre 25 e 700°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min e tempo de permanência de 1 h.

A segunda etapa ocorre dentro da faixa de 700 e 1200°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min com 1 h de permanência. Percebe-se que no primeiro intervalo de queima do suporte a taxa de aquecimento foi mais lenta. Esse fato está associado a análise termogravimétrica da massa cerâmica cujo resultado ilustrou maior perda para essa faixa de temperatura.

3.2.2. Etapa II

3.2.2.1. Obtenção da dispersão 'a'

A dispersão foi preparada em duas proporções: (70-30)% e (80-20)% de (água-argila). Inicialmente foi feita a mistura da argila com água destilada em um becker com 0,0028 g/mL de defloculante. Este teor de defloculante foi determinado pelo ensaio de viscosidade mínima em um viscosímetro Brookfield. O ligante dissolvido (1g) foi adicionado à dispersão (água-argila) que foi transferida para um agitador Hamilton beach modelo 930, a uma velocidade de 17000 rpm para gerar uma maior dispersão das partículas em suspensão. Após 30 min foi adicionado 1 gota de antiespumante para eliminar a espuma formada durante a etapa de agitação. A dispersão permaneceu por mais 30 min dentro de um dessecador sob vácuo para eliminar bolhas que por ventura tenham permanecido.

3.2.2.2. Obtenção da camada intermediária

Para obtenção da camada intermediária foi feita a deposição da dispersão 'a' sobre o suporte. A deposição foi feita manualmente, imergindo o suporte vedado em uma de suas faces, dentro de um becker contendo a dispersão, em tempos de 10, 20 e 30 s.

Antes da deposição da dispersão foi realizada uma lavagem dos suportes em clorofórmio durante 24 h dentro de um becker para eliminação de possíveis substâncias orgânicas presentes na superfície do suporte.

O conjunto (suporte com camada intermediária) foi submetido a uma primeira etapa de secagem por 24 h em temperatura ambiente, 25°C, seguido de uma segunda etapa em estufa a 60°C/24h. A queima do conjunto foi realizada em forno elétrico a temperatura máxima de 1200°C seguindo os patamares ilustrados na Figura 10 do item 3.2.1.2.1.

Para definir a temperatura de queima da camada intermediária (1200°C), foram confeccionados dois corpos de provas na forma de disco plano, seguindo a mesma metodologia para conformação do suporte, utilizando-se a massa cerâmica (da camada intermediária) para serem queimadas a 1200°C e a 1300°C, a fim de

serem caracterizadas por análise de porosimetria por intrusão ao mercúrio para verificar qual dessas temperaturas gerou menor tamanho de poro e maior porosidade.

3.2.3. Etapa III

3.2.3.1. Síntese da alumina pelo método Pechini

A Figura 11 ilustra o fluxograma da metodologia utilizada na obtenção da alumina pelo método Pechini.



Figura 11 - Fluxograma da obtenção da alumina pelo método Pechini.

A síntese da alumina pelo método Pechini foi realizada nas proporções molares de ácido cítrico:cátion metálico de 2:1, 3:1 e 4:1. O etilenoglicol foi adicionado a uma razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967).

Os cálculos para determinar as quantidades dos reagentes empregados na síntese para obtenção das aluminas encontram-se detalhados no apêndice A.

Para início da síntese foi efetuada a diluição do ácido cítrico em 400 mL de água destilada dentro de um becker colocado sobre uma placa aquecedora com agitação a 70°C. Após homogeneização completa da solução foi adicionado (aos poucos) o nitrato de alumínio. A solução permaneceu na mesma temperatura (70°C) e agitação durante 24 h para favorecer a etapa de esterificação. Passadas as 24 h foi adicionado o etilenoglicol e a temperatura da placa foi elevada para o máximo (400°C), obtendo-se dessa forma uma resina polimérica que foi transferida para um forno mufla a 400°C/1h para etapa de pirólise, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O material pirolisado foi resfriado no interior do próprio forno mufla por aproximadamente 24 h.

Os pós pirolisados foram transferidos para um almofariz e passados em peneira malha #325, abertura 45 µm, segundo classificação da ABNT, para realização de uma análise térmica.

As amostras foram submetidas à etapa de calcinação em forno elétrico da JUNG nas seguintes temperaturas: 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C para acompanhamento das transformações de fases sofridas pelo material durante aquecimento.

Para facilitar a interpretação dos resultados, as amostras foram nomeadas em Al.05, Al.06, Al.07, Al.08, Al.09, Al.10, Al.11 e Al.12, para as aluminas calcinadas a 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, respectivamente.

A etapa de calcinação obedeceu à curva de aquecimento apresentada na Figura 12.

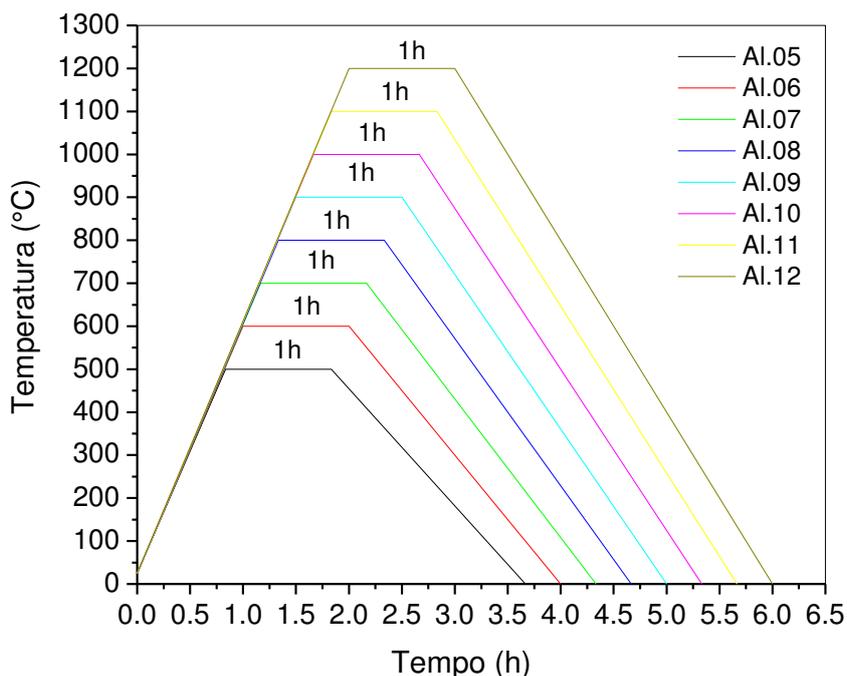


Figura 12 - Curvas de aquecimento para a etapa de calcinação das aluminas sintetizadas.

Após realização de todas as caracterizações da alumina sintetizada pelo método Pechini de acordo com a metodologia apresentada, foi definida uma relação de ácido cítrico:cátion metálico e uma temperatura de calcinação para obtenção da alumina a ser utilizada na camada filtrante da membrana.

3.2.3.1.1. Moagem da alumina sintetizada

A etapa de moagem foi necessária devido a facilidade da alumina formar aglomerados muito duros. Dessa forma foi realizado um estudo do melhor equipamento e melhor tempo de moagem até que se atingisse o menor diâmetro de aglomerado das partículas. A moagem foi realizada em dois equipamentos distintos e isolados como tentativa de desaglomerar as partículas.

O primeiro equipamento utilizado foi o ultrassom da ultrasonic cleaner marca Marconi modelo USC 2850, para os tempos de 10, 15 e 30 min. Para tal foi realizada uma mistura simples de 4 g da alumina (relação 2:1, calcinada a 1100°C) em 100 mL de água.

O segundo equipamento utilizado na tentativa de desaglomeração foi um moinho periquito da marca CT-242 da SERVITECH trabalhando nos tempos de 45,

90 e 130 min. A moagem no periquito foi realizada a úmido com uma dispersão (80-20)% de (água-alumina) junto a 150 mL de água destilada, 0,7 g de defloculante (DREW) e 1 g de ligante (PVA) anteriormente dissolvido em 10 mL de água.

Após cada ciclo de moagem para os dois equipamentos utilizados, uma amostra da mistura foi levada para análise de distribuição granulométrica para acompanhamento do tempo ideal de moagem para desaglomeração das partículas de alumina.

3.2.3.2. Obtenção da dispersão 'b'

A dispersão 'b' foi preparada na proporção (80-20)% de (água-alumina). Inicialmente foi feita a mistura de 40 g da alumina sintetizada (relação 2:1, calcinada a 1100°C) com 150 mL de água destilada e 0,7 g de defloculante. Este teor de defloculante foi utilizado com base na barbotina preparada por Cordeiro (2010) quando sintetizou alumina pelo método de reação de combustão com a finalidade de aplicá-la como camada ativa na confecção de membranas anisotrópicas. A dispersão foi submetida à homogeneização e quebra dos aglomerados durante 40 min no moinho periquito detalhado no item 3.2.3.1.1. O ligante anteriormente dissolvido só foi misturado à dispersão após 40 min de moagem para evitar a degradação do mesmo.

3.2.3.3. Obtenção da camada filtrante da membrana

A obtenção da camada filtrante da membrana foi realizada com a deposição da dispersão 'b' utilizando três metodologias distintas:

a) *A primeira deposição foi realizada utilizando a resina polimérica formada durante a síntese da alumina;*

Nesse caso, a deposição da camada filtrante sobre a camada intermediária foi realizada a partir da imersão do conjunto (suporte + camada intermediária), vedado na face do suporte com fita adesiva, por 10 s, diretamente dentro de um becker contendo a resina polimérica formada durante a síntese da alumina.

b) *A segunda deposição foi realizada com o pó resultante da etapa de pirólise da síntese da alumina;*

Nessa etapa foi preparada uma dispersão na proporção (80-20)% de (água-pó pirolisado), com o defloculante (Drew) na concentração de 0,0028 g/mL e 1 g de ligante (PVA) anteriormente dissolvido em 10 mL de água. O conjunto (suporte + camada intermediária) foi vedado na face do suporte com uma fita adesiva e imerso na dispersão durante 10 s.

c) *A terceira deposição foi realizada com a alumina sintetizada na proporção 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico, calcinada a 1100°C e moída em moinho periquito durante 45 min.*

Para obtenção da camada filtrante com a alumina calcinada foi feita a deposição da dispersão 'b' sobre a camada intermediária, imergindo o conjunto (suporte + camada intermediária) vedado na face do suporte com fita adesiva, na suspensão dentro um becker durante os tempos de 5, 10, 20 e 30 s.

A metodologia utilizada para secagem e queima da membrana após deposição da camada filtrante foi à mesma utilizada para secagem e queima do suporte, detalhado no item 3.2.1.2.1.

3.2.4. Etapa IV

3.2.4.1. Reprodução da membrana na geometria de tubos

3.2.4.1.1. Obtenção da massa cerâmica para fabricação do suporte

A obtenção da massa cerâmica para confecção dos suportes tubulares foi à mesma descrita na seção 3.2.1.1., sendo adicionado oleína como lubrificante para facilitar o processo de extrusão dos suportes.

3.2.4.1.2. Conformação dos suportes tubulares

A conformação dos suportes tubulares foi realizada no Laboratório de Membranas Cerâmicas da Universidade Federal de Campina Grande (LABCEM/UFCG), por extrusão a vácuo em uma extrusora com matriz anelar, ilustrada na Figura 13.

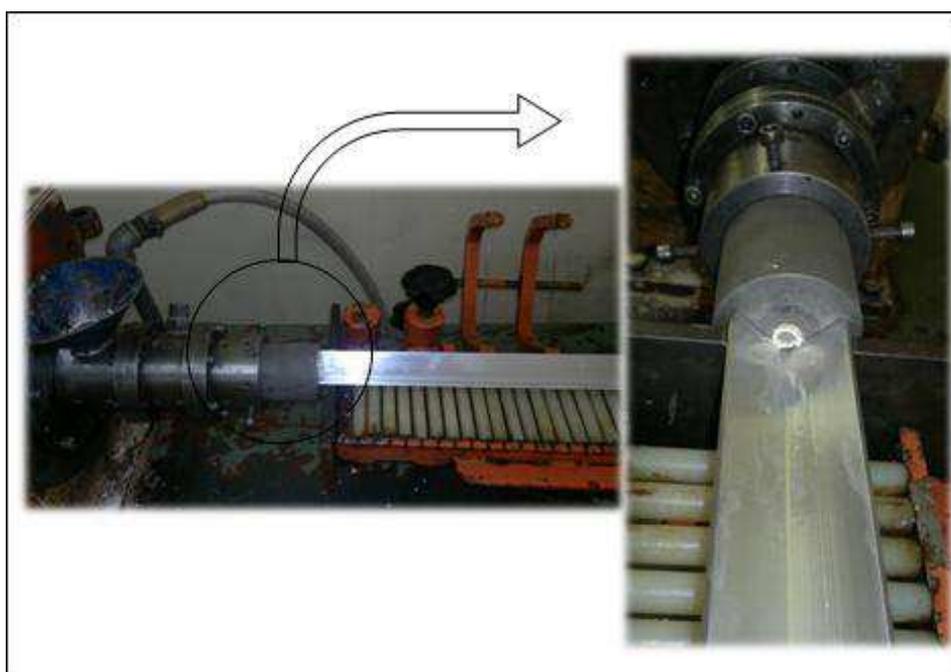


Figura 13 - Extrusora adaptada para confecção dos suportes tubulares.

3.2.4.1.1.3. Secagem e queima dos suportes tubulares

A metodologia utilizada na secagem e queima dos suportes tubulares foi à mesma utilizada na secagem e queima dos suportes confeccionados na geometria de discos, detalhado no item 3.2.1.2.1.

3.2.4.1.2. Obtenção da camada intermediária

A camada intermediária foi obtida por meio da deposição da dispersão 'a' na região interna dos suportes tubulares. A metodologia da preparação da dispersão foi

detalhada no item 3.2.2.1. A etapa de deposição da dispersão está representada esquematicamente na Figura 14.

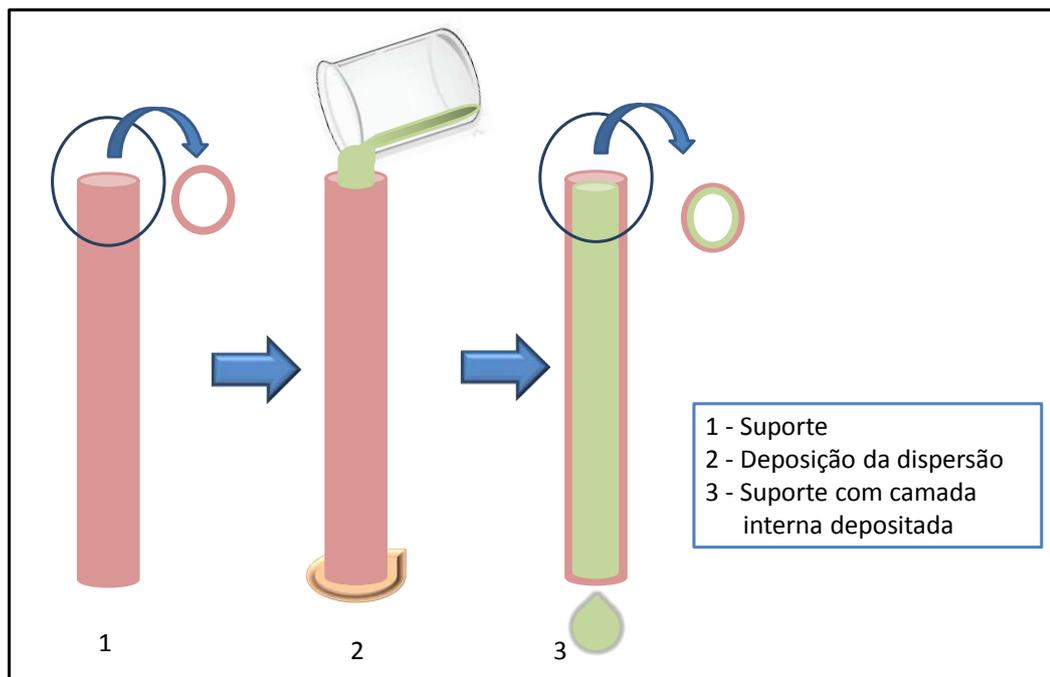


Figura 14 - Esquema referente à deposição da dispersão 'a' na região interna do suporte tubular para obtenção da camada intermediária (Silva *et al.* 2015b).

A deposição da dispersão foi realizada manualmente. Uma das extremidades do tubo, Figura 14 (2), colocado na posição vertical, foi vedada e sua região interna preenchida com a dispersão durante 10 s para obtenção da camada intermediária. Passados os 10 s, a extremidade vedada foi liberada para que o excesso da dispersão escoasse.

A etapa de secagem e queima da camada intermediária, já depositada no suporte, seguiu a mesma metodologia descrita na seção 3.2.1.2.1.

3.2.4.1.3. Obtenção da camada filtrante da membrana

A camada filtrante da membrana tubular foi obtida através da deposição da dispersão 'b', descrita no item 3.2.3.3.c, sobre a camada intermediária no tempo de 20 s, utilizando a mesma metodologia para deposição da camada intermediária, detalhada no item 3.2.4.1.2.

3.2.4.1.4. Aplicação das membranas

3.2.4.1.4.1. Preparação da emulsão água/óleo

A emulsão cedida pelo campo de produção de Amaro/RN utilizada na separação óleo-água foi submetida a uma etapa de agitação durante 30 min, antes do processo de permeação pela membrana.

3.2.4.1.4.2. Preparação da amostra do rio Gramame

A amostra da água foi coletada no rio Gramame e submetida a uma etapa de agitação durante 10 min, antes de ser aplicada ao processo de permeação pela membrana.

3.2.4.1.4.3. Preparação da solução do *índigo blue*

A solução do *índigo blue* foi preparada na concentração de 0,25 g/L. Para que a solução atingisse um pH igual a 12 com a finalidade de torná-la alcalina, foi adicionado a solução o hidróxido de sódio (NaOH). Sob agitação foi acrescentado hidrosulfito de sódio ($N_2S_2O_4$) na proporção 1:1 de hidrosulfito:índigo, obtendo-se a forma leuco-*índigo*, permanecendo sob agitação com auxílio de uma barra magnética lisa por 1 h até iniciar a reoxidação do índigo, quando então foi mantida em repouso por 24 h até obter a oxidação total.

3.2.4.1.4.4. Preparação da solução de caseína

A solução de caseína foi preparada a partir de uma mistura simples da caseína pura com água destilada na concentração de 36,68 g/L. Os cálculos para definir a quantidade da caseína utilizada foram baseados em rótulos de leites comerciais e estão apresentados no apêndice B.

3.3. Caracterizações

3.3.1. Análise química por fluorescência de raios X

A análise química foi realizada para as massas cerâmicas utilizadas na confecção dos suportes e na obtenção da camada intermediária das membranas. Essa análise foi realizada em amostras com geometria de discos com diâmetro de 10 mm feita através da espectroscopia de energia dispersiva de raios X, no equipamento EDX 700 da marca Shimadzu localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

3.3.2. Análise térmica

A termogravimetria foi efetuada para as massas cerâmicas utilizadas na confecção dos suportes, da camada intermediária das membranas e para os pós resultantes da etapa de pirólise na síntese das aluminas pelo método Pechini nas três relações avaliadas.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico, modelo RB – 3000 – 20, fabricado pela empresa BP Engenharia, com taxa de aquecimento de 12,5°C/min, em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1000°C. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

3.3.3. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi realizada tanto para a massa cerâmica utilizada na confecção dos suportes, quanto para a massa utilizada na obtenção da camada intermediária. Essa técnica foi realizada também para todas as amostras de alumina sintetizada para as três relações de ácido cítrico:cátion metálico, bem como

para todas as temperaturas de calcinação das aluminas avaliadas na presente pesquisa.

O equipamento utilizado para a difração de raios X foi um difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre e varredura de 10 a 80°, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

3.3.4. Distribuição granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para a massa cerâmica utilizada na confecção dos suportes, para a massa utilizada na obtenção da camada intermediária, para todas as amostras de alumina sintetizada para as três relações de ácido cítrico:cátion metálico avaliadas, bem como para as aluminas submetidas a etapa de moagem.

Para realização dessa análise foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro) da mastersizer marca Malvern instrumentns, modelo 2000. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

3.3.5. Análise textural por adsorção-dessorção de N_2 – BET

A análise textural foi realizada para a alumina sintetizada pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico, calcinada a 1100°C, utilizada na obtenção da camada filtrante da membrana. O equipamento utilizado foi um analisador textural Nova 3200E da Quanta Chrome, localizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmico da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UAEMa/UFCG).

3.3.6. Análise dimensional

Para avaliação da porcentagem de retração apresentada pelos suportes após a etapa de queima foi utilizada a equação 2:

$$R = \left(1 - \frac{D_q}{D_a} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

R – retração da membrana (%);

Da – dimensão do comprimento ou do diâmetro da membrana após a secagem em estufa (antes da sinterização) (em mm);

Dq – dimensão do comprimento ou do diâmetro da membrana após sinterização (em mm).

3.3.7. Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para verificar a camada intermediária depositada sobre o suporte e a camada filtrante da membrana cerâmica.

Essa técnica foi realizada em um microscópio ótico HIROX de reflexão e transmissão com acessórios 2D e variação de 50-400x, acoplado a uma estação de análise de imagem, localizado no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste da Universidade Federal de Campina Grande (CERTBIO/UFCG).

3.3.8. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia da massa utilizada na confecção do suporte, da massa utilizada na deposição da camada intermediária, foi utilizada para caracterizar as aluminas sintetizadas em todas as relações avaliadas de ácido cítrico:cátion metálico para as diferentes temperaturas de calcinação utilizadas e para avaliar a morfologia de cada camada que compôs as membranas obtidas.

Para essa técnica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550 instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

Para as massas e para a alumina sintetizada, as amostras foram preparadas através de uma diluição em acetona PA com ajuda de uma pipeta colocada sobre o porta amostra para cobertura com ouro durante 4 min e corrente de 10 mA. Para avaliar as camadas das membranas, as amostras foram fixadas no porta amostra com auxílio de uma fita de carbono para posterior metalização com ouro por 4 min e corrente de 10 mA.

3.3.9. Análise de viscosidade

A dispersão 'a' preparada com argila para obtenção da camada intermediária foi levada para análise de viscosidade onde se obteve uma curva plotada com base nos dados gerados pelo viscosímetro rotativo RV, marca Brookfield modelo DV-II+Pro localizado no Laboratório de Referência em Dessalinização na Universidade Federal de Campina Grande (LABDES/UFCG).

3.3.10. Porosimetria por intrusão ao mercúrio

A porosimetria foi utilizada para caracterizar cada camada individual que compôs a membrana cerâmica anisotrópica.

O ensaio de porosimetria de mercúrio para o suporte confeccionado na geometria de disco plano e para a camada intermediária foi realizado no porosímetro de mercúrio modelo Autopore IV, da marca Micromeritics localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG). Para as amostras referentes ao suporte tubular e a camada filtrante, foi utilizado um porosímetro de mercúrio AMINCO USA, modelo 5000PSI, localizado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/SP).

3.3.11. Fluxo com água dessalinizada

O ensaio de fluxo com água dessalinizada foi realizado para o suporte, para o conjunto suporte com camada intermediária e para a membrana, nas duas geometrias, discos planos e tubos, em diferentes três bateladas para cada amostra.

A análise de fluxo foi realizada em escala laboratorial, a temperatura ambiente, 25°C, utilizando uma pressão de 2 kgf/cm² e fluxo com escoamento convencional para as amostras em geometria de discos, como ilustrado na Figura 15 (a) e com escoamento tangencial para as amostras em geometria de tubos, Figura 15 (b), utilizando água dessalinizada.

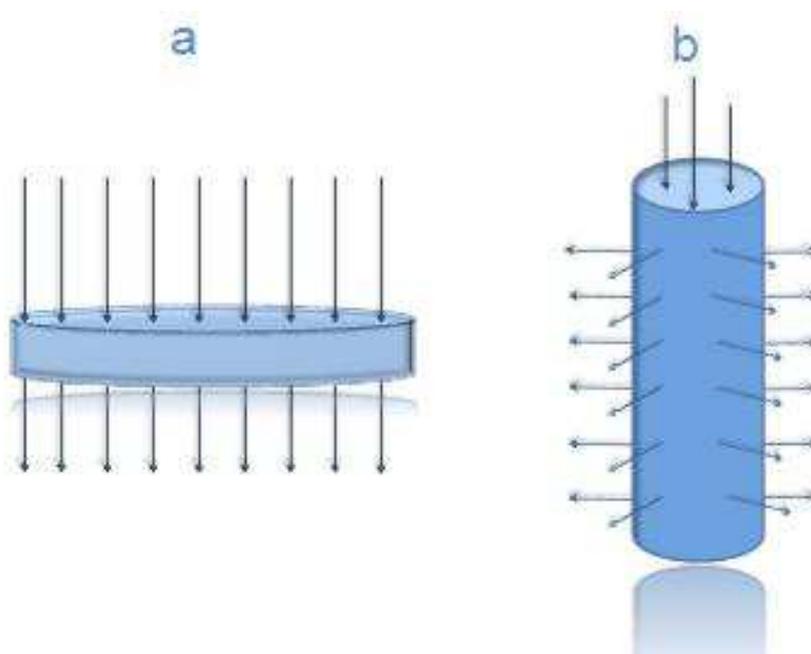


Figura 15 - Esquema para o escoamento do fluxo para as amostras confeccionadas na geometria de discos planos e na geometria de tubos.

As Figuras 16 e 17 mostram o esquema do sistema de fluxo utilizado para as membranas confeccionadas na geometria de discos planos e na geometria de tubos, respectivamente.

No sistema para coletar o fluxo permeado foi utilizado um reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros, uma bomba centrífuga, marca Procon, série 5,1725 rpm, pressão máxima de 17,34 kgf/cm², com vazão ajustada em

300 L/h, um reator e dois manômetros, com escalas de 0 a 14 kgf, para medir a pressão do fluxo de água no sistema.

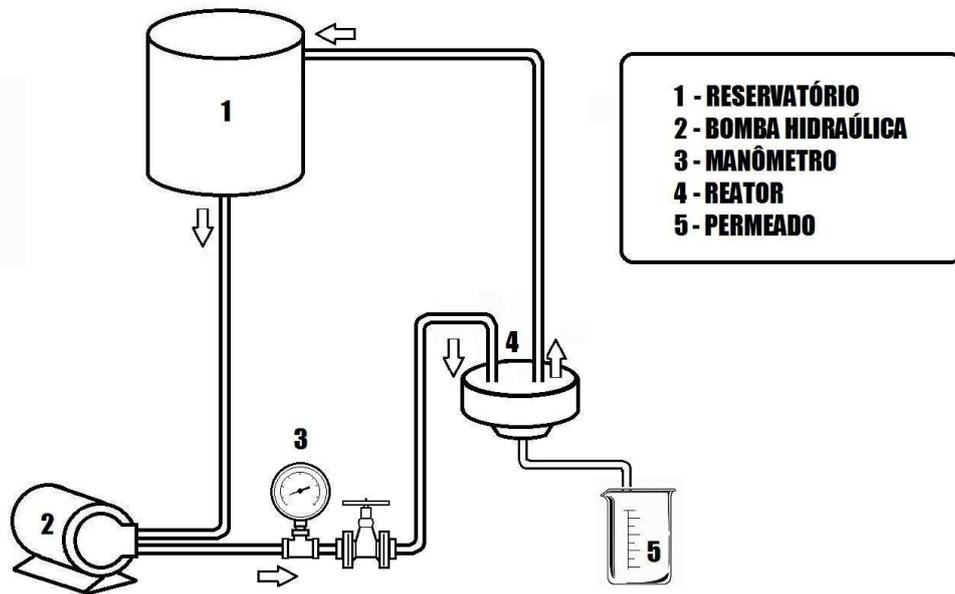


Figura 16 – Esquema do sistema de fluxo utilizado para as membranas confeccionadas na geometria de discos planos.

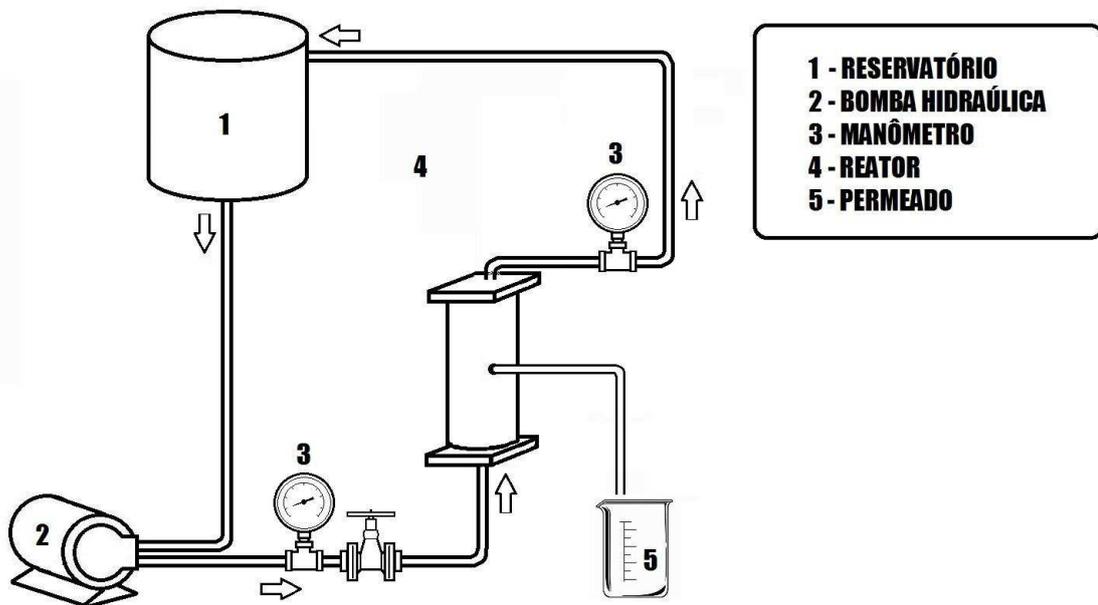


Figura 17 – Esquema do sistema de fluxo utilizado para as membranas confeccionadas na geometria de tubos.

A medida para a coleta do fluxo permeado foi realizada a cada 5 min durante a análise e o tempo total de coleta foi de acordo em que a medida do fluxo mantivesse estabilizado.

Para o cálculo do fluxo permeado através das membranas (J_0) foi utilizada a equação 3.

$$J_0 = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \cdot A} \quad (3)$$

Sendo:

$m_{\text{água}}$ – quantidade da água permeada durante o intervalo de tempo t_c (em kg);

t_c – intervalo de tempo da coleta de água permeada pela membrana (em h);

A – área útil da membrana (m^2).

A área útil ‘A’ da membrana confeccionada na geometria de disco plano foi calculada através da Equação 4 e para a geometria de tubo foi calculada pela Equação 5:

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (4)$$

Onde:

r – raio da membrana.

$$A = d \cdot \ell \cdot \pi \quad (5)$$

Onde:

d – diâmetro da membrana

ℓ - comprimento útil da membrana

3.3.12. Permeabilidade

A permeabilidade é um parâmetro tipicamente utilizado para indicar a capacidade da membrana para processos de permeação. A permeabilidade é calculada a partir da linearidade de um gráfico plotado dado pela pressão em função

do fluxo permeado pela membrana. A equação 5 mostra como pode ser encontrada a constante de permeabilidade da membrana.

$$P = \frac{J}{\Delta p} \quad (6)$$

Onde:

J – fluxo;

P – coeficiente de permeabilidade;

Δp – diferença de pressão.

3.3.13. Fluxo com efluentes

A metodologia utilizada para coleta do permeado utilizando os efluentes aplicados na pesquisa foi a mesma metodologia utilizada quando permeado a água dessalinizada pela membrana. A aplicação foi realizada para as membranas fabricadas na geometria de tubos.

3.3.14. Teor de óleos e graxas - TOG

A análise de TOG foi realizada para verificar o teor de óleo presente na emulsão óleo-água utilizada na alimentação e no permeado durante a aplicação da membrana e no permeado. A caracterização foi realizada segundo a metodologia desenvolvida por Queiróz *et al.* (2014), no Laboratório de Referência em Dessalinização da Universidade Federal de Campina Grande (LABDES/UFCG).

3.3.15. Cor e Turbidez

O ensaio de cor e turbidez foram realizados para caracterizar a solução de *índigo blue*, na alimentação e no permeado. Para avaliar a turbidez foi utilizado o turbidímetro portátil, marca Hach, modelo 2100P e para avaliar a cor foi utilizado o colorímetro Nessler quantil 200 da Policontrol, ambos localizados no Laboratório de Referência em Dessalinização da Universidade Federal de Campina Grande (LABDES/UFCG).

3.3.16. Caracterização físico-química do efluente do rio Gramame

O efluente hídrico oriundo do rio Gramame foi caracterizado, antes e após passar pelas membranas, quanto aos parâmetros de cor, turbidez, condutividade elétrica, dureza em cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), alcalinidade, cloreto (Cl^-), sulfato, nitrato, nitrito, amônia, silício, alumínio, sódio e potássio e ferro total. A metodologia empregada foi o Standard Methods, *American Water Works Association (AWWA)* (CLESCERI *et al.*, 1998) e toda a caracterização foi realizada no Laboratório de Referência em Dessalinização da Universidade Federal de Campina Grande (LABDES/UFCG).

3.3.17. Quantificação de proteína

A concentração de caseína foi determinada na alimentação e no permeado pela membrana. A metodologia utilizada foi a Kjeldahl, Jones (1991) e foi realizada no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Alimentos / Laboratório Microbiologia da Universidade Estadual da Paraíba (LCTA/UEPB).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Etapa I – Preparação dos suportes na geometria de discos

4.1.1. Caracterização da massa cerâmica para confecção dos suportes

4.1.1.1. Análise química

A Tabela 3 apresenta os resultados da composição química da massa cerâmica preparada para confecção do suporte da membrana.

Tabela 3 - Composição da massa utilizada para confecção dos suportes.

| Óxidos presentes na amostra | Percentuais (%) |
|-----------------------------|-----------------|
| Al_2O_3 | 92,554 |
| SiO_2 | 5,700 |
| Fe_2O_3 | 0,964 |
| SO_3 | 0,301 |
| BaO | 0,222 |
| CaO | 0,137 |
| Sm_2O_3 | 0,064 |
| K_2O | 0,025 |
| V_2O_5 | 0,022 |
| ZnO | 0,011 |

De acordo com a Tabela 1 percebe-se que a massa cerâmica é composta basicamente por óxido de alumínio, encontrado no percentual de 92,5%. O segundo maior percentual foi de 5,70% sendo referente à presença de sílica. Os demais óxidos ilustrados na tabela apresentaram-se em percentuais insignificantes para confecção do suporte. Estes resultados estão de acordo com a composição pre-estabelecida de 90% de alumina e 10% de bentonita.

4.1.1.2. Análise térmica

A Figura 18 apresenta a curva referente à perda de massa da composição utilizada para obtenção dos suportes.

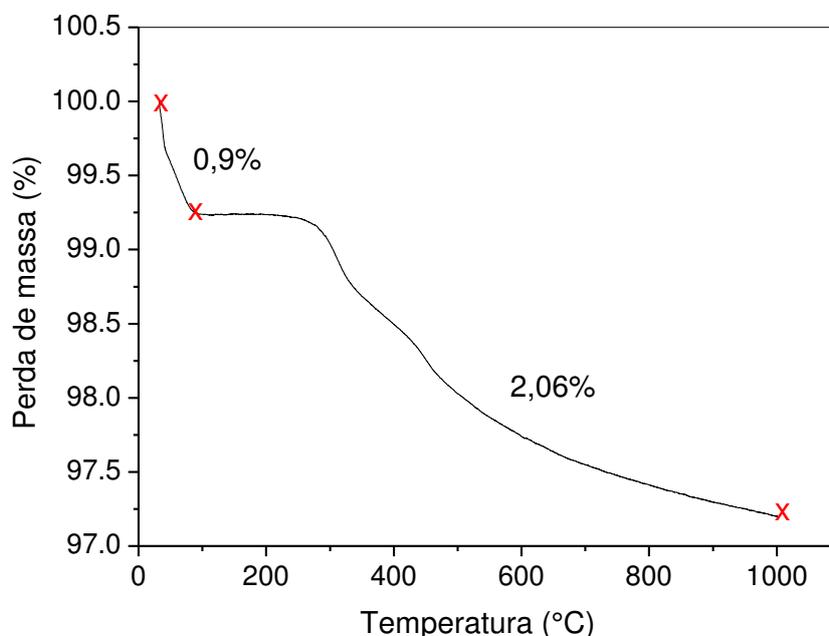


Figura 18 - Análise termogravimétrica da massa cerâmica utilizada para fabricação dos suportes.

De acordo com a curva termogravimétrica observa-se um primeiro evento referente a perda de massa na faixa de aproximadamente 29 a 94,6°C atingindo o valor de 0,9% referente a água adsorvida que é eliminada na superfície da bentonita e a água estrutural do material. Entre as temperaturas de aproximadamente 206 e 1000°C observa-se que a curva apresenta um segundo e maior evento de perda de massa sendo correspondente a 2,06% devido a eliminação de matéria orgânica e das hidroxilas.

Devido a maior perda de massa ter sido apresentada entre as temperaturas de aproximadamente 25 e 700°C, durante a etapa de queima dos suportes, nessa faixa de temperatura foi utilizada uma baixa taxa de aquecimento, de 2°C/min, para evitar o surgimento de defeitos como trincas e /ou fissuras nos suportes.

4.1.1.3. Difração de raios X

A Figura 19 ilustra o difratograma obtido por difração de raios X da massa cerâmica para produção dos suportes.

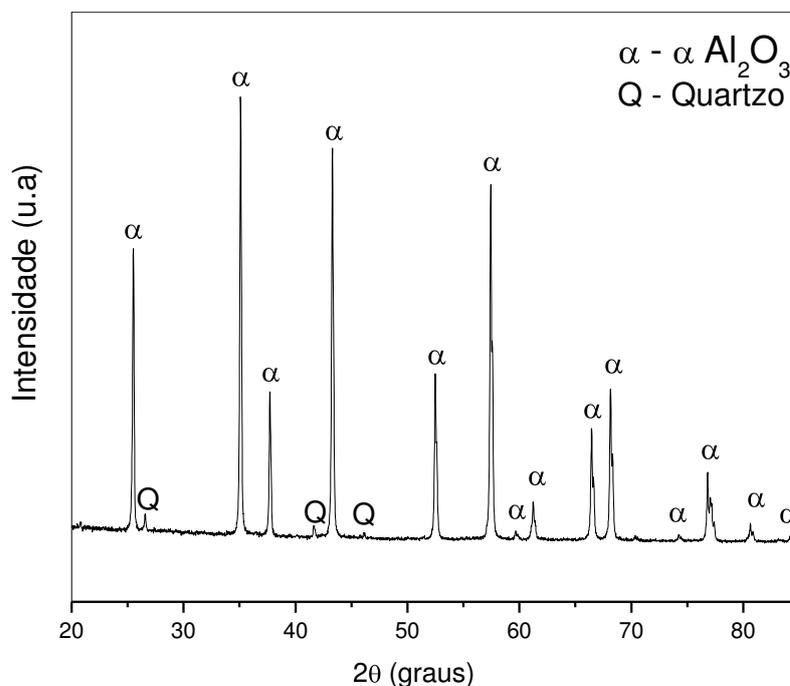


Figura 19 – Curva de difração de raios X da massa cerâmica para obtenção dos suportes.

A curva de difração de raios X ilustrada na Figura 19 revela por meio dos picos principais a presença da fase mais estável da alumina, α -Al₂O₃, como fase majoritária identificada de acordo com a ficha padrão JCPDF 75-0782 e alguns traços de quartzo ilustrados em picos menores, com base na ficha padrão JCPDF 79-1910.

A curva de difração de raios X apresentado na Figura 19 está compatível com os resultados de França (2006) quando preparou uma massa composta por alumina comercial e bentonita para fabricação de suportes também para obtenção de membranas anisotrópicas. O autor encontrou os mesmos picos referentes à α -Al₂O₃.

4.1.1.4. Distribuição granulométrica

A Figura 20 apresenta a curva de distribuição granulométrica da massa preparada para obtenção dos suportes.

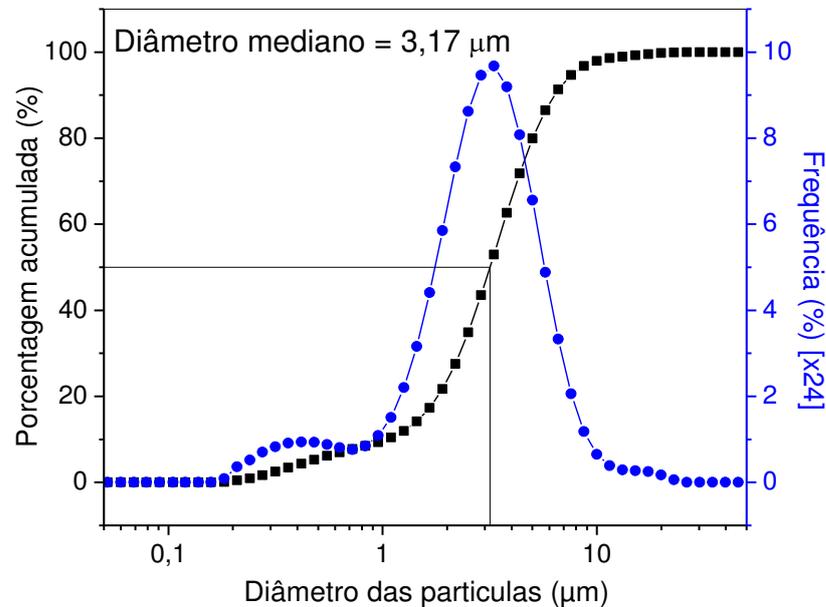


Figura 20 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica utilizada para obtenção dos suportes.

Com base na Figura 20 percebe-se que a curva referente à frequência de distribuição das partículas da massa cerâmica apresenta uma faixa estreita de distribuição, exibindo modelo bimodal, com maior intervalo de distribuição em torno de 3,0 μm . Quanto aos valores referentes à curva de porcentagem acumulada, 50% do diâmetro médio das partículas atingiu o valor de 3,17 μm e valores acumulados para 10 e 90% de 1,04 e 6,32 μm , respectivamente. A pequena distribuição de frequência exibida entre 0,2 e 0,7 μm é devido aos 20% de bentonita empregada na composição da massa. Os resultados mostram que a composição utilizada para obtenção da massa cerâmica para preparação dos suportes é satisfatória com indícios de que os mesmos apresentarão uma distribuição homogênea no que se refere ao diâmetro e a geometria dos poros, de acordo com o perfil da curva de distribuição. O diâmetro médio das partículas interfere na compactação e na sinterabilidade de sistemas particulados, daí a importância dessa avaliação para os resultados dos suportes que serão obtidos.

4.1.1.5. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 21 exibe as micrografias obtidas em diferentes aumentos por microscopia eletrônica de varredura da massa cerâmica utilizada para obtenção dos suportes.

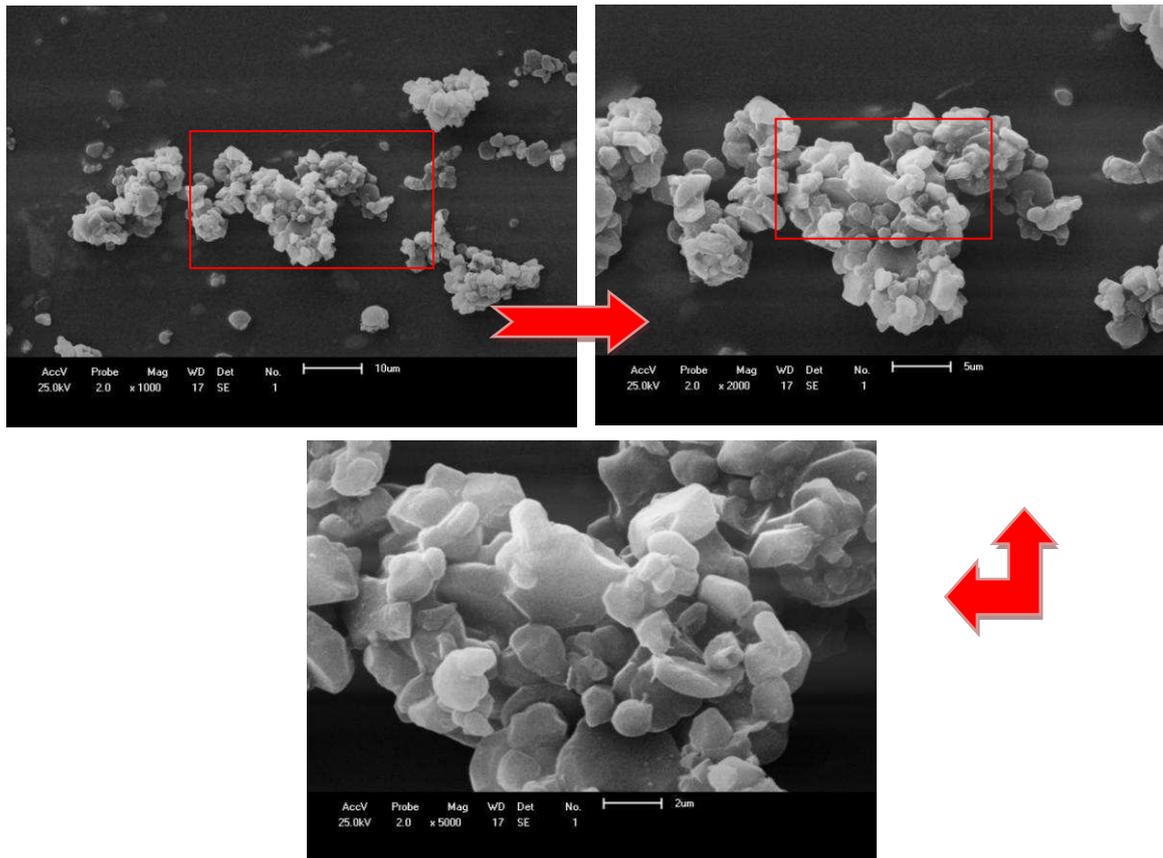


Figura 21 - Micrografias da massa cerâmica para obtenção dos suportes.

As micrografias ilustram uma massa formada de algumas partículas ligeiramente arredondadas típico da alumina, com dimensões abaixo de 4 μm , em meio a presença de aglomerados, com formas irregulares, que segundo Neiva *et al.* (2012) são características da morfologia típica da fase mais estável da alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A geometria ligeiramente arredondada das partículas proporciona uma maior probabilidade de se obter suportes com maior homogeneidade de forma, tamanho e distribuição dos poros.

4.1.2. Caracterização do suporte na geometria de disco

4.1.2.1. Análise dimensional

A espessura calculada do suporte cerâmico confeccionado na geometria de disco antes de ser efetuada a etapa de queima foi de 3,30 mm e após queima na temperatura de 1200°C foi de 2,90 mm, ou seja, proporcionando uma retração de 12,13%.

A retração apresentada pelo suporte ocorreu devido aos 20% de argila utilizada na composição da massa cerâmica. Peças que utilizam argila como matéria-prima em sua composição, durante o processo de solidificação formam fase líquida, ou seja, quando aquecido, o material se funde e por forças de capilaridade penetram e preenchem os pequenos espaços vazios acarretando na retração da peça final.

No caso da alumina presente também na composição da massa, o aumento da temperatura de queima acelera a formação dos pescoços entre as partículas gerando um material sólido poroso e com uma pequena retração das mesmas.

A retração sofrida pelas peças cerâmicas é um reflexo das diferentes etapas que a morfologia do material sofre durante o processo de queima. No caso da alumina presente na composição da massa, o aumento da temperatura de queima acelera a formação dos pescoços entre as partículas gerando uma maior densificação da peça e como consequência a retração das mesmas.

Comparando o valor atingido pela retração dos suportes na presente pesquisa com outros valores reportados na literatura, tem-se que Silva (2009) ao utilizar duas composições compostas por diferentes proporções de argila com alumina comercial atingiu 3,2 e 6,7% de retração.

4.1.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 22 ilustra as micrografias obtidas em diferentes aumentos da área de superfície, da espessura e da área fraturada dos suportes cerâmicos.

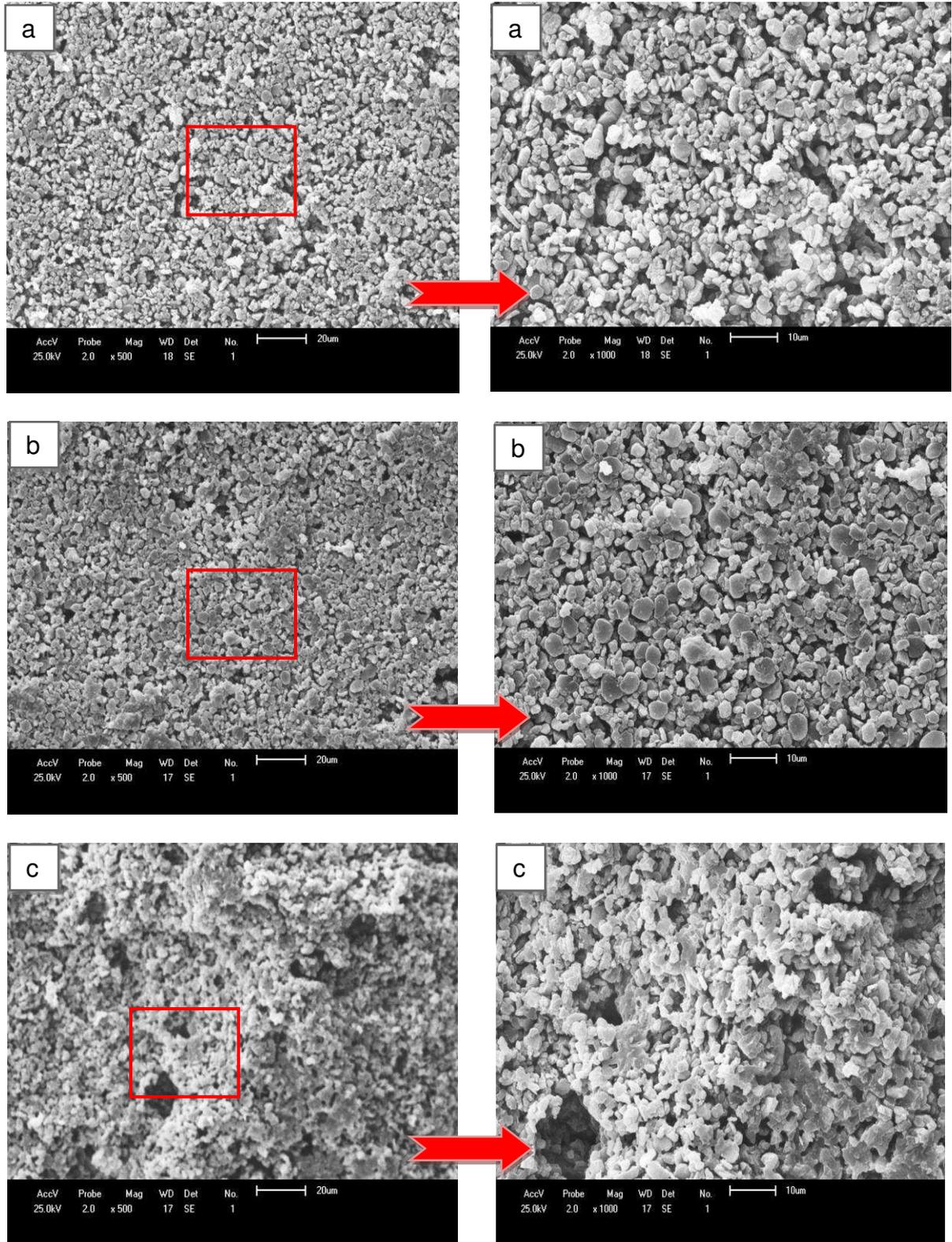


Figura 22 - Micrografias do suporte cerâmico para as áreas de superfície (a), espessura (b) e de fratura (c).

De acordo com as micrografias verifica-se que a superfície do suporte, Figura 22 (a), está ausente de trincas e/ou defeitos superficiais. É possível verificar a presença de poros para todas as áreas analisadas. É notável a presença de partículas apresentando certa esfericidade, Figura 22 (b), característica das partículas de alumina presente na composição da massa utilizada, com dimensões inferiores a 5 μm e alguns aglomerados chegando a alcançar dimensões de aproximadamente 10 μm . No que se refere à distribuição da dimensão e da geometria das partículas, é lícito dizer que existe uma certa homogeneidade de distribuição. Caso as condições de processamento utilizadas tenham admitidos o surgimento de defeitos ainda imperceptíveis, esses serão suavizados com a deposição de camadas subsequentes.

As micrografias mostram os diâmetros dos poros com valores inferiores a 2 μm , entretanto, não permitem estimar com precisão o tamanho dos mesmos. Nota-se mediante as micrografias, especialmente referentes à área de fratura, Figura 22 (c), a formação de pescoço e coalescência dos grãos, caracterizando a sinterização da peça cerâmica, assim como é visível a presença de espaços entre os grãos coalescidos o que permite a seletividade da filtração.

As micrografias ilustradas são compatíveis com as micrografias apresentadas por Silva *et al.* (2012) quando realizaram uma caracterização estrutural em suportes de alumina antes e depois da deposição de uma película de óxido de titânio na sua superfície para obtenção de membranas anisotrópicas destinadas a aplicação em processos de separação de gás.

Cheong *et al.* (1999) ilustraram em sua pesquisa micrografias de membranas de alumina obtidas sobre suporte também de alumina e a mesma membrana sem o suporte. Em seus resultados os autores deixaram evidenciado que a melhor distribuição das partículas de alumina na membrana foi atingida quando depositada sobre o suporte.

4.1.2.3. Porosimetria por intrusão ao mercúrio

A Figura 23 apresenta a variação do diâmetro dos poros do suporte em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado.

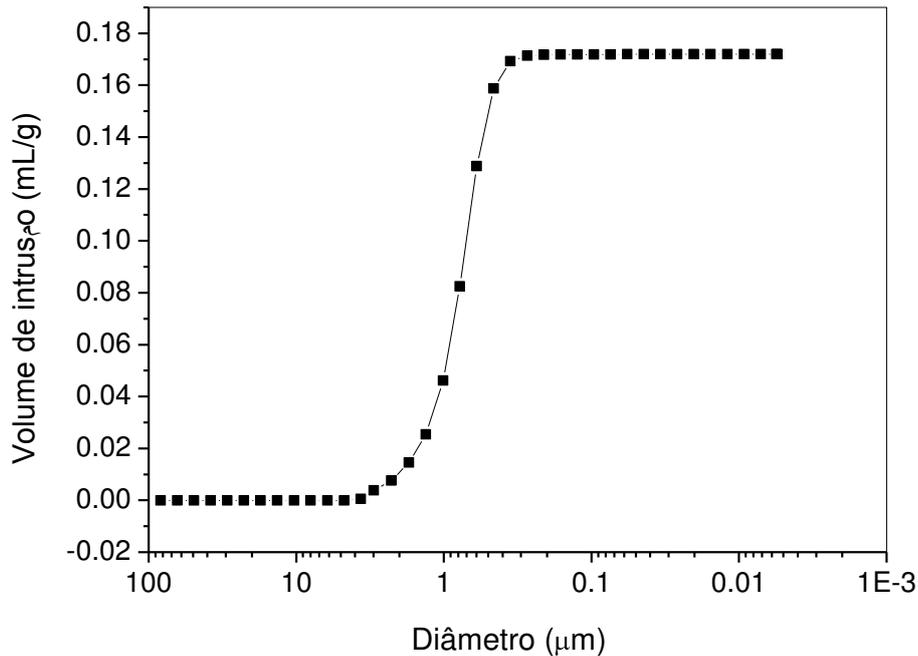


Figura 23 - Variação do diâmetro dos poros do suporte.

De acordo com a curva da Figura 23 tem-se que o diâmetro médio atingido pelos poros foi de 0,99 μm com porosidade de 39,25%. A curva ilustra a maioria dos valores referentes ao diâmetro médio dos poros dentro da faixa de 1,0 a 0,4 μm . Tratando da porosidade, quanto mais poroso o suporte, menor será a resistência ao fluxo que passa através da membrana. Comparando os resultados alcançados com alguns trabalhos da literatura em que pesquisadores utilizaram alumina na obtenção de suportes para fabricar membranas anisotrópicas tem-se que Barma e Mandal (2014) atingiram diâmetro médio de poro de 0,51 μm e porosidade de 55%, Sarkar *et al.* (2012) atingiram entre várias composições diâmetro médio de poro de 0,9 μm e 36% de porosidade e Hu *et al.* (2011) obtiveram valor de tamanho de poros de 3,3 μm .

O valor apresentado para o diâmetro médio de poro serve como base para obtenção das camadas subsequentes a serem depositadas sobre o suporte. O diâmetro das partículas a serem utilizadas para obtenção das camadas subsequentes não podem atingir dimensão inferior ao diâmetro de poro apresentado pelo suporte, nesse caso, 0,99 μm . Se essas partículas forem inferiores a tal valor pode penetrar na estrutura porosa do suporte acarretando na obstrução desses poros, o que diminuiria o rendimento da membrana em termos de permeabilidade.

4.1.2.4. Fluxo com água dessalinizada

A Figura 24 apresenta a curva correspondente à análise de fluxo permeado pelo suporte utilizando água dessalinizada.

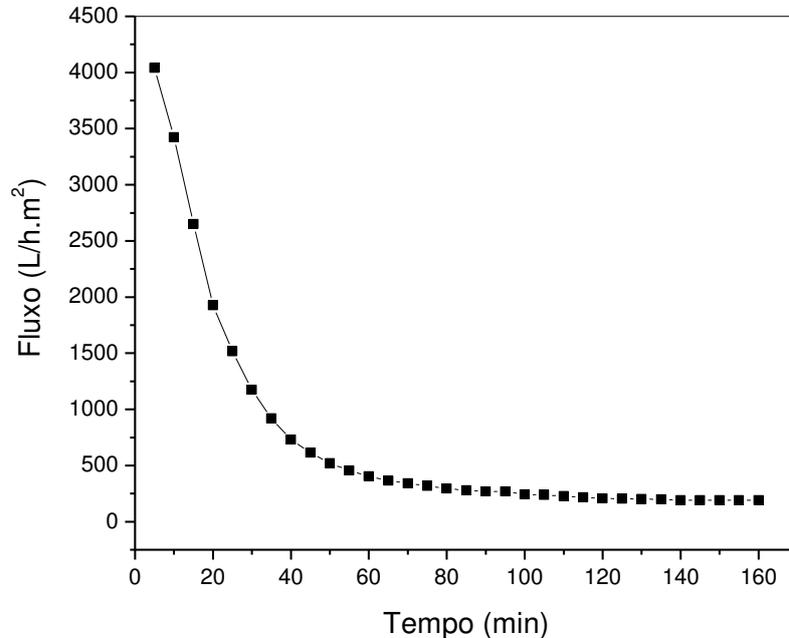


Figura 24 - Fluxo permeado pelo suporte confeccionado na geometria de disco plano, utilizando água dessalinizada, a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

O comportamento do fluxo permeado durante o ensaio apresentou-se elevado no início, em torno de 4000 L/h.m², diminuindo ao longo do tempo, estabilizando em torno de 205,0 L/h.m² após os 140 min de análise. Essa queda acentuada na curva referente ao fluxo deve-se a hidratação do suporte haja visto que o mesmo foi levado para a análise após secagem em estufa. Após a estabilização do fluxo, neste ponto diz-se que o sistema atingiu o "estado estável", onde o fluxo de água dessalinizada é tomado como referência para membrana. Na pesquisa realizada por França (2006) o autor atingiu fluxo de 541,6 L/h.m² para água dessalinizada quando utilizou suportes confeccionados com alumina comercial e bentonita com a finalidade de obter morfologia anisotrópica de membrana também de alumina.

4.2. Etapa II – Obtenção da camada intermediária

4.2.1. Caracterização da massa para obtenção da camada intermediária

4.2.1.1. Análise química

A Tabela 4 apresenta a composição química da argila utilizada na obtenção da camada intermediária da membrana.

Tabela 4 – Composição química da argila utilizada para obtenção da camada intermediária.

| Óxidos presentes na amostra | Percentuais (%) |
|--------------------------------|-----------------|
| SiO ₂ | 52,306 |
| Al ₂ O ₃ | 41,739 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,557 |
| CaO | 1,401 |
| MgO | 1,322 |
| K ₂ O | 1,157 |
| TiO ₂ | 0,315 |
| BaO | 0,075 |
| MnO | 0,042 |
| SO ₃ | 0,040 |
| CuO | 0,010 |
| Rb ₂ O | 0,008 |
| ZrO ₂ | 0,007 |
| SrO | 0,006 |
| ZnO | 0,006 |
| Ga ₂ O ₃ | 0,005 |
| Y ₂ O ₃ | 0,005 |

De acordo com a Tabela 4 percebe-se que a composição química da argila apresenta alto teor de SiO₂, alcançando um percentual de 52,3%, seguido do Al₂O₃ com 41,7%. A sílica por apresentar alto ponto de fusão possibilita que a camada intermediária a ser formada com a argila avaliada possa ser submetida a uma etapa de queima a temperaturas elevadas com menor chance do surgimento de defeitos estruturais. O pequeno percentual de Fe₂O₃ é responsável pela coloração clara após o processo de queima da camada formada. Os demais óxidos compareceram em pequenos percentuais que não chegam a interferir na estrutura final do material obtido. O mesmo teor de sílica foi alcançado por Chaves *et al.* (2013) e por Li *et al.* (2004) quando utilizaram uma composição de argilas para confecção de membranas.

4.2.1.2. Análise térmica

A Figura 25 exibe a curva de termogravimetria da massa cerâmica para obtenção da camada intermediária.

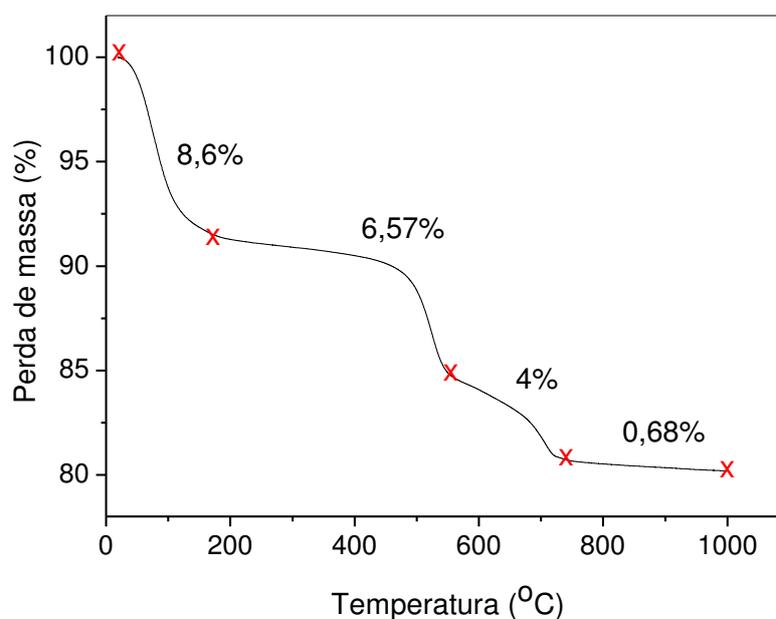


Figura 25 - Curva termogravimétrica da massa cerâmica para obtenção da camada intermediária da membrana.

A curva termogravimétrica mostra quatro eventos alusivos a perda de massa do material durante o aquecimento. Um primeiro evento inicia em 21°C e finaliza aos 182°C exibindo uma perda de massa equivalente a 8,6% referente a perda de água hidratada. Entre as temperaturas de 182 a 520°C a curva apresenta um segundo evento de perda equivalente a 6,57% devido a eliminação de matéria orgânica. Entre 520 e 740°C há um novo evento de perda de massa de 4% devido a eliminação de hidroxilas contidas na amostra. O último evento ocorreu entre 740 e 1000°C atingindo 0,68% de perda completando um total 20,05%.

A partir da curva pode-se projetar para que durante a etapa de queima da camada intermediária, entre as temperatura de 200 e 700°C, a taxa de aquecimento deva ser baixa a fim de evitar possíveis defeitos como trincas ou rachaduras na camada, já que nessa faixa de temperatura tem-se uma maior perda de massa da amostra.

4.2.1.3. Difração de raios X

A Figura 26 exibe a curva de difração de raios X da massa cerâmica utilizada para obtenção da camada intermediária da membrana.

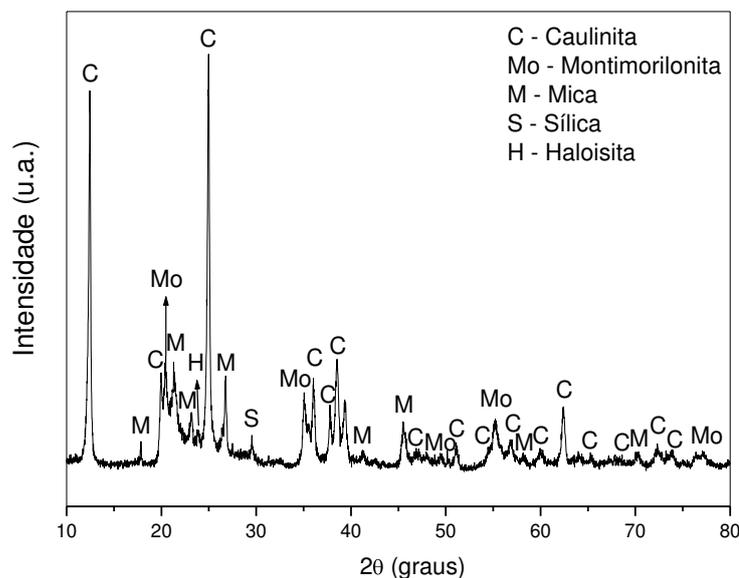


Figura 26 - Curva de difração de raios X da massa para obtenção da camada intermediária.

Baseado na curva de difração de raios X verifica-se que a massa cerâmica analisada apresenta composição heterogênea, constituída de minerais acessórios e de argilominerais. Verifica-se a existência de dois picos principais, mais intensos, referentes a caulinita identificada pela ficha padrão JCPDF 29-1488, alguns picos de menores intensidades registrados pela presença de mica com a ficha padrão JCPDF 12-0165, montmorilonita identificada com a ficha padrão JCPDF 29-1490 e alguns traços de sílica, ficha padrão JCPDF 50-1431 e haloisita com a ficha padrão JCPDF 29-1487. O argilomineral caulinita presente na massa cerâmica é caracterizada por apresentar distância basal 7,2 Å com cristais lamelares, Coelho *et al.* (2007), o que facilita a penetração de íons, presentes em defloculantes, entre suas lamelas, auxiliando dessa forma a obtenção de uma dispersão defloculada facilitando a preparação de uma dispersão mais homogênea a ser depositada sobre a superfície do suporte. Os materiais identificados por meio da difração de raios X para a argila utilizada estão compatíveis com os resultados apresentados por Leite *et al.* (2013), Chaves *et al.* (2013), Andrade *et al.* (2005), Cheong *et al.* (1999) e Vieira *et al.* (2008) quando caracterizaram argilas para diferentes fins.

4.2.1.4. Distribuição granulométrica

A Figura 27 ilustra a distribuição granulométrica da massa cerâmica utilizada para obtenção da camada intermediária da membrana.

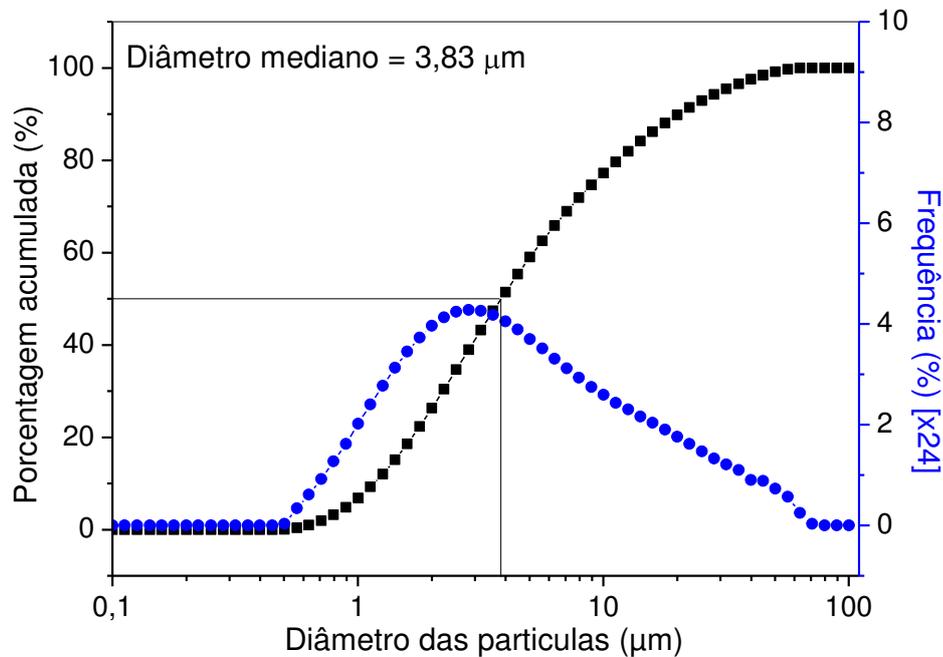


Figura 27 - Distribuição granulométrica da massa utilizada para obter a camada intermediária

Mediante a Figura 27 percebe-se que a massa utilizada para preparar a dispersão 'a' com o intuito de aplicá-la como camada intermediária na montagem da membrana é constituída de partículas que variam em sua maioria entre os valores de 1 a 21 μm . O valor atingido para 50% do diâmetro mediano foi de 3,83 μm e porcentagem acumulada para 10 e 90% de 1,16 e 20,26 μm , respectivamente. O valor atingido para o diâmetro das partículas não deve ser menor do que o diâmetro médio dos poros do suporte a fim de evitar que partículas da camada intermediária adentrem no mesmo inviabilizando a obtenção de uma camada intermediária bem definida e diminuindo o fluxo permeado pela membrana. Dessa forma o valor do diâmetro atingido pelas partículas da massa está coerente com o diâmetro médio de poro do suporte (item 4.1.2.3) com o valor de 0,99 μm . Chaves *et al.* (2013) conseguiram em sua pesquisa diâmetro médio de partículas de 13,9 μm com uma massa de argila e Silva *et al.* (2014b) atingiram o valor de 3,4 μm quando utilizaram argila *ball clay* e caulim ambos para obtenção de membranas.

4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 28 ilustra as micrografias obtidas em diferentes aumentos, da massa utilizada na obtenção da camada intermediária.

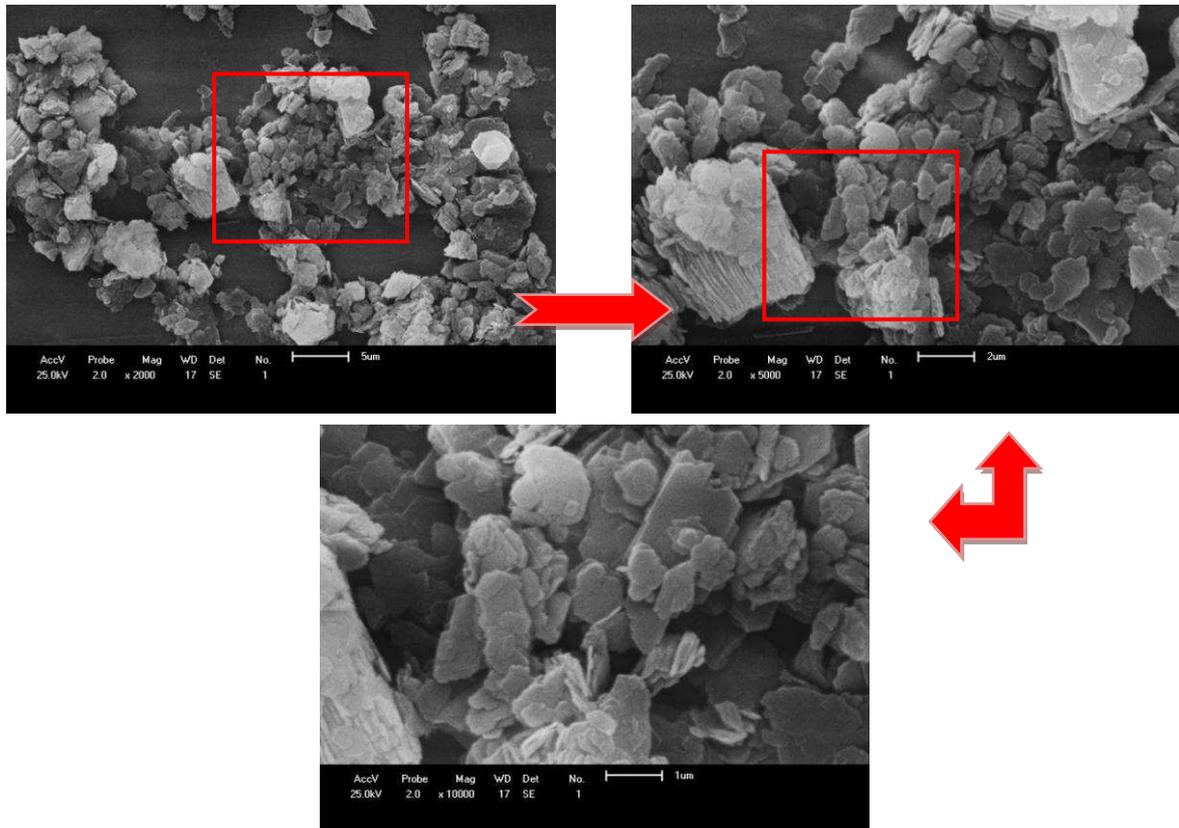


Figura 28 - Micrografias da massa cerâmica para obtenção da camada intermediária.

Fundamentado nas micrografias da Figura 28 pode-se dizer que a massa preparada apresenta uma distribuição uniforme no que diz respeito ao tamanho das partículas que exibem uma geometria de placas finas característico das argilas. Constata-se a presença de aglomerados com dimensões inferiores a 2 µm, formados por finas partículas e com aspecto de estarem unidas por forças fracas de Van der Waals, o que caracteriza estes aglomerados como fracos ou moles, sendo facilmente desaglomerados. Essa característica dos aglomerados implica um adequado resultado uma vez que sua defloculação pode ser facilitada com o emprego de agentes químicos, de forma que as partículas apresentem menor tendência para sedimentar e ao ser depositada sobre o suporte possa favorecer a formação de uma camada intermediária com maior homogeneidade.

4.2.2. Caracterização da dispersão 'a'

A dispersão 'a' foi preparada em duas proporções de água-massa: (70-30) e (80-20)%, entretanto, a proporção (70-30)% não possibilitou uma boa aderência a verde da camada intermediária sobre o suporte devido ao elevado teor de partículas. Dessa forma descartou-se a dispersão (70-30) e os resultados apresentados são para a proporção (80-20)% de água-massa.

4.2.2.1. Análise reológica

A Figura 29 exibe a curva da viscosidade em função do teor de defloculante para a dispersão 'a'.

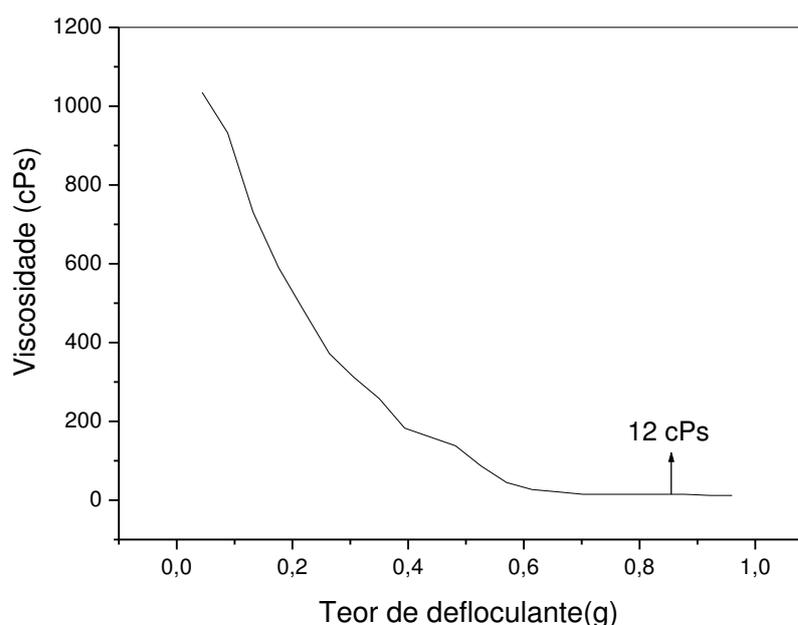


Figura 29 - Comportamento reológico da dispersão 'a'.

A curva da Figura 29 mostra que a viscosidade inicial sem o uso de defloculante atingiu o valor de aproximadamente 1000 cPs decrescendo após a adição de defloculante, alcançando o valor mínimo de 12 cPs quando utilizado o teor de 0,7 g para 250 mL de água. Segundo Gomes *et al.* (2005) diversas metodologias tem sido propostas com o intuito de determinar o ponto ideal ou crítico de defloculação de uma dispersão, uma vez que, devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia a sua determinação, sendo necessária a realização de um número grande de experimentos.

elevação da temperatura de queima. Essa fase líquida formada penetra primeiro nos poros de diâmetro menor, fechando-os e dessa forma diminuindo também a porosidade da membrana, o que justifica a diminuição no valor da porosidade de 35% para 12,54% quando elevada a temperatura de queima de 1200 para 1300°C.

A camada intermediária escolhida para ser depositada sobre o suporte é a camada queimada a 1200°C visto que nessa condição a camada atingiu menor diâmetro de poro e maior porosidade. O valor alcançado para o diâmetro médio de poro da camada intermediária segue um gradiente adequado na morfologia para elaboração da membrana anisotrópica, ou seja, o diâmetro médio de poro da camada intermediária é menor que o diâmetro médio de poro do suporte. Para obter esse gradiente na dimensão dos poros da membrana, o diâmetro médio das partículas da massa da camada intermediária deveria ser menor do que o diâmetro médio das partículas da massa do suporte, entretanto, não foi o que aconteceu. Os valores foram de 3,83 e 3,17 μm para a camada intermediária e para o suporte, respectivamente. Essa divergência é justificada com base na Figura 28 que exhibe as micrografias da massa para obtenção da camada intermediária. Observa-se que as partículas de argila ilustram dimensões, em sua maioria, valores entre 1 e 2 μm , entretanto, verifica-se nitidamente a formação de alguns aglomerados empilhados atingindo dimensão de aproximadamente 4 μm , o que no cálculo para média da curva de distribuição granulométrica (Figura 27), resultou em 3,83 μm , valor maior quando comparado ao diâmetro médio das partículas do suporte. Isso denota que, embora o diâmetro médio de partícula da massa da camada intermediária tenha sido maior, o diâmetro de poro da camada foi menor quando comparado com o suporte.

Alguns trabalhos identificados na literatura exibem resultados quanto ao diâmetro de poros muito acima do valor exposto nos resultados acima. Dentre esses Saffaj et al. (2006) fizeram o uso de argila para obtenção de suportes e atingiram o valor de diâmetro de poros de 11 μm . Khemakhem *et al.* (2009) fabricaram membranas de microfiltração com argila alcançando poros com cerca de 10 μm para aplicação em tratamento de efluentes. Já a pesquisa reportada por Messaoudi *et al.* (1995) ilustraram um valor mais próximo quando comparado ao valor encontrado na presente pesquisa. Os autores citados atingiram poros com média de 0,16 μm para membranas também obtidas com argila. E Silva *et al.* (2015a) atingiram diâmetro de poro variando entre 0,11; 0,16 e 0,8 μm quando confeccionaram membranas a base de argilas e as queimaram em diferentes temperaturas.

4.2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 31 apresenta as micrografias das seções transversais do conjunto (suporte com camada intermediária) para os tempos de 10, 20 e 30 s de deposição da dispersão 'a' sobre o suporte para obtenção da camada intermediária.

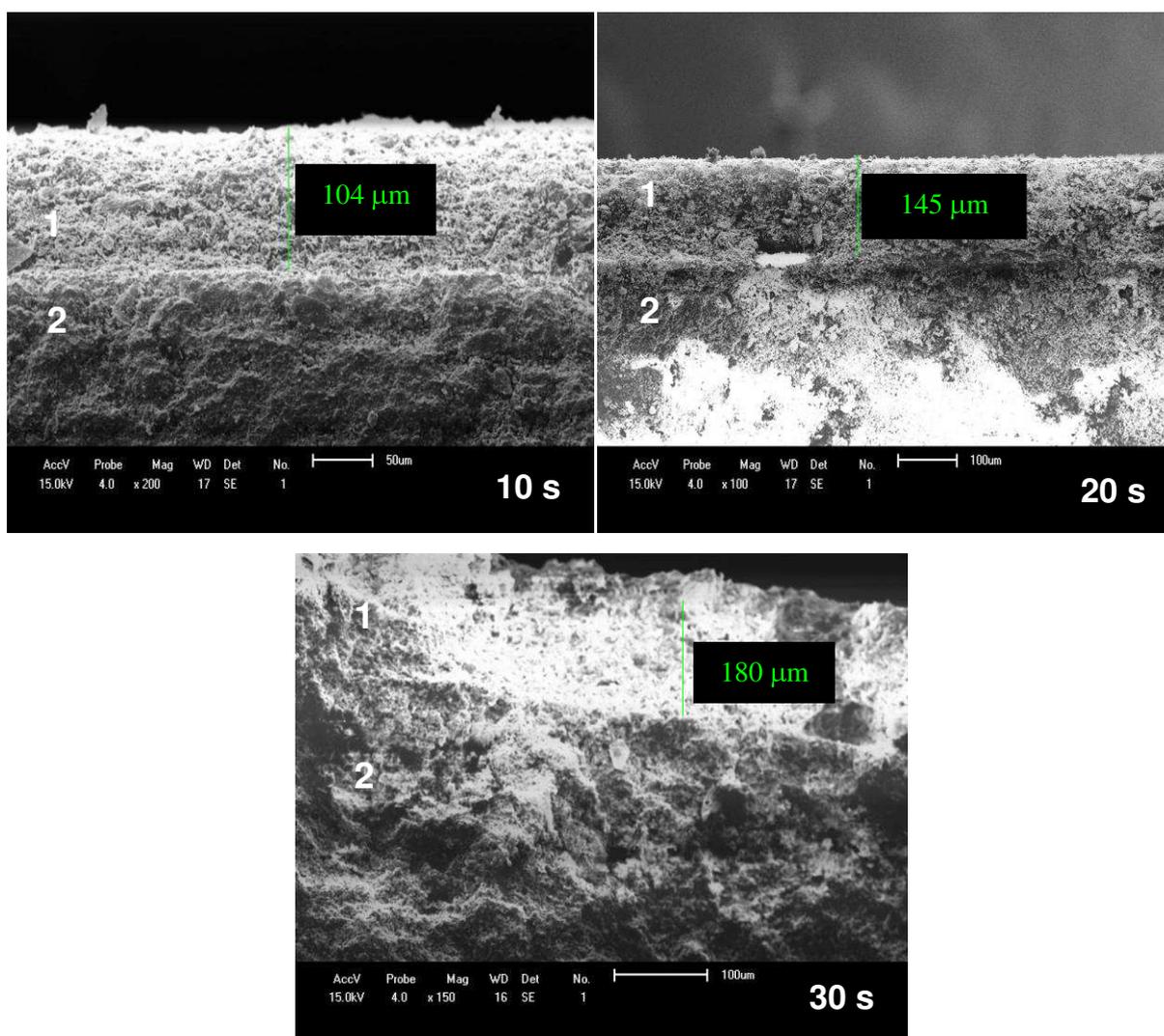


Figura 31 - Micrografias da interface: camada intermediária (1) e suporte (2) nos tempos de 10, 20 e 30 s de deposição da dispersão 'a' sobre o suporte.

Com base na Figura 31 é possível observar a interface formada entre a camada intermediária (1) e o suporte da membrana (2), bem como a espessura da camada formada para os diferentes tempos de deposição da dispersão sobre o suporte. Percebe-se que a deposição da camada intermediária foi formada com

sucesso, independente do tempo de deposição utilizado, apresentando-se de forma regular e ausente de defeitos.

Analisando as micrografias na região indicada pelo número 2 alusiva ao suporte verifica-se grãos maiores e na segunda região indicada pelo número 1, referente à camada intermediária, percebe-se uma área formada por grãos menores, distribuídos de forma homogênea ao longo da camada.

A Figura 32 apresenta os valores da espessura da camada intermediária em função do tempo de deposição da dispersão 'a' sobre o suporte, estimadas a partir das imagens de microscopia.

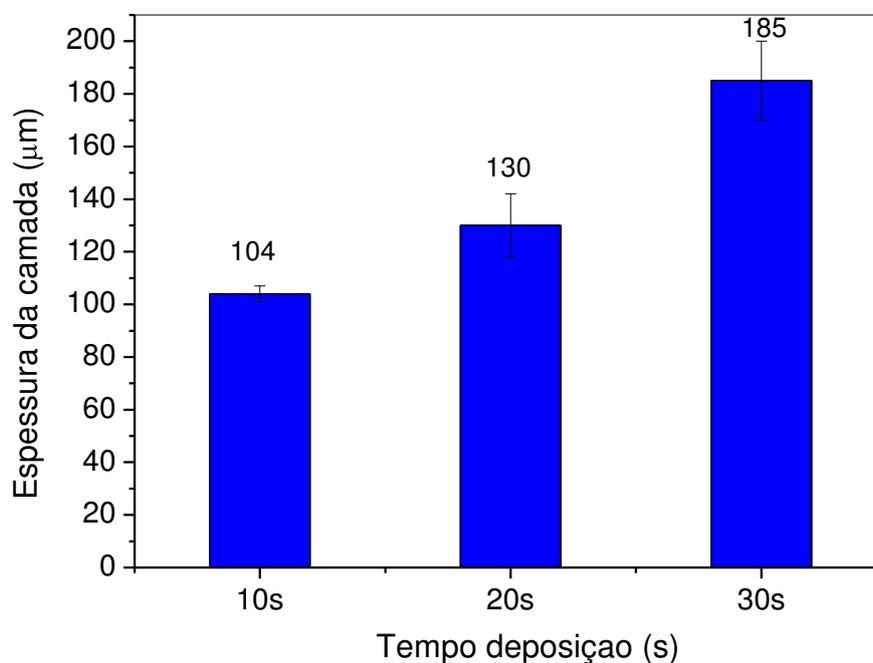


Figura 32 - Espessura da camada intermediária em função do tempo de deposição da dispersão 'a' sobre o suporte.

É notório que o tempo de deposição influenciou na espessura da camada formada. Os valores atingidos para a espessura da camada intermediária foram: 104, 130 e 185 μm para o tempo de deposição de 10, 20 e 30 s, respectivamente, calculados a partir de uma média para 5 medidas realizadas em diferentes áreas de cada amostra. A equação 1 apresentada por HSIEH ilustrada no Anexo A, mostra que a espessura da camada obtida é função do tempo de deposição utilizado, da viscosidade da dispersão utilizada e das propriedades do suporte. Embora a espessura da camada formada dependa dessas propriedades, a única variável

explorada na presente pesquisa foi o tempo de deposição. O valor da espessura aumentou em 25% quando elevado o tempo de deposição de 10 para 20 s e aumentou 78% quando elevado o tempo de deposição de 10 para 30 s.

A Figura 33 ilustra as micrografias da área superficial da camada intermediária depositada sobre o suporte para os tempos de 10, 20 e 30 s.

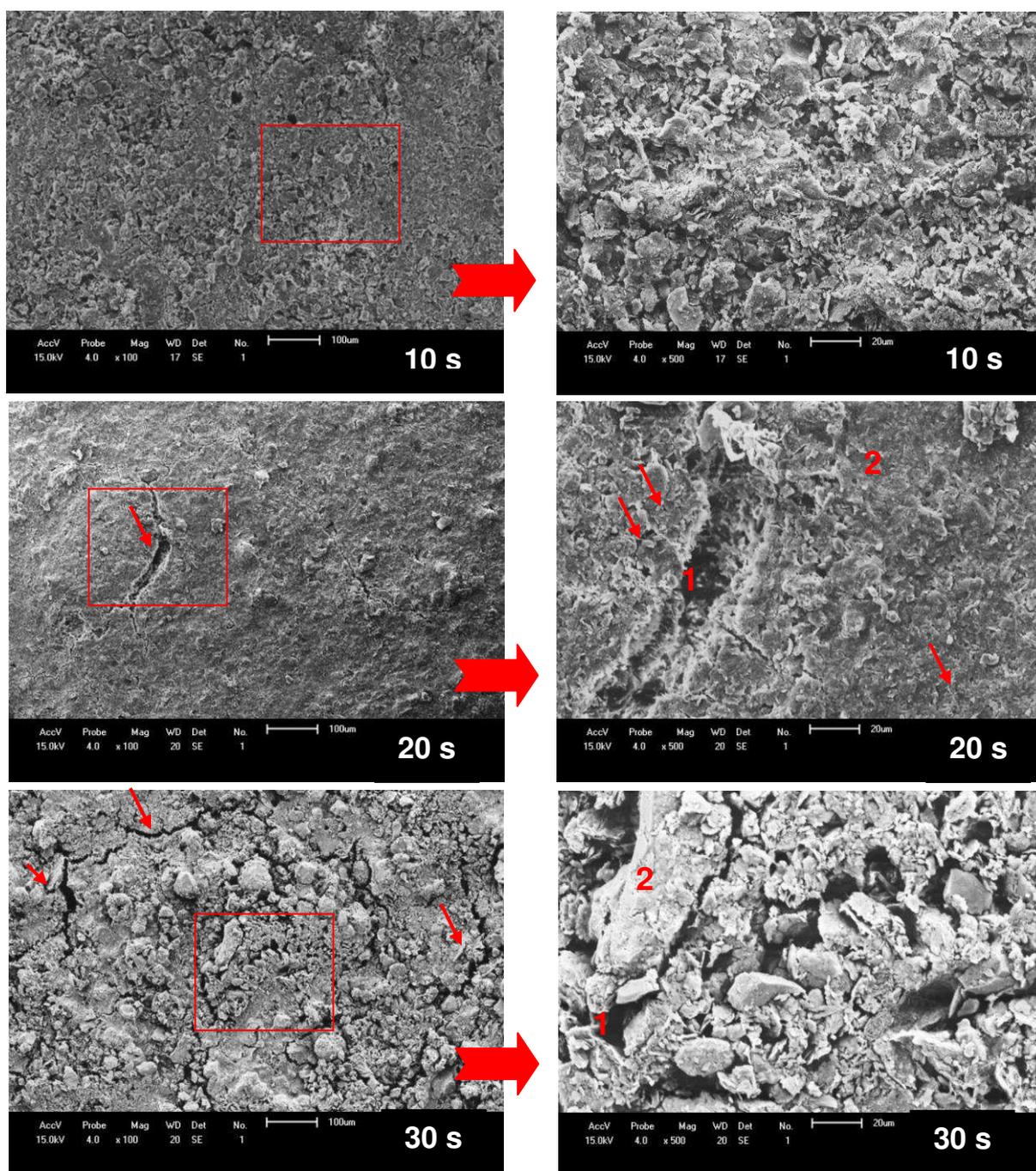


Figura 33 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da camada intermediária depositada sobre o suporte nos tempos de 10, 20 e 30 s.

Com base nas micrografias apresentadas pode-se notar que a variação do tempo de deposição da dispersão 'a' sobre a superfície do suporte é suficiente para alterar a morfologia da superfície da camada intermediária, permitindo o surgimento de fissuras e/ou falta de aderência da camada com a superfície do suporte.

O maior tempo de deposição da dispersão sobre a superfície do suporte favoreceu o acúmulo de partículas sobrepostas, aumentando a espessura da camada depositada favorecendo o aparecimento de fissuras, provavelmente devido à diferença de coeficiente de dilatação das duas camadas (suporte e camada intermediária).

O melhor resultado foi apresentado pela camada intermediária obtida no tempo de 10 s. Observa-se para esse tempo uma superfície ausente de defeitos, distribuída de forma homogênea, com a presença de poros e ausência de áreas da superfície do suporte descoberta.

Para a camada obtida no tempo de 20 s verifica-se o surgimento de defeitos como fissuras e uma microestrutura bifásica constituída pelo suporte apresentado como (1) na Figura 33 e pela camada intermediária apresentada como (2).

Embora tenha sido formada a camada intermediária com o tempo de 30 s de deposição, Figura 31, as micrografias ilustradas na Figura 33 apresentam a superfície da camada intermediária com inúmeros defeitos superficiais, mostrando que não houve uma boa adesão da camada intermediária sobre a superfície do suporte. Percebe-se nitidamente a presença de aglomerados de partículas não sinterizados ao suporte, ou seja, soltos na superfície formando uma microestrutura bifásica constituída pelo suporte (1) e pelos aglomerados da camada intermediária (2).

Dessa forma, a camada filtrante da membrana anisotrópica foi formada sobre a camada intermediária obtida com o tempo de 10 s de deposição. As próximas caracterizações apresentadas foram para o conjunto formado pelo suporte com a camada intermediária obtida no tempo de 10 s de deposição.

A Figura 34 ilustra as micrografias para diferentes aumentos da interface da camada intermediária depositada no tempo de 10 s sobre o suporte mostrando detalhes de ambas as camadas.

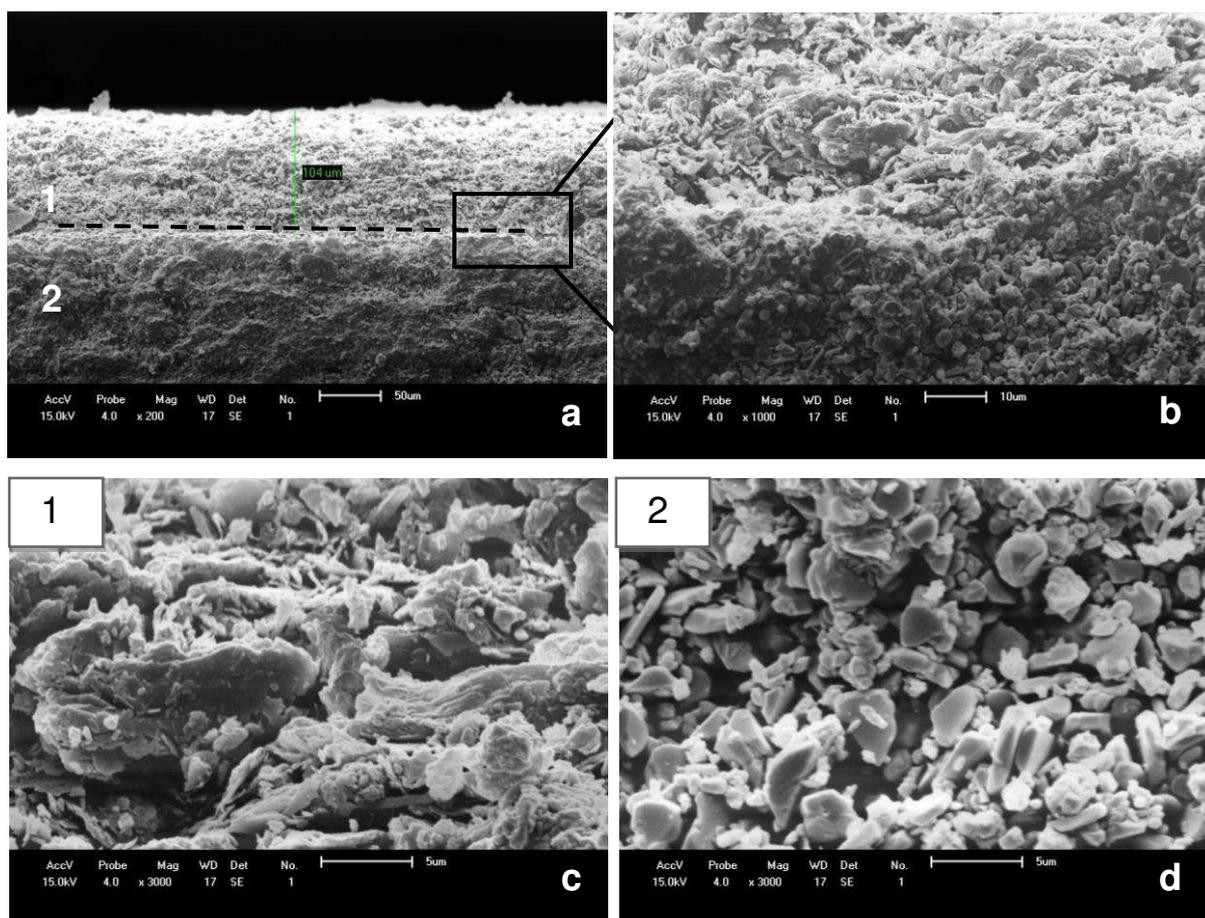


Figura 34 - Micrografias da interface entre a camada intermediária (1) e o suporte (2).

Com base nas micrografias ilustradas verifica-se na Figura 34 (a) que a camada intermediária foi depositada sobre a superfície do suporte com êxito e ausente de defeitos. A ampliação da mesma micrografia, Figura 34 (b) deixa evidente a interface e a diferente morfologia apresentada por cada uma dessas camadas.

Na micrografia alusiva da camada intermediária, Figura 34 (c), percebe-se a presença de partículas em geometria de placas finas, característica das partículas de argila utilizadas na obtenção da massa. A morfologia apresentada pelo suporte, Figura 34 (d), exibe partículas com geometria variada, algumas ilustrando esfericidade, o que é característico das partículas de alumina que foi utilizada na obtenção da massa para confecção do suporte e é possível perceber uma estrutura mais aberta caracterizando assim uma maior porosidade.

4.2.3.3. Análise de fluxo com água dessalinizada

A Figura 35 exibe os resultados comparativos entre o fluxo permeado pelo suporte e pelo conjunto (suporte com camada intermediária) utilizando água dessalinizada.

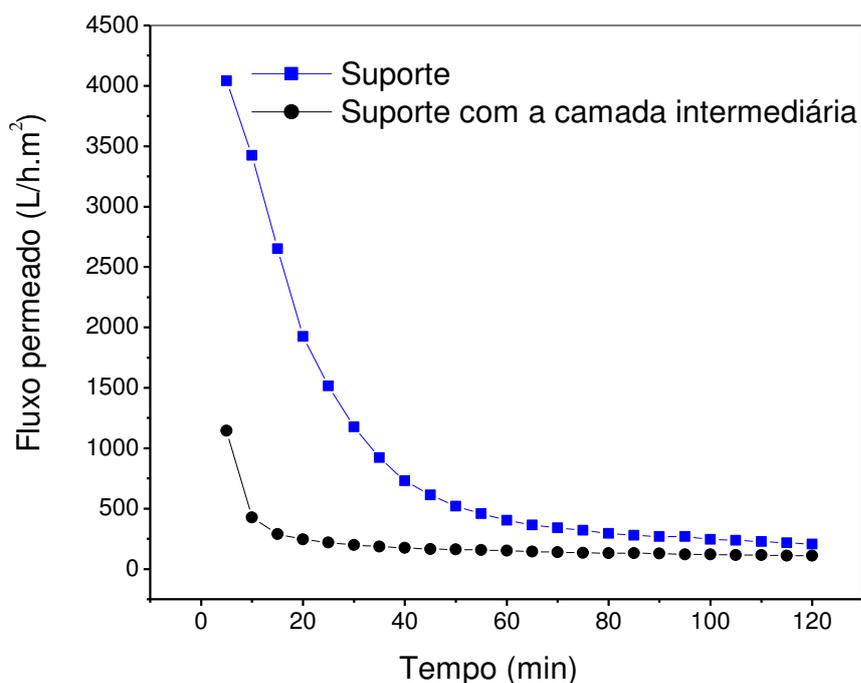


Figura 35 - Curvas das análises de fluxo com água dessalinizada para o suporte e para o conjunto (suporte com camada intermediária), na geometria de disco plano, realizadas a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

De acordo com as curvas ilustradas na Figura 35 observa-se que o comportamento do fluxo permeado durante o ensaio foi semelhante para o suporte e para o conjunto suporte com camada intermediária. As duas curvas apresentaram fluxos mais elevados no início da análise, em torno de 4000 e 1200 L/h.m², respectivamente, com uma queda exacerbada para os primeiros 20 min, estabilizando em torno de 205,0 e 107,0 L/h.m² para o suporte e para o conjunto suporte com camada intermediária, respectivamente.

A queda no fluxo permeado deve-se à hidratação das membranas com as moléculas de água utilizada no ensaio. Essa atração gera a formação de uma camada de água na superfície da membrana, com características físicas próximas ao gelo, Reed (1988), e que aumenta a resistência ao fluxo.

4.3. Etapa III – Obtenção da camada filtrante

4.3.1. Caracterização da alumina sintetizada pelo método Pechini

Após avaliação das caracterizações realizadas nas aluminas sintetizadas pelo método Pechini em três relações distintas de ácido cítrico:cátion metálico (2:1, 3:1 e 4:1) e calcinadas nas temperaturas de 500 a 1200°C em intervalos a cada 100°C, foi possível concluir que os melhores resultados para sua utilização como camada filtrante para as membranas anisotrópicas foi a alumina sintetizada na relação 2:1 e calcinada a 1100°C. Dessa forma os resultados apresentados daqui por diante foram para a alumina obtida nessas condições. As demais caracterizações para todas as aluminas sintetizadas na presente pesquisa encontram-se no apêndice 3.

4.3.1.1. Análise térmica

A Figura 36 apresenta a curva correspondente à perda de massa, durante aquecimento, do material resultante da etapa de pirólise na síntese da alumina.

Observa-se por meio da curva termogravimétrica dois eventos referentes à perda de massa do material pirolisado. O primeiro inicia-se em 27°C e prossegue até 378°C atingindo um percentual de perda de 20% devido à perda de água e resíduo de material orgânico proveniente do processo de síntese do material. Um segundo evento acontece entre 378°C até o fim da análise apresentando uma perda de 41,60% equivalente à queima de carbono residual da síntese completando um percentual para perda de massa de 61,60%. O material pirolisado é um material que se apresenta altamente desordenado estruturalmente e rico em matéria orgânica. Com a elevação da temperatura tem-se conseqüentemente a ruptura da cadeia polimérica, ocasionando transformações estruturais no material (RIBEIRO, 2011). Os eventos e os seus respectivos percentuais de perda de massa ilustrado na Figura 36 estão compatíveis com os resultados apresentados por Zaki *et al.* (2012b) quando sintetizaram alumina também pelo método Pechini. Os resultados da análise térmica para as demais relações de ácido cítrico:cátion metálico (3:1 e 4:1) encontram-se nas Figuras 4 e 8, no Apêndice C, e não mostraram variações para perda de massa quando comparado a relação 2:1.

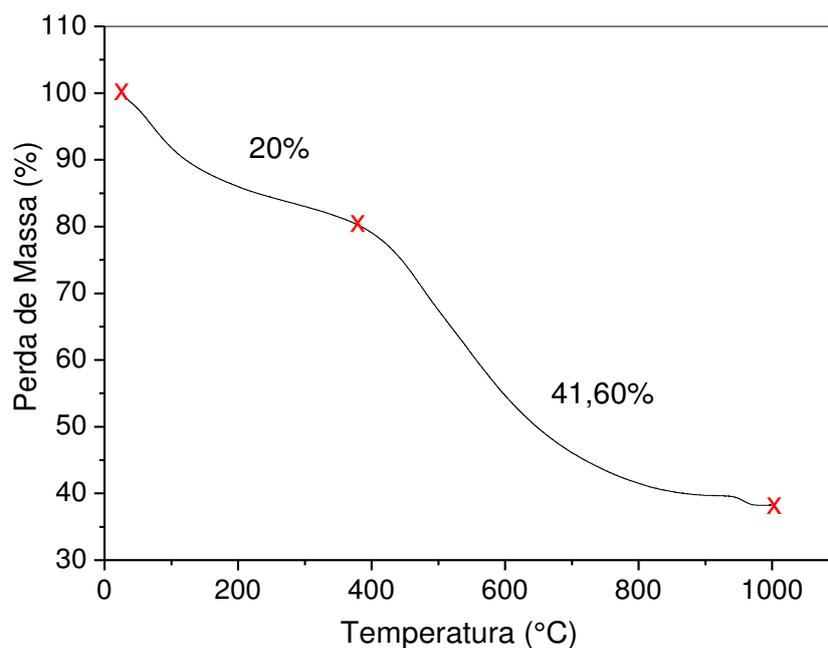


Figura 36 - Curva termogravimétrica do material pirolisado (antes da etapa de calcinação) na síntese da alumina pelo método Pechini.

4.3.1.2. Difração de raios X

A Figura 37 ilustra a curva de difração de raios X da alumina sintetizada pelo método Pechini. Com base na curva de difração de raios X exibida na Figura 37 percebe-se que a alumina sintetizada apresentou-se cristalina com o surgimento da fase alfa, a fase mais estável da alumina, identificada por meio da ficha padrão JCPDF 10-0425. Uma vez formada a fase α -alumina, a camada filtrante da membrana a ser produzida com a alumina é adequada ao uso em processos conduzidos em elevadas temperaturas, bem como em ambientes agressivos.

A curva de difração de raios X da Figura 37 apresentou linhas do espectro com uma boa largura basal, o que é um bom indicativo da natureza nanométrica das partículas. De acordo com Alvez (2005) a natureza das matérias-primas, as rotas e condições de preparação, a história e a extensão do ordenamento estrutural dos precursores intermediários e os tratamentos térmicos influenciam na sequência da transição, bem como na fase de óxido de alumínio formado.

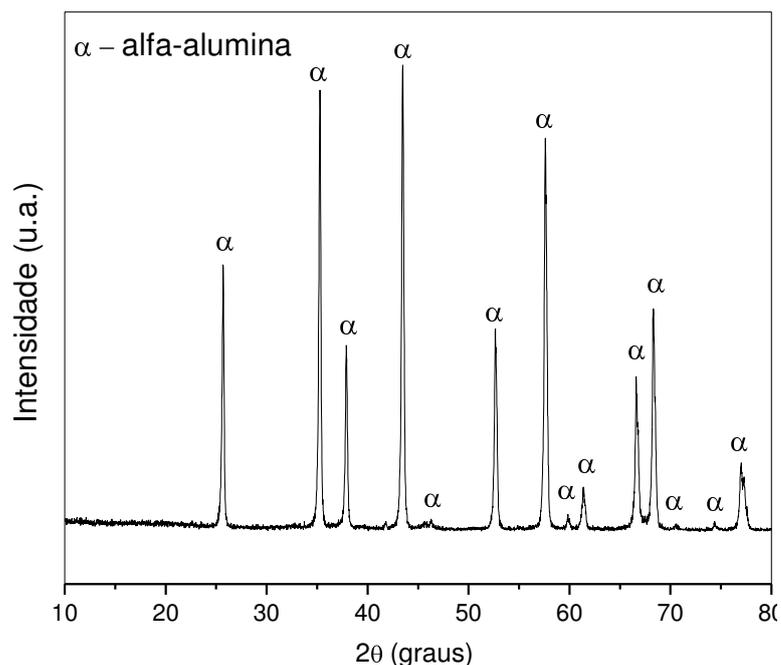


Figura 37 – Curva de difração de raios X da alumina sintetizada pelo método Pechini.

De acordo com as curvas de difração de raios X obtidas para as demais aluminas sintetizadas nas relações de ácido cítrico:cátion metálico (2:1, 3:1 e 4:1), Figuras 1, 5 e 9 no Apêndice C, conclui-se que as transformações de fases sofridas pela alumina até atingir a fase alfa-alumina é consequência apenas da temperatura de calcinação, isto é, independente da proporção utilizada. Todas as curvas de difração de raios X, a partir da temperatura de calcinação na qual foram identificadas fases cristalinas, apresentaram linhas do espectro com uma boa largura basal, sendo um indicativo da natureza nanométrica das partículas.

Segundo Hao *et al.* (2004) referido por Nascimento (2005), em temperaturas acima de 900°C o uso de aluminas para membrana é limitado pois a γ -alumina transforma-se nas fases δ , θ e α . Essas transformações produzem fissuras resultantes das mudanças nos parâmetros na rede cristalina e consequente fadiga da membrana. Assim, a fase da membrana inorgânica deve ser estável na temperatura de processamento.

Por meio de um método onde consiste na precipitação de um precursor que contém boemita misturada com um polímero, Ruiz *et al.* (2009) também obtiveram a fase α -alumina, porém, em temperaturas acima de 1200°C e alguns traços quando calcinada a 1050°C em nitrogênio. Cartaxo *et al.* (2011) conseguiram atingir apenas alguns traços da α -alumina por meio da utilização de ativação química a partir do

acetato de alumínio na temperatura de calcinação de 1100°C. Toniloto (2004) por reação de combustão por solução atingiu a fase alumina após um tratamento térmico a 1000°C dos pós sintetizados. Cordeiro *et al.* (2012) e Cordeiro *et al.* (2010) também atingiram a α -alumina quando sintetizaram alumina por reação de combustão sob diferentes fontes de aquecimento e Monteiro (2005) conseguiram atingir a fase α -alumina a partir de 1100°C quando utilizado o método Pechini, ou seja, o método empregado na presente pesquisa com as proporções propostas de ácido cítrico:cátion metálico são eficazes para obtenção da fase estável da alumina.

A Tabela 5 apresenta os dados da fase apresentada pela alumina sintetizada, à ficha padrão pela qual foi identificado o material, o tamanho de cristalito, a cristalinidade e microdeformação calculada a partir dos dados de difração de raios X.

Tabela 5 - Características estruturais obtidas a partir dos dados de difração de raios X da alumina sintetizada pelo método Pechini.

| Características estruturais da alumina | |
|---|-------------------|
| Fase presente | α -alumina |
| Ficha padrão | JCPDF 88-0883 |
| Tamanho de cristalito (nm) | 45,19 |
| Cristalinidade (%) | 89,62 |
| Microdeformação média (%) | 0,00217 |

O tamanho de cristalito calculado foi de 45,19 nm. Comparando esse resultado a outros reportados na literatura tem-se que Silva *et al.* (2014d) sintetizaram alumina por reação de combustão em forno mufla a 800 e 900°C atingindo tamanho de cristalito de 22,16 e 6,75 μ m, respectivamente. Freitas *et al.* (2006) para atingir tamanho cristalito de 61 nm sintetizaram a α -alumina por reação de combustão e realizaram uma etapa de moagem durante 30 min. Pelo método Pechini, Monteiro (2005) atingiu 4,1 nm calcinando a alumina a 900°C, 3,9 nm pelo método convencional cerâmico calcinando a alumina também a 900°C e Silva *et al.* (2014a) quando caracterizaram alumina sintetizada pelo método Pechini atingiram 52,5 nm.

Independentemente da proporção utilizada de ácido cítrico:cátion metálico, Tabelas 1, 2 e 3 no Apêndice C, os resultados de tamanho de cristalito evidenciaram

o caráter nanométrico das partículas das aluminas. Mantendo uma proporção e alterando a temperatura de calcinação, houve um aumento no tamanho médio dos cristalitos que, segundo Ribeiro *et al.* (2012), é devido ao coalescimento dos pequenos cristais.

Comparando os resultados para as três relações avaliadas observa-se que o tamanho de cristalito aumentou quando elevada a proporção de 2:1 para 3:1, porém, diminuiu quando elevada de 3:1 para 4:1. Conforme avaliação feita por Costa *et al.* (2007) o aumento da rede polimérica ocasiona uma redução no tamanho dos cristalitos, ou seja, aumentando-se a quantidade da proporção de ácido cítrico:cátion metálico, aumenta-se à distância entre os *clusters*, o que favorece a um menor crescimento da partícula Tabelas 1, 2 e 3 do Apêndice C.

A alumina escolhida para ser usada na obtenção da camada filtrante alcançou 89,62% de cristalinidade. Esse parâmetro diminuiu com a elevação da proporção de ácido cítrico:cátion metálico. Esse fato é decorrente da maior quantidade de ácido cítrico da proporção que implica na formação de uma maior rede polimérica e conseqüentemente em uma maior quantidade de matéria orgânica para ser eliminada.

Em se tratando da microdeformação o valor atingido pela alumina foi de 0,00217%. Almeida (2010) afirma que esse parâmetro é uma indicação da deformação ocorrida na célula unitária, portanto quanto maior a cristalinidade menor esta microdeformação. Como o tamanho do cristalito é determinado pela largura de meia altura dos picos de difração, então à medida que o tamanho de cristal diminui, ocorre um maior alargamento do pico e diminuição da sua altura, o que se aproxima mais de um material com característica amorfa, portanto a microdeformação aumenta.

4.3.1.3. Análise textural

A Figura 38 apresenta as isotermas de adsorção/desorção de N₂ da alumina sintetizada para obtenção da camada filtrante da membrana. De acordo com as curvas ilustradas os perfis das isotermas são do tipo IV, com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação da IUPAC, caracterizando assim, pós de alumina mesoporosos (dimensão de poros entre 2-50 nm), com poros em forma de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

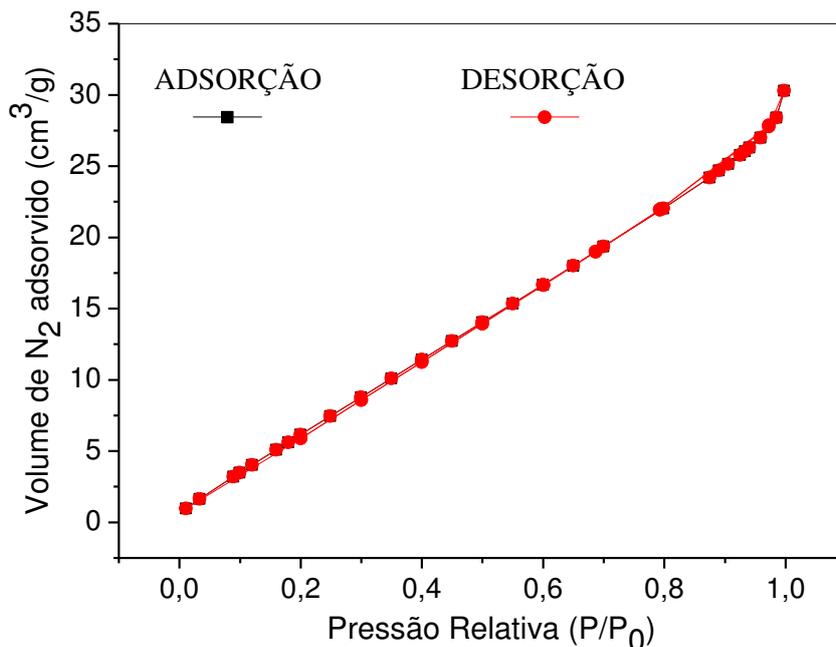


Figura 38 - Isotermas de adsorção/desorção de N_2 para a alumina sintetizada.

A área de histerese muito estreita indica uma tendência ao perfil do tipo II, que caracteriza materiais macroporosos ou não porosos. Os modelos e classificações para as histereses encontram-se no Anexo B. O comportamento da histerese ilustrada na Figura 38 é idêntica a histerese reportada na literatura por Cordeiro *et al.* (2010) quando sintetizaram alumina por reação de combustão em forno mufla.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos da análise textural para a alumina sintetizada pelo método Pechini.

Tabela 6 - Análise textural da alumina sintetizada pelo método Pechini.

| Análises | Alumina |
|------------------------------------|---------|
| Área superficial (BET) (m^2/g) | 38,65 |
| Volume de poro ($cm^3.g^{-1}$) | 0,042 |
| Diâmetro de poro (Å) | 4,5 |
| Diâmetro de partícula* (nm) | 38,91 |

*Calculada pela equação de Sherrer, Lide (1995)

$\rho_{teórico} = 3,99g/cm^3$

De acordo com a Tabela 6 exposta verifica-se que a alumina sintetizada atingiu área superficial de $38,65 m^2/g$, diâmetro de partícula de $38,91 nm$, com

volume e diâmetro de poro de $0,042 \text{ cm}^3/\text{g}$ e 45 \AA , respectivamente. O valor apresentado para a área superficial da alumina chega a ser quase 70 vezes maior do que o valor da área superficial de uma alumina comercial, demonstrado no Anexo C. O valor atingindo também foi maior do que o valor atingido na pesquisa reportada por Cordeiro *et al.* (2012) quando sintetizaram alumina pelo processo de reação por combustão para obtenção de membranas anisotrópicas. O presente autor atingiu área superficial de $33 \text{ m}^2/\text{g}$. Uma vez que o diâmetro de partícula é inversamente proporcional à área superficial, ou seja, quanto menor o diâmetro de partícula maior a área superficial, sendo assim a alumina sintetizada é mais viável para o uso em membranas quando comparado às aluminas comerciais visto que o menor diâmetro de partícula possibilita atingir menor diâmetro de poro.

4.3.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 39 exibe as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da alumina sintetizada pelo método Pechini.

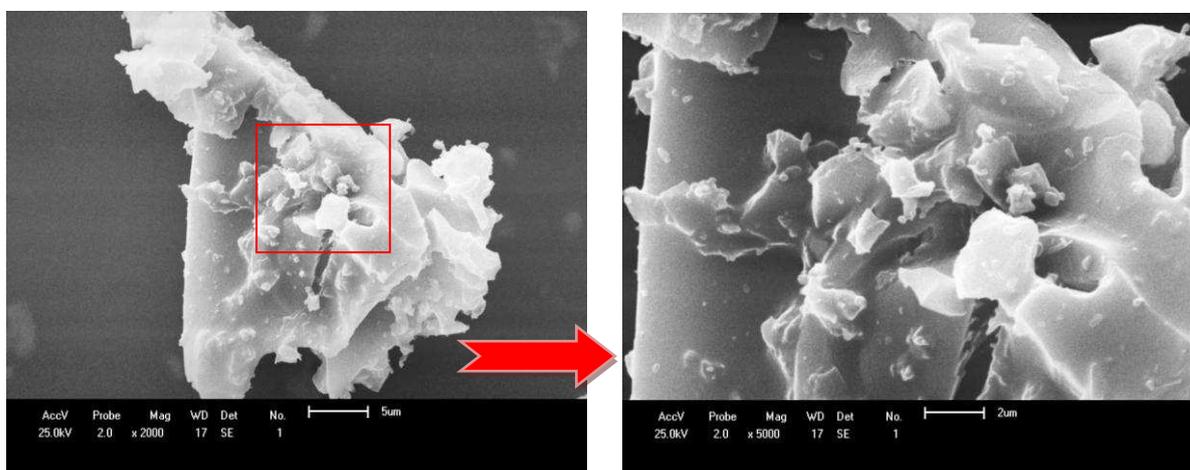


Figura 39 - Micrografias da alumina sintetizada pelo método Pechini.

De acordo com as micrografias ilustradas percebe-se que, em geral, as partículas estão distribuídas de forma heterogênea, com tamanhos variados e geometria irregular depositadas sobre aglomerados com aspecto de elevada densidade e forte tendência para um estado de agregação das partículas.

As micrografias expostas são muito semelhantes às reportadas na literatura por Macedo *et al.* (2006) e Cordeiro *et al.* (2012) ao sintetizarem alumina também por síntese química.

Essa heterogeneidade na microestrutura foi observada por Silva *et al.* (2014c) quando sintetizaram alumina pelo método Pechini calcinada em diferentes temperaturas. E a mesma morfologia das partículas, com aspecto de placas também foi ressaltada por Monteiro (2005) e Bitencourt *et al.* (2010) quando sintetizaram alumina pelo método Pechini e a calcinaram a 1100°C.

Segundo Tanaka *et al.* (2004), apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor e do tratamento térmico de transformação deste hidróxido em uma alumina de transição.

Verifica-se igualmente que não houve esfericidade das partículas para nenhuma das proporções, porém, em um estudo realizado por Silva *et al.* (2004) quando utilizaram alumina comercial, os autores concluíram que o efeito prejudicial da não esfericidade das partículas pode ser, na realidade, compensado pela otimização da distribuição granulométrica global.

Comparando os resultados ilustrados no Apêndice C referentes às micrografias para as aluminas sintetizadas nas proporções de 2:1, 3:1 e 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico, percebe-se que todas amostras apresentaram partículas com formatos, tamanhos e distribuição irregulares sobre aglomerados com aspecto de elevada densidade. Essas irregularidades foram menos intensas para as aluminas sintetizadas na proporção 4:1.

Deve-se ressaltar que a quantidade de material calcinado quando utilizado o método Pechini, pode alterar a característica do material sintetizado, pois, dependendo da quantidade, o gradiente de temperatura é diferente e isto pode promover o processo difusional diferente, o que possibilitará materiais sintetizados pelo mesmo método em mesmas condições de síntese, porém com característica estrutural diferente.

Segundo citações de Ribeiro (2011) esta constatação pode ser averiguada quando se analisa trabalhos reportados por pesquisadores usando o método Pechini, sob as mesmas condições de síntese, mas características estruturais e/ou morfológicas diferentes dos materiais sintetizados.

4.3.1.5. Distribuição granulométrica

A Figura 40 exibe as curvas referentes à distribuição granulométrica da alumina sintetizada pelo método Pechini.

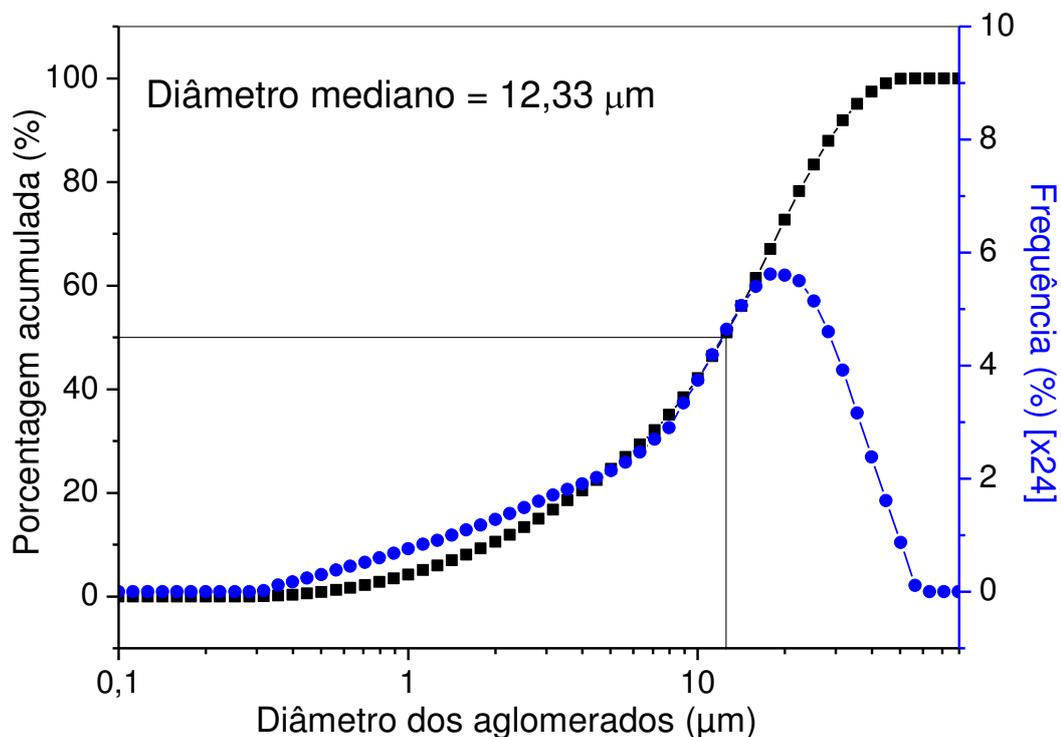


Figura 40 - Distribuição granulométrica dos aglomerados da alumina sintetizada pelo método Pechini, para obtenção da camada filtrante da membrana.

De acordo com a Figura 40 observa-se que a alumina sintetizada apresentou larga faixa para a distribuição do diâmetro dos aglomerados variando entre 0,2 e 50 μm , atingindo valor mediano de 12,33 μm , exibindo um modelo monomodal de distribuição.

Confrontando os resultados de distribuição do diâmetro médio para as aluminas sintetizadas nas demais relações de ácido cítrico:cátion metálico (2:1, 3:1 e 4:1) e para as demais temperaturas de calcinação, apresentados no Apêndice C, percebe-se que houve variação tanto quando utilizadas as diferentes relações de ácido cítrico:cátion metálico, como quando utilizadas as diferentes temperaturas de calcinação.

Avaliando todos os resultados obtidos para as três proporções estudadas, o menor valor foi encontrado pela alumina sintetizada na proporção 2:1 calcinada a 1100°C com o valor de 12,33 μm . Alvez (2005) afirma que a distribuição do tamanho de partículas junto à dependência da pureza química, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho de poros no material são responsáveis pelas principais propriedades da alumina, dentre elas: a alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química.

Aglomerados formados por partículas sem pré-sinterização (partículas ligadas por forças fracas) e com alta porosidade interpartícula são considerados moles (*soft*), aglomerados constituídos por partículas com e sem pré-sinterização (forças fracas e fortes interpartícula), com baixa porosidade interpartícula são definidos ou caracterizados como duros (*hard*) e quando só existem partículas sinterizadas (forças fortes interpartícula) e sem porosidade intergranular são caracterizados como agregados (COSTA, 2002 *apud* CORDEIRO, 2010).

Para a obtenção de membranas, finalidade a qual se destina a alumina sintetizada na pesquisa, para atingir diâmetro de poros pequenos, o ideal é utilizar matéria-prima que apresente o menor diâmetro de partículas possível. Portanto o resultado de distribuição granulométrica foi essencial na escolha da proporção utilizada na síntese da alumina, bem como da temperatura de calcinação nas quais foram submetidas às amostras.

Conforme citações de Chen *et al.* (2014), embora muitos métodos venham sendo utilizados para evitar o estado de aglomeração de partículas e para controlar o tamanho das mesmas, ainda é difícil preparar nanopartículas da α -alumina com distribuição estreita, dispersa e com modelo monomodal para frequência de distribuição.

O valor atingido para o diâmetro dos aglomerados da α -alumina é elevado para aplicação na camada filtrante da membrana, superando o diâmetro médio das partículas utilizadas para confecção do suporte, que atingiu o valor de 3,17 μm e das partículas para confecção da camada intermediária com o valor de 3,83 μm , o que reflete na necessidade de uma etapa de moagem para quebrar os aglomerados a fim de diminuir o diâmetro médio dos mesmos.

4.3.1.5.1. Distribuição granulométrica após etapa de moagem em ultrassom

As Figuras 41a, 41b e 41c ilustram os resultados da alumina sintetizada após etapa de moagem em ultrassom nos tempos de 10, 15 e 30 min.

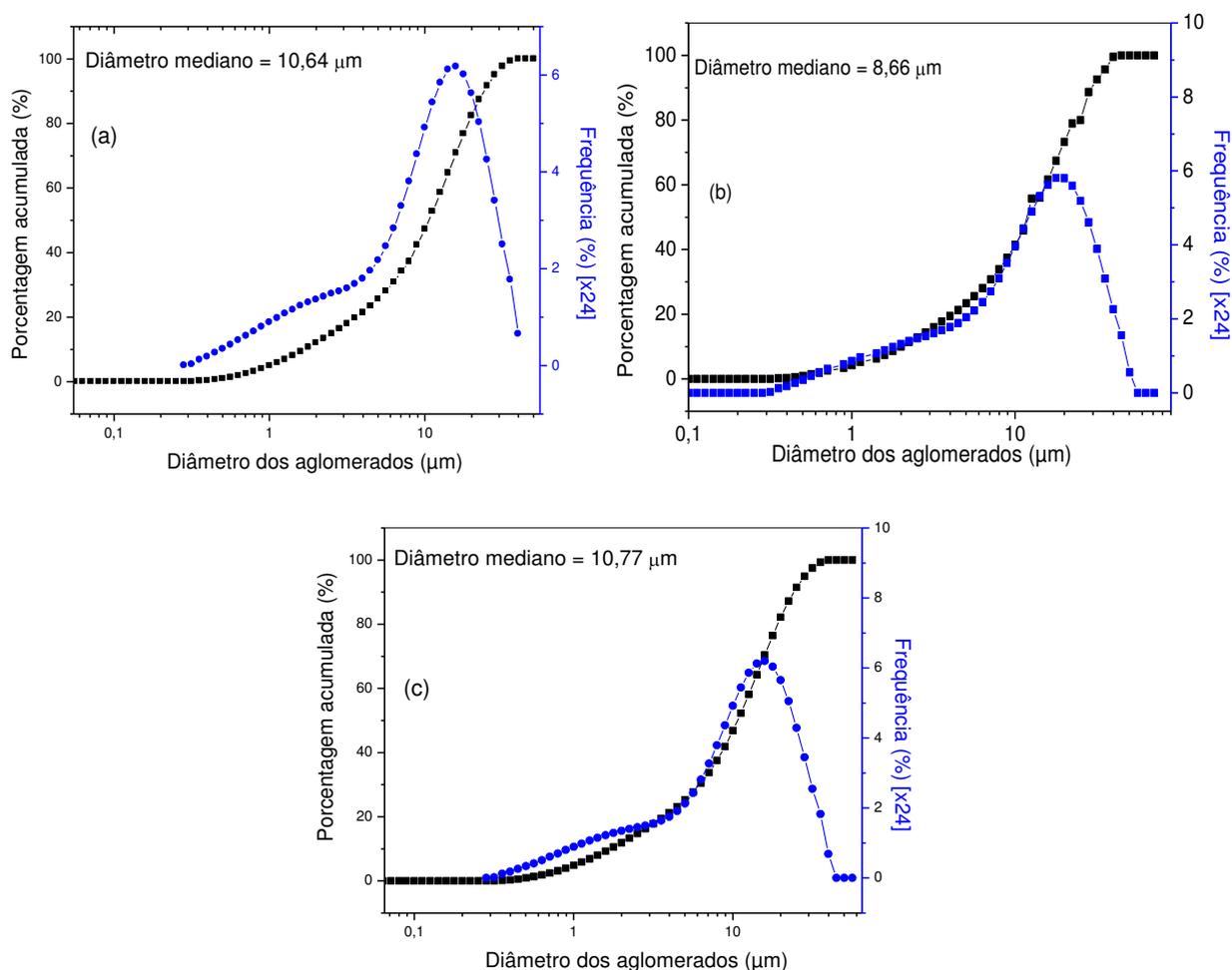


Figura 41 - Curvas de distribuição granulométrica da alumina sintetizada e desaglomerada em ultrassom nos tempos de (a) 10, (b) 15 e (c) 30 min.

Fundamentado nas curvas ilustradas percebe-se que a utilização do aparelho ultrassom para desaglomeração das partículas de alumina não foi eficiente visto que os valores médios dos aglomerados diminuíram em apenas 13,71; 29,8 e 12,7% para as aluminas moídas nos tempos de 10, 15 e 30 min, respectivamente, quando comparadas ao valor da alumina antes da etapa de moagem cujo valor apresentado foi de 12,33 μm. Mesmo alcançando uma pequena diminuição para o tempo de 15 min, o método não apresenta evolução nos resultados uma vez que o valor voltou a aumentar, quando elevado o tempo para 30 min.

4.3.1.5.2. Distribuição granulométrica após etapa de moagem em moinho periquito

As Figuras 42a, 42b e 42c exibem as curvas referentes aos resultados da alumina sintetizada e moída em moinho periquito nos tempos de 45, 90 e 135 min.

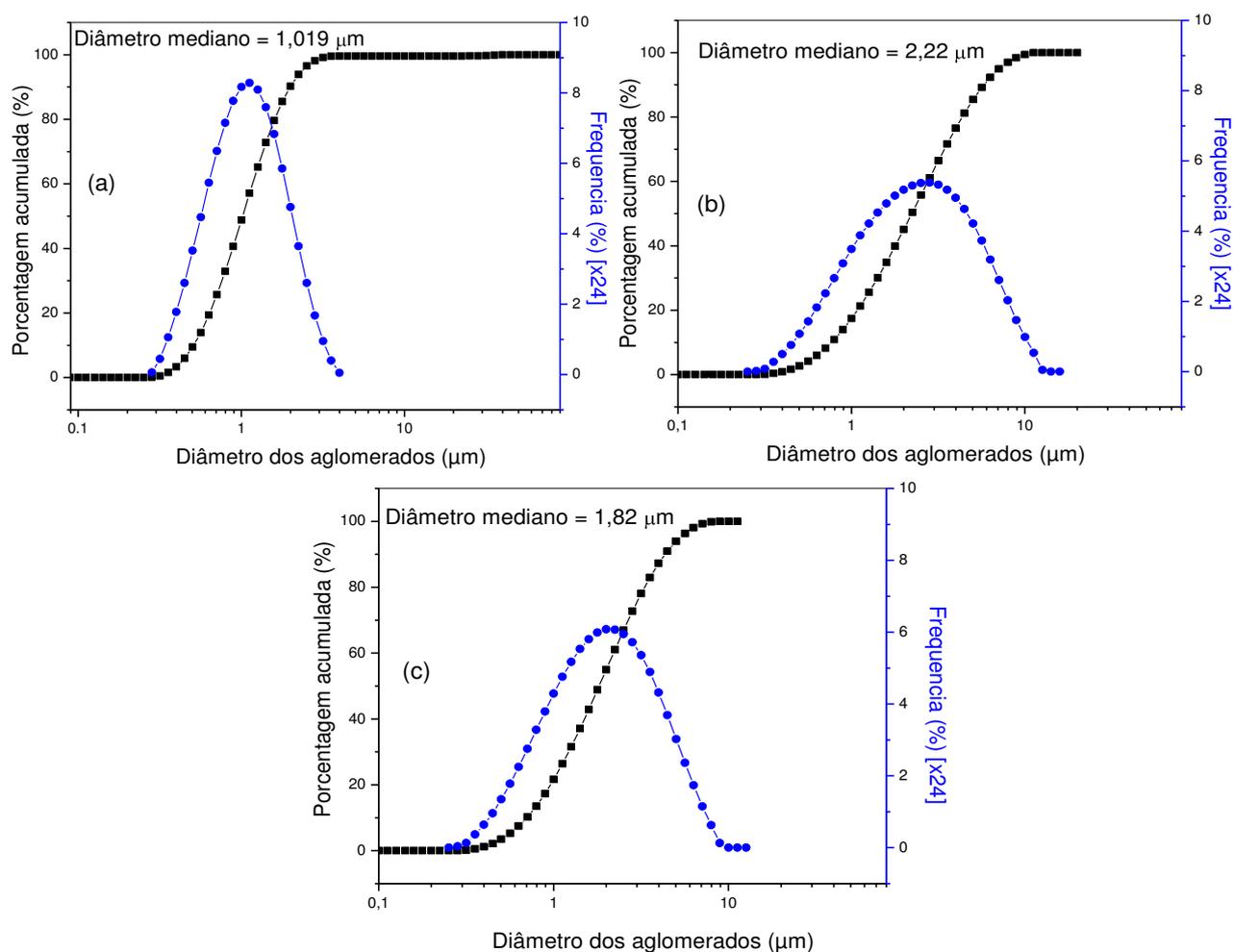


Figura 42 - Distribuição granulométrica da alumina sintetizada e moída em moinho (periquito) nos tempos de (a) 45, (b) 90 e (c) 135 min.

A utilização do moinho periquito foi eficiente para desaglomeração das partículas de alumina uma vez que reduziu consideravelmente a distribuição dos aglomerados quando comparado com a mesma alumina não moída. Essa avaliação é nítida por meio do modelo das curvas de frequências que se apresentaram mais estreitas, sendo a amostra moída no tempo de 45 min, Figura (a), representada em maior evidência.

O tempo de 45 min de moagem no moinho foi suficiente para reduzir o diâmetro dos aglomerados em 91,74%, ou seja, atingiu o valor de 1,019 μm quando comparado à alumina não moída. Durante o processo de moagem ocorre uma desaglomeração das partículas aumentando sua área superficial, propiciando um novo estado de aglomeração, ou seja, é preciso encontrar um tempo ideal de moagem para evitar o ciclo de desaglomeração e aglomeração das partículas. Esse ciclo justifica a diminuição do valor dos aglomerados para o tempo de 45 min, aumentando para 90 min e mais uma vez diminuindo para 135 min.

Com o aumento no tempo de moagem, os aglomerados de alumina são quebrados, ficando com diâmetro menor, o que facilita a formação de novos aglomerados das partículas acarretando no aumento do diâmetro médio. Dessa forma, para obtenção da camada filtrante da membrana foi utilizada a alumina moída em moinho periquito no tempo de 45 min.

Fazendo um comparativo para o valor do diâmetro mediano da alumina moída no moinho periquito com outros reportados na literatura tem-se que Cordeiro *et al.* (2012) sintetizaram alumina por reação de combustão também para aplicação em membranas anisotrópicas e atingiram diâmetro mediano de aglomerados de 10 μm . Silva *et al.* (2014a) sintetizaram alumina pelo método Pechini na relação 3:1 de ácido cítrico:cátion metálico e obtiveram diâmetro mediano de aglomerado de 14 μm e Silva *et al.* (2014d) atingiram diâmetro mediano de 16,07 μm ao sintetizarem alumina por reação de combustão em forno mufla a 500°C.

Para a obtenção da membrana cerâmica, o valor do diâmetro médio das partículas está em concordância com o resultado apresentado no item 4.2.3.1 onde ilustra o valor do diâmetro médio de poros da camada intermediária com o valor de 0,2 μm , ou seja, ocorre uma sequência adequada para essa morfologia de membranas onde o diâmetro médio de poro da camada intermediária é menor do que o diâmetro mediano das partículas que formam a camada filtrante impedindo dessa forma que partículas penetrem nos poros da camada intermediária reduzindo o rendimento da membrana produzida.

4.3.2. Caracterização da camada filtrante

4.3.2.1. Análise textural

A Figura 43 ilustra as curvas de adsorção/desorção da camada filtrante.

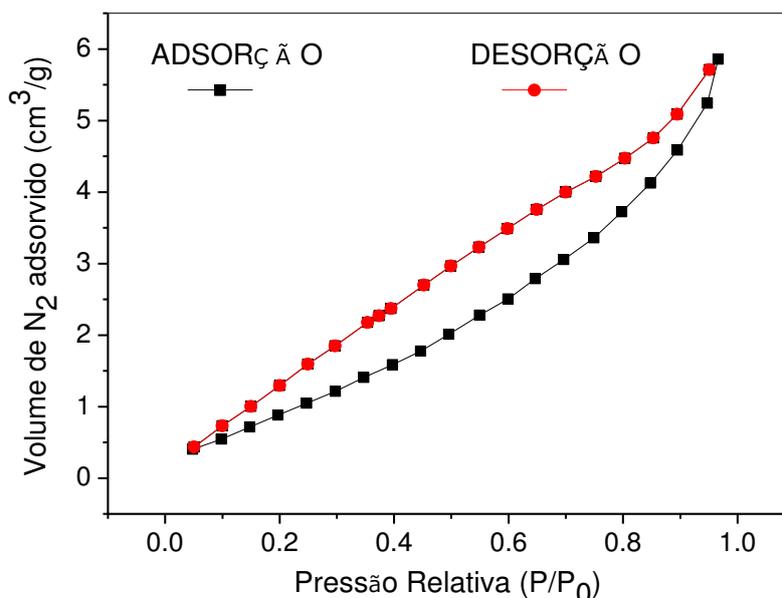


Figura 43 - Isotermas de adsorção/desorção de N₂ da camada filtrante.

De acordo com a classificação da IUPAC as isotermas ilustradas que relacionam a quantidade de material adsorvido em relação à pressão parcial de um gás são do tipo H3, onde apresenta uma histerese de formação gradual de camadas de adsorção individuais, que resultam de uma distribuição de poros multimodal gerada pela condensação de capilaridade do adsorbato em mesoporos do sólido. Segundo a classificação dada por Brunauer (1938), as isotermas são do tipo V, caracterizando um sistema onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si quando comparado a interação com o sólido.

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos para análise textural da camada filtrante da membrana. Os dados mostram a camada filtrante da membrana com área superficial de 5,4 m²/g, volume de poros intrapartículas com 0,007 cm³.g⁻¹ e diâmetro de poros intrapartículas de 40 Å. O diâmetro dos poros das partículas de alumina calculados por BET ilustrado no (item 4.3.1.3) atingiu o valor de 45 Å,

mostrando dessa maneira que após etapa de queima ocorreu a sinterização das partículas e a diminuição de seus poros.

Tabela 7 - Análise textural da camada filtrante da membrana.

| Análises | Camada filtrante |
|---|-------------------------|
| Área superficial (m ² /g) | 5,4 |
| Volume de poro intrapartícula (cm ³ .g ⁻¹) | 0,007 |
| Diâmetro de poro intrapartículas (Å) | 40,0 |

4.3.3. Caracterização da membrana na geometria de discos planos

4.3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 44, 45 e 46 são referentes a diferentes áreas da membrana com a camada filtrante obtida com a resina da síntese da alumina.

De acordo com as imagens observa-se que foi possível a realização da deposição da resina polimérica para formar a camada filtrante da membrana que atingiu a espessura de 79,7 µm, Figura 44.

A ampliação da interface da membrana ilustrada na Figura 44 possibilita a verificação de todas as camadas que formam a membrana anisotrópica: suporte poroso (1), camada intermediária (2) e camada filtrante (3), entretanto não fica nítida a diferença morfológica apresentada para cada uma delas. É lícito supor que a camada filtrante penetrou na camada intermediária dando a impressão de ter uma camada apenas.

De acordo com a ampliação de cada camada, ilustrada Figura 45, percebe-se no suporte a presença de algumas partículas com certa esfericidade devido ao uso da alumina na massa cerâmica e aglomerados com dimensões inferiores a 5 µm. As micrografias da camada intermediária e da camada filtrante são muito semelhantes no que se refere a morfologia apresentada. Ambas ilustram a presença de partículas com geometria em lamelas junto a aglomerados que superam os 5 µm, reafirmando dessa forma a suposição de que houve penetração da camada filtrante na camada intermediária.

A Figura 46 apresenta a superfície da membrana e comprova a falta de aderência e a sinterização irregular da camada filtrante sobre a camada intermediária. Nota-se que a superfície da membrana ficou irregular, com uma quantidade elevada de partículas e aglomerados arredondados depositados sobre a superfície da camada intermediária. Verifica-se a formação de uma região bifásica sobre a superfície, com uma região formada pela camada filtrante (a) e uma segunda região formada pela camada intermediária (b), mostrando que há espaços da camada intermediária que não foram recobertos pela resina polimérica para formação da camada filtrante.

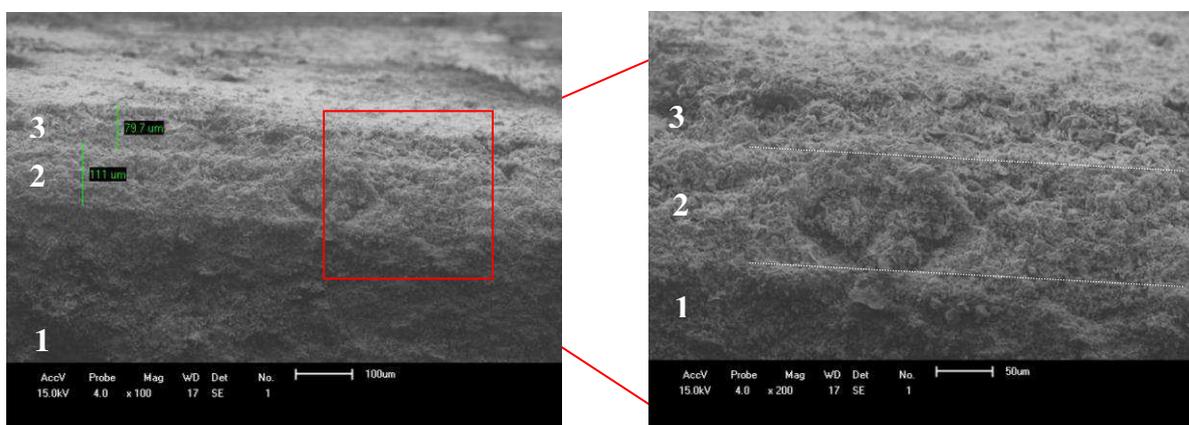


Figura 44 - Interface entre o suporte (1), camada intermediária (2) e camada filtrante (3) obtida com a resina polimérica resultante da síntese da alumina.

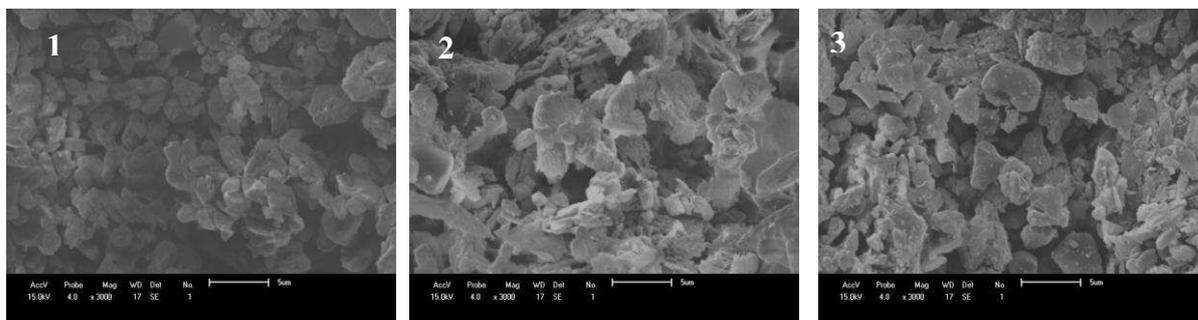


Figura 45 - Micrografias isoladas do suporte (1), da camada intermediária (2) e da camada filtrante obtida da resina polimérica (3).

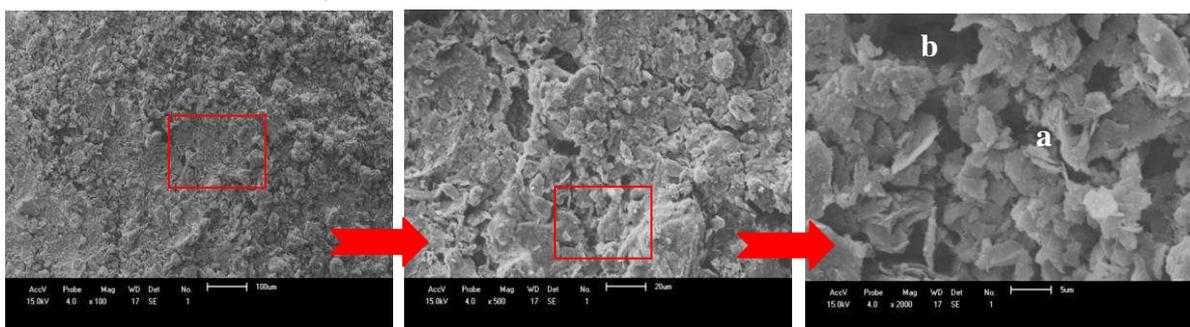


Figura 46 - Micrografias em diferentes aumentos da superfície da membrana.

Nota-se também que as partículas que formam a resina estão 'soltas' sobre a camada intermediária, ou seja, não houve a sinterização das partículas da resina com a camada depositada anteriormente. Verifica-se que essas partículas se apresentam com aspecto de flocos porosos formados por partículas em geometria de lamelas em diferentes dimensões.

As Figuras 47, 48 e 49 são referentes às diferentes seções da membrana anisotrópica obtida com o pó pirolisado da síntese da alumina.

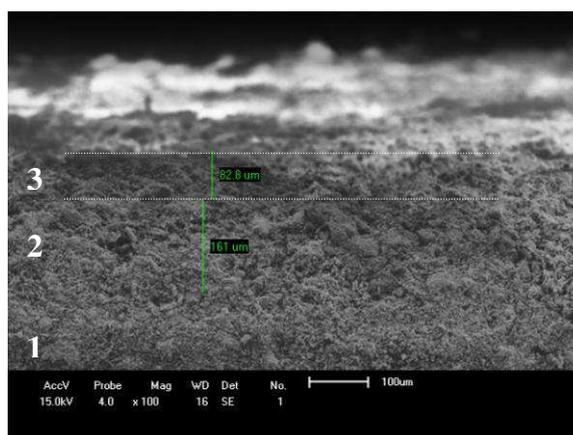


Figura 47 - Interface entre o suporte (1), camada intermediária (2) e camada filtrante (3) obtida com o pó resultante da etapa de pirólise da síntese da alumina.

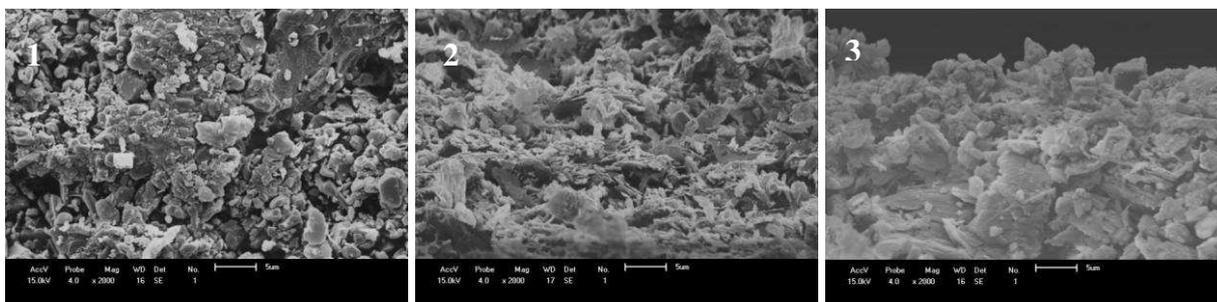


Figura 48 - Micrografias isoladas do suporte (1), da camada intermediária (2) e da camada filtrante obtida com o pó pirolisado (3).

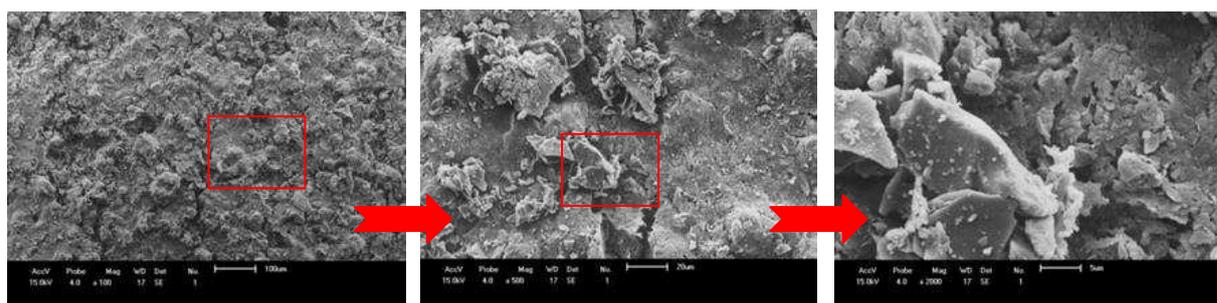


Figura 49 – Superfície da membrana com a camada filtrante obtida do pó pirolisado.

A Figura 47 ilustra três regiões distintas referentes a membrana anisotrópica: suporte (1), camada intermediária (2) e a camada filtrante (3). Percebe-se pela micrografia que não há a formação de uma camada filtrante definida, mas existe a presença de uma região superior atingindo espessura de 82,8 μm que supõe ser a camada.

Assim como ocorreu na obtenção da camada filtrante utilizando a resina polimérica, também aconteceu quando utilizado o material pirolisado. Não ficou nítida a diferença morfológica apresentada por cada camada, Figura 48, ou seja, a micrografia dá indícios de que a camada filtrante penetrou e misturou-se com a camada intermediária dando a impressão de ter uma camada apenas.

Quanto a morfologia apresentada por cada região individualmente, o suporte está representado por uma camada formada, aparentemente, por uma maior densificação, com a presença de aglomerados de dimensões inferiores a 5 μm . A camada intermediária, apresenta partículas na geometria de lamelas referentes a argila utilizada na preparação da massa e alguns aglomerados com dimensões inferiores a 5 μm . A região indicada como a camada filtrante está representada por uma morfologia de partículas que formam uma espécie de empilhamento de aglomerados, com aspecto esponjoso, partículas soltas e isoladas não sinterizadas a camada inferior.

A Figura 49 ilustra a superfície da membrana anisotrópica e comprova a falta de aderência e da sinterização da camada filtrante sobre a camada intermediária. Nota-se que a superfície da membrana ficou irregular, com uma quantidade elevada de partículas e aglomerados depositados sobre a superfície da camada intermediária.

O material pirolisado é composto por um percentual muito elevado de carbono que durante a etapa de queima é eliminado. Dessa forma, após depositado sobre a camada inferior, quando submetido ao aquecimento, o carbono que antes ocupava um espaço considerável sobre a superfície da camada intermediária é eliminado deixando espaços da superfície da camada intermediária não recobertos.

O elevado teor de carbono presente também impede o contato das partículas de alumina (da camada filtrante) com a camada intermediária, ou seja, impedindo a sinterização da camada filtrante com a camada intermediária, deixando as partículas de alumina soltas sobre a superfície.

As Figuras 50 e 51 apresentam as micrografias para diferentes seções referentes à membrana anisotrópica obtida com a alumina moída depositada sobre a camada intermediária por meio de uma dispersão 'b' no tempo de 5 s.

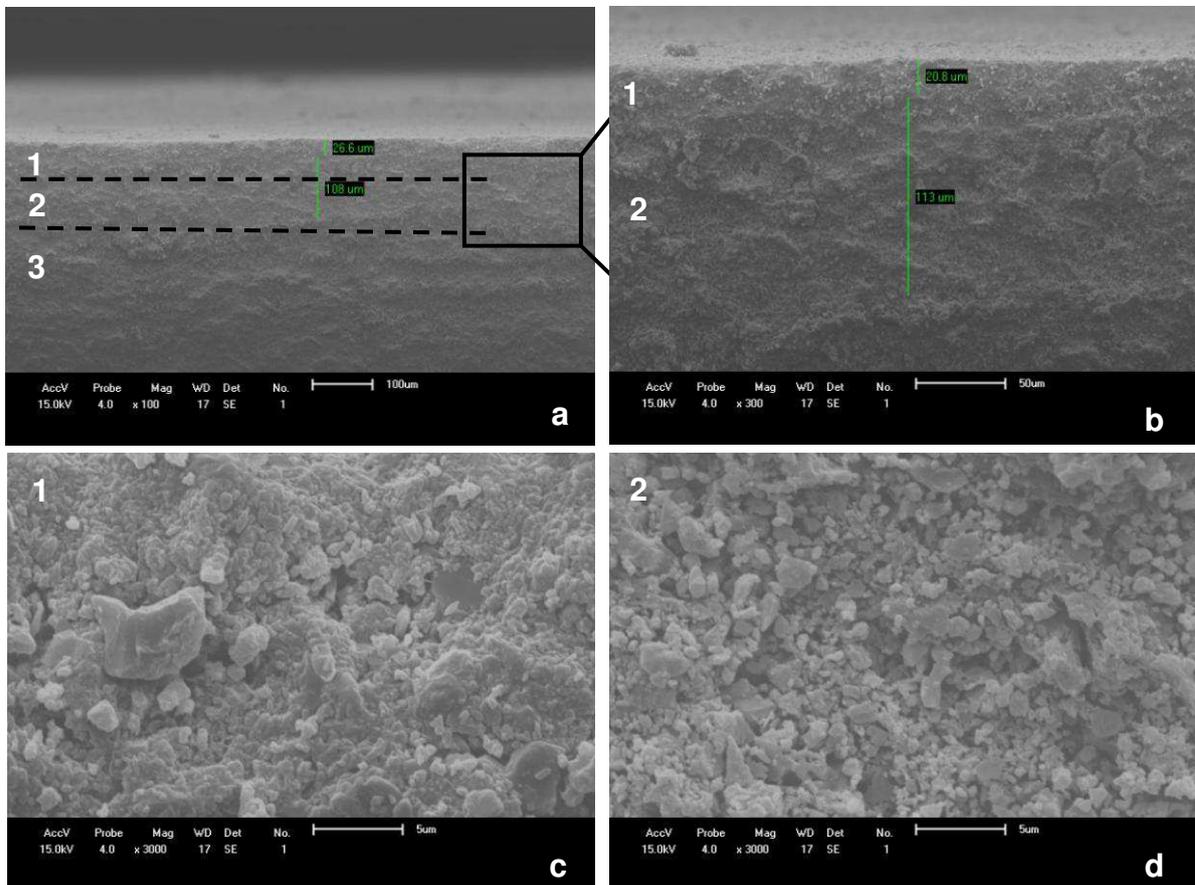


Figura 50 - Micrografias da membrana com a camada filtrante depositada no tempo de 5 s. Camada filtrante (1), camada intermediária (2) e suporte (3).

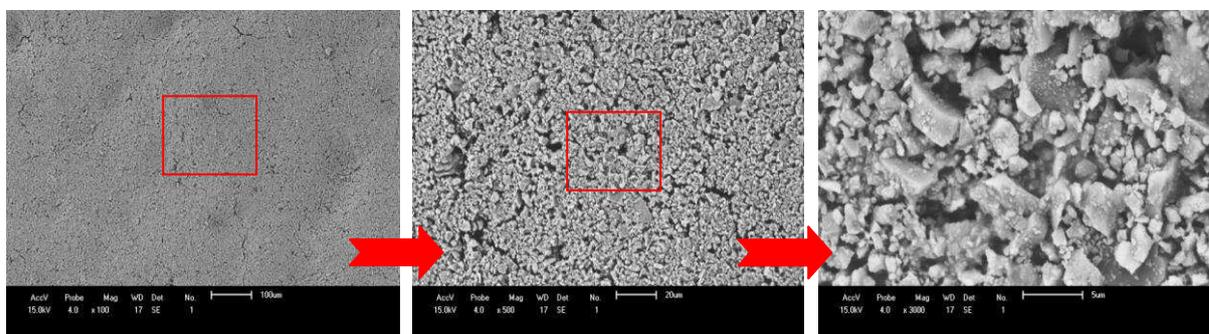


Figura 51 - Micrografias da superfície da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 5 s.

As Figuras 52 e 53 apresentam as micrografias para diferentes seções referentes à membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 10 s.

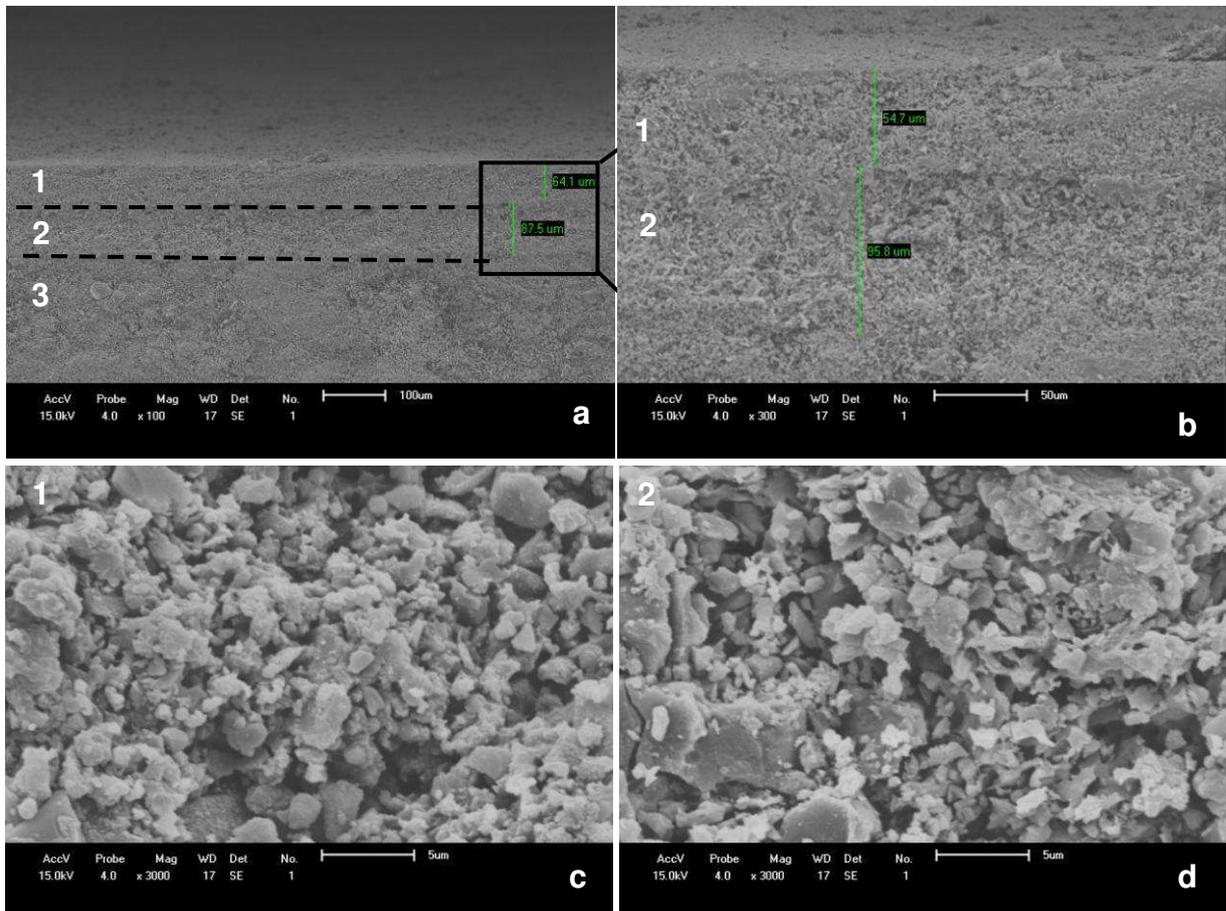


Figura 52 - Micrografias da interface da membrana com a camada filtrante obtida no tempo de 10 s de deposição, ilustrando a camada filtrante (1), a camada intermediária (2) e o suporte (3).

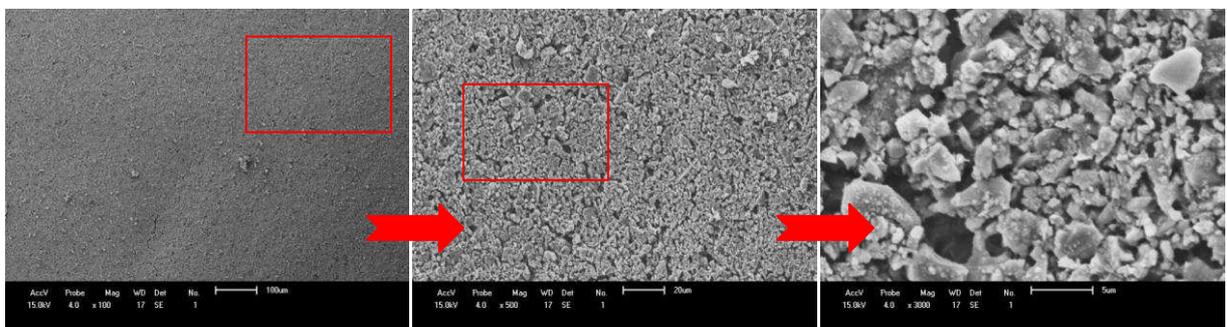


Figura 53 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da membrana com a camada filtrante depositada no tempo de 10 s sobre a camada intermediária.

As Figuras 54 e 55 apresentam as micrografias para diferentes seções referentes à membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 20 s.

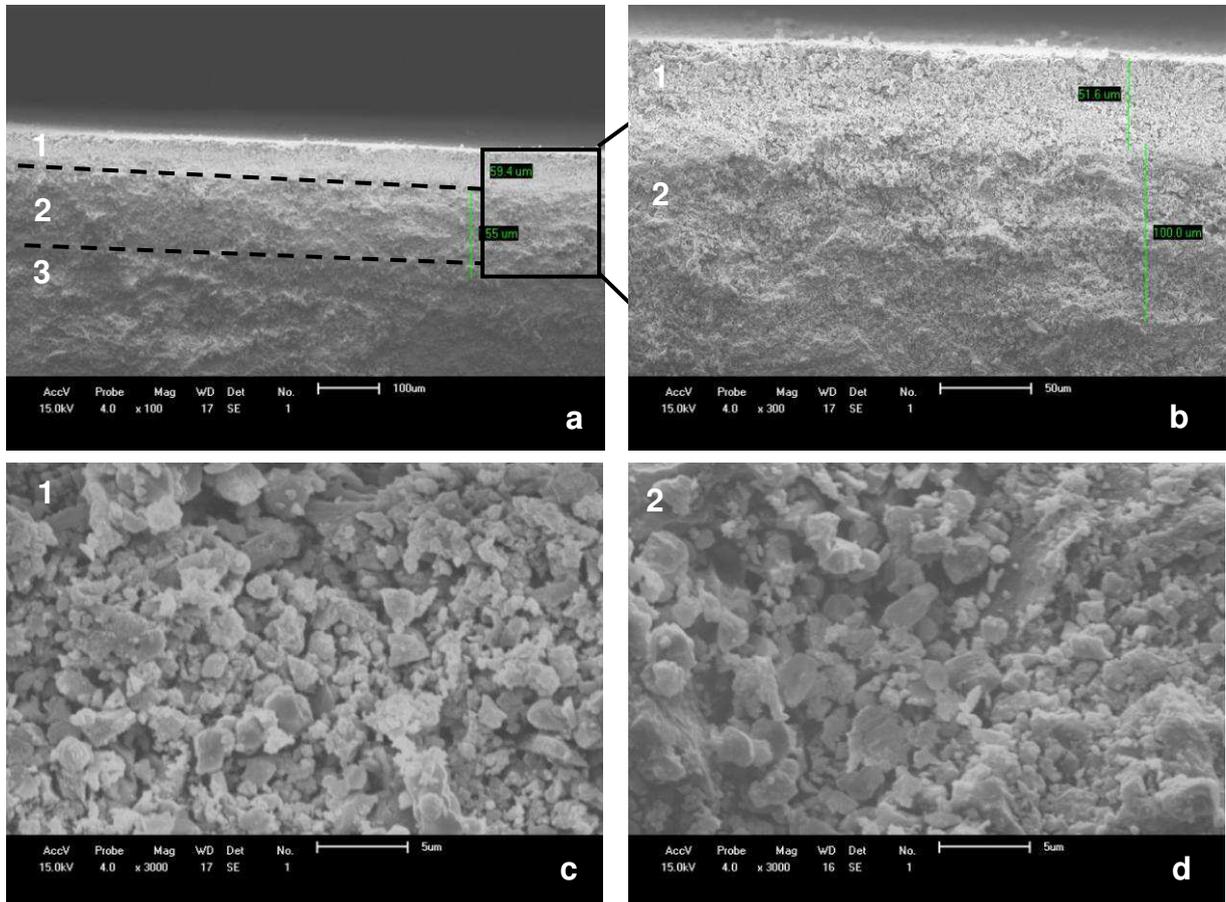


Figura 54 - Micrografias da interface da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 20 s, ilustrando a camada filtrante (1), a camada intermediária (2) e o suporte (3).

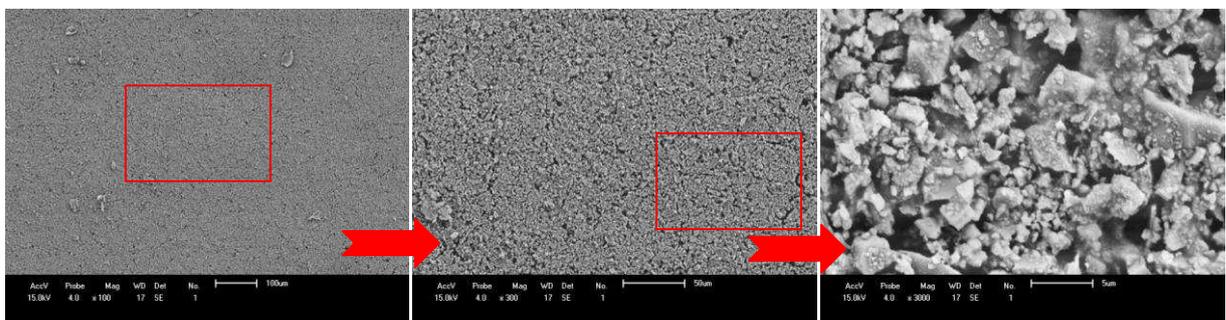


Figura 55 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 20 s sobre a camada intermediária.

As Figuras 56 e 57 apresentam as micrografias para diferentes seções referentes à membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 30 s.

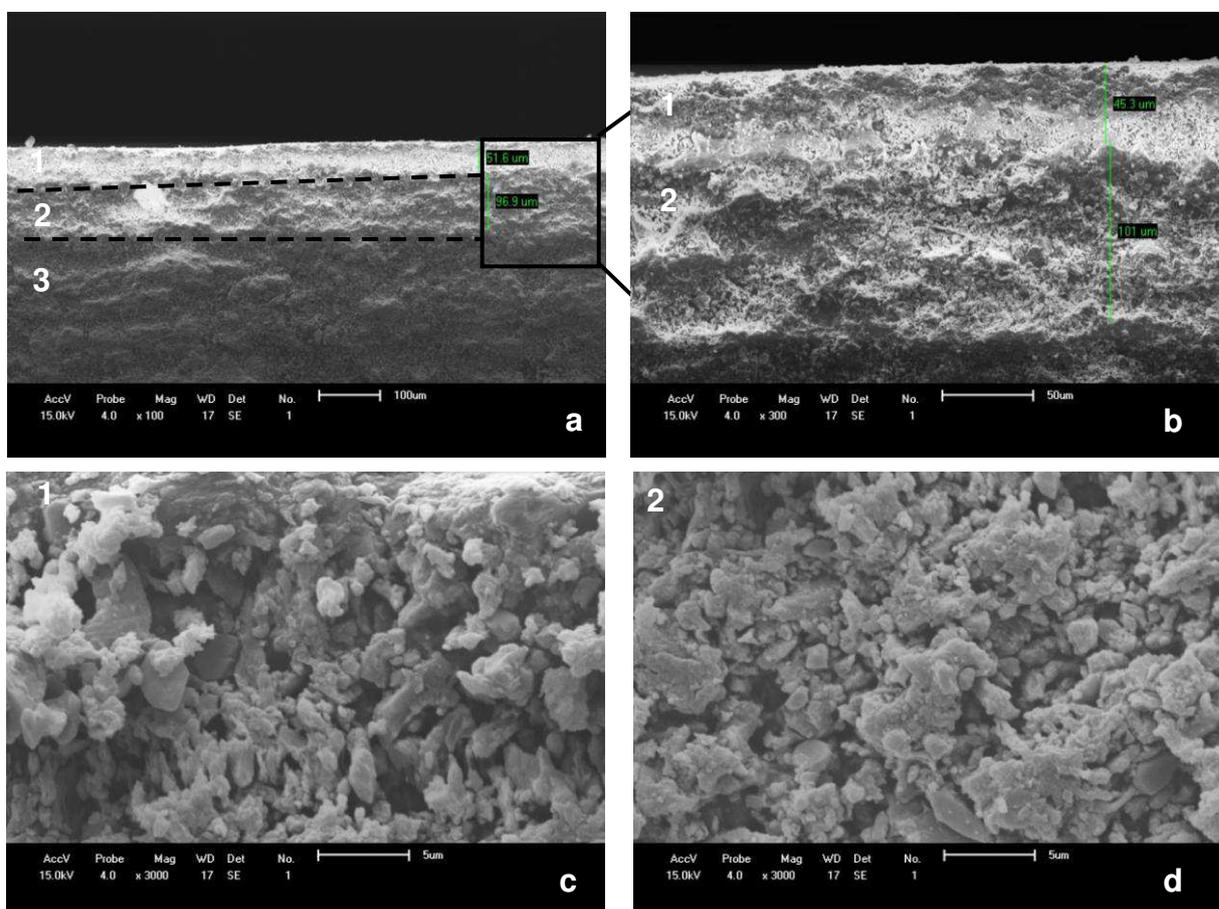


Figura 56 - Micrografias da interface da membrana obtida com a deposição da camada filtrante no tempo de 30 s, ilustrando a camada filtrante (1), a camada intermediária (2) e o suporte (3).

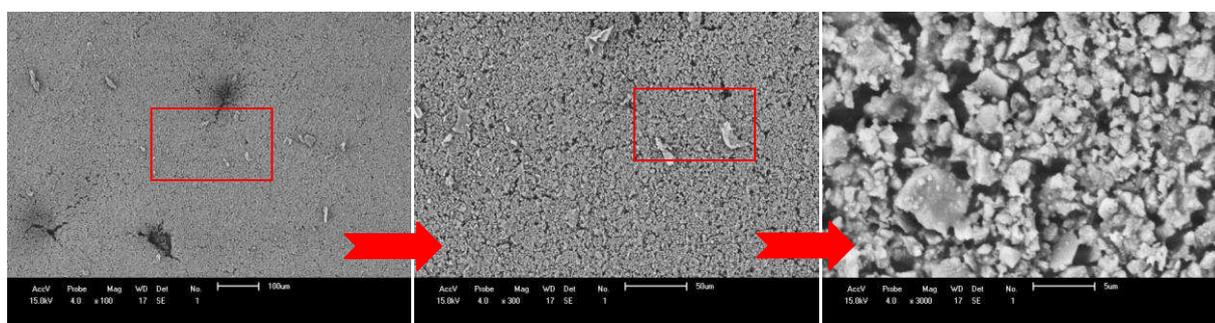


Figura 57 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos da superfície da membrana com a deposição da camada filtrante no tempo de 30 s sobre a camada intermediária.

Com base nas micrografias apresentadas para as membranas observar-se que independentemente do tempo de deposição utilizado foi possível obter a camada filtrante sobre a superfície da camada intermediária.

A deposição da dispersão 'b' sobre a superfície da camada intermediária realizada no tempo de 5 s, Figura 50, permitiu a obtenção de uma camada filtrante com 26,6 μm de espessura. Apesar da etapa de moagem realizada na alumina utilizada na preparação da dispersão 'b' ainda foi possível observar a presença de alguns aglomerados de partículas próximos aos 2 μm e pequenas partículas de alumina ao longo da camada depositada com dimensões inferiores a 1 μm . Contudo quando avaliada a área superficial da camada filtrante, Figura 51, observa-se que não houve regularidade da camada formada. É possível verificar ondulações formadas possivelmente por irregularidades do suporte e/ou da camada intermediária, uma vez que para o tempo de 5 s, a camada formada foi muito fina. Observa-se também rachaduras distribuídas ao longo de toda superfície da camada gerando regiões bifásicas formadas pela camada filtrante e pela camada intermediária.

Assim como ilustrado nas micrografias para a membrana obtida no tempo de 5 s de deposição da dispersão, as micrografias referentes a membrana obtida com o tempo de 10 s de deposição também apresentaram aglomerados de partículas de alumina na camada filtrante, com dimensões de aproximadamente 2 μm . O tempo de 10 s para deposição da dispersão 'b' permitiu o alcance de uma camada filtrante com espessura 64,1 μm com a presença de algumas rachaduras e/ou ondulações.

Para o tempo de 20 s de deposição da dispersão 'b', a camada filtrante atingiu 52,8 μm de espessura, valor um pouco menor quando comparado a espessura da camada depositada em 10 s. Nota-se também a presença de aglomerados de dimensões inferiores a 2 μm . A superfície da camada filtrante, Figura 56, apresenta uma distribuição homogênea, totalmente recoberta, onde formou-se uma superfície para a membrana ausente de defeitos como trincas e/ou rachaduras.

A deposição da dispersão 'b' realizada no tempo de 30 s gerou uma camada filtrante com espessura de 50,49 μm . Assim como ilustrado para os demais tempos de deposição, verifica-se a presença de aglomerados na faixa de 2 μm . Porém, esse tempo foi suficiente para o reaparecimento de defeitos na superfície da membrana.

Os defeitos e irregularidades encontrados na superfície da membrana favoreceu uma microestrutura bifásica constituída por uma região escura (camada intermediária) e uma segunda região mais clara formada pela camada filtrante.

Com base nas micrografias apresentadas conclui-se que o melhor tempo para deposição da dispersão 'b' sobre a superfície da camada intermediária é de 20 s. Dessa forma a obtenção da membrana anisotrópica tubular será realizada com a deposição da camada filtrante no tempo de 20 s.

A Figura 58 exibe os valores da espessura da camada filtrante para as membranas obtidas em diferentes tempos de deposição da dispersão 'b' sobre a superfície da camada intermediária.

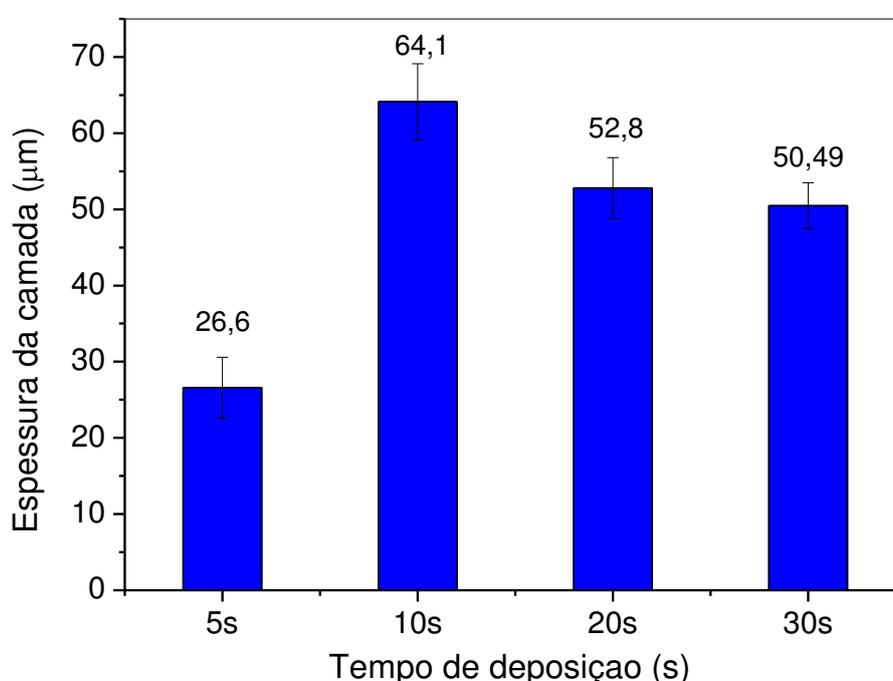


Figura 58 - Espessura da camada filtrante da membrana em função do tempo de deposição da dispersão 'b' sobre a camada intermediária.

Como representado na Figura 58 os valores para espessura da camada filtrante foram de 26,6; 64,1; 52,8 e 50,49 μm para os tempos de deposição de 5, 10, 20 e 30 s, respectivamente, calculados a partir da média para 5 medidas em distintas regiões de cada amostra. A maior discrepância entre esses valores foi obtida quando elevado o tempo de deposição de 5 para 10 s, a partir desse valor a variação da espessura já não foi tão significativa.

Esse resultado deve-se ao fato de que após 10 s de deposição o conjunto (suporte com camada intermediária) atinge sua saturação, ou seja, esse tempo é suficiente para que a água contida na dispersão penetre pelos poros do conjunto formando a camada filtrante na superfície da camada intermediária por meio das partículas contidas na dispersão.

Cordeiro *et al.* (2012) quando utilizaram alumina sintetizada por reação de combustão atingiram espessura de 35,5 μm para a camada filtrante quando depositada sobre suporte de alumina comercial e argila. França (2006) elevou a espessura da camada filtrante obtida com alumina comercial, de 41,4 para 177 μm quando elevou o tempo de deposição de 10 para 60 s, respectivamente.

Comparando a Figura 58 com a Figura 32 referente a espessura da camada intermediária em função do tempo de deposição (10, 20 e 30 s), percebe-se que o aumento no tempo de deposição continuou aumentando a espessura da camada intermediária, ou seja, 30 s não foi suficiente para atingir o ponto de saturação. Esse fato deve-se ao maior diâmetro dos poros presentes no suporte bem como a sua maior espessura, isso requer uma maior quantidade de solvente a ser absorvido até que se atinja a saturação.

No caso da deposição da camada filtrante, uma vez que essa é depositada sobre a camada intermediária, que apresenta menor diâmetro de poros quando comparado ao suporte bem como uma menor espessura, o teor de água a ser absorvido até que se forme a camada é menor, o que facilita o sistema atingir sua saturação em um tempo menor.

4.3.3.2. Análise de fluxo com água dessalinizada

A Figura 59 ilustra as curvas correspondentes ao fluxo permeado de água dessalinizada pela membrana comparando-as com as curvas referentes ao fluxo permeado pelo o suporte e pelo conjunto (suporte com camada intermediária).

O comportamento do fluxo permeado pela membrana foi similar ao comportamento do fluxo permeado pelo suporte e pelo conjunto suporte com a camada intermediária. No início do ensaio o fluxo para a membrana apresentou-se elevado, alcançando o valor de 1334,28 L/h.m² com uma queda brusca até os primeiros 10 min de análise, estabilizando-se após 90 min atingindo o valor de 95,4 L/m².

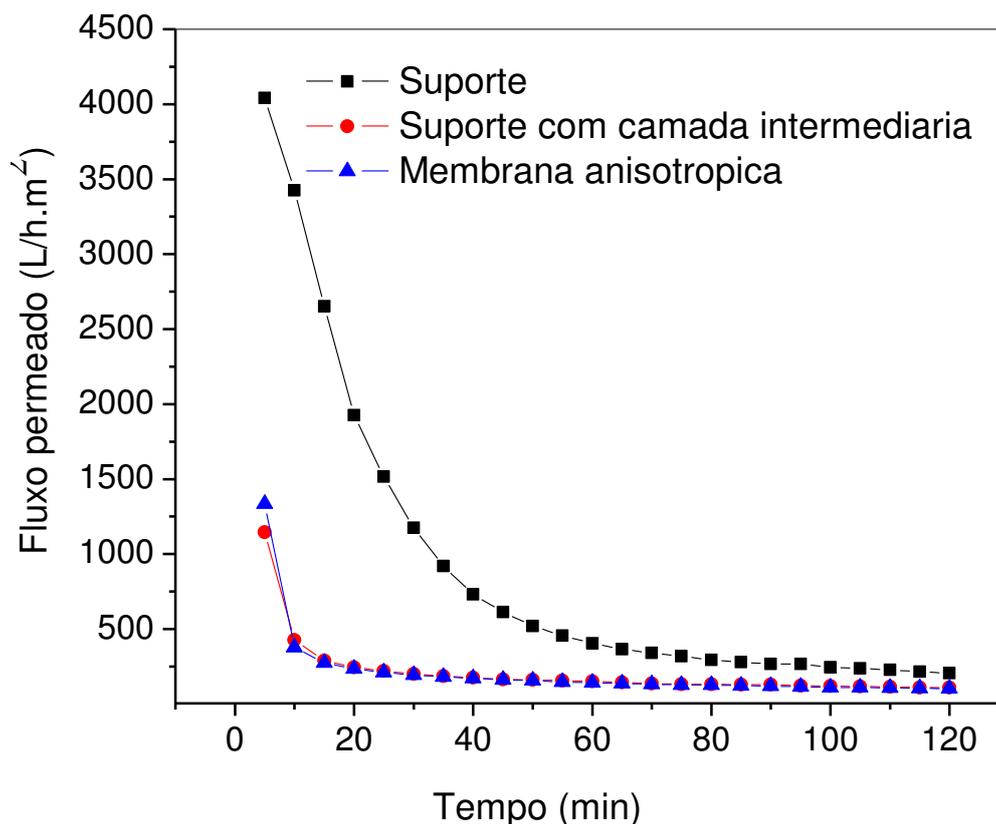


Figura 59 – Análise de fluxo utilizando água dessalinizada, a temperatura de 25°C e pressão de 2kgf/cm², para o suporte, para o suporte com a camada intermediária e para a membrana, na geometria de disco plano.

Comparando as curvas percebe-se que o maior fluxo foi alcançado pelo suporte, seguido do conjunto formado pelo suporte com a camada intermediária e finalmente pela membrana com os valores de 205,0; 107,0 e 95,0 L/h.m², respectivamente. Todos esses valores estão coerentes com a espessura ilustrada por cada uma dessas camadas com os valores de 2900, 104 e 52,8 μm, respectivamente. À medida que vão sendo acrescentadas camadas sobre o suporte, a espessura global da membrana aumenta provocando uma maior resistência a passagem de água.

Todas as amostras exibiram uma queda exacerbada para o valor do fluxo permeado. A interação das moléculas da superfície das amostras com as moléculas da água provocam o surgimento de uma lamina de água na superfície que atua com uma barreira ao fluxo junto ao tempo necessário para que as amostras sejam hidratadas formam esse decréscimo nas curvas referentes aos fluxos.

4.4. Etapa IV – Obtenção da membrana tubular e aplicações

4.4.1. Caracterização do suporte tubular

4.4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 60 apresenta as micrografias do suporte na geometria tubular destacando a seção interna e a seção transversal em diferentes aumentos.

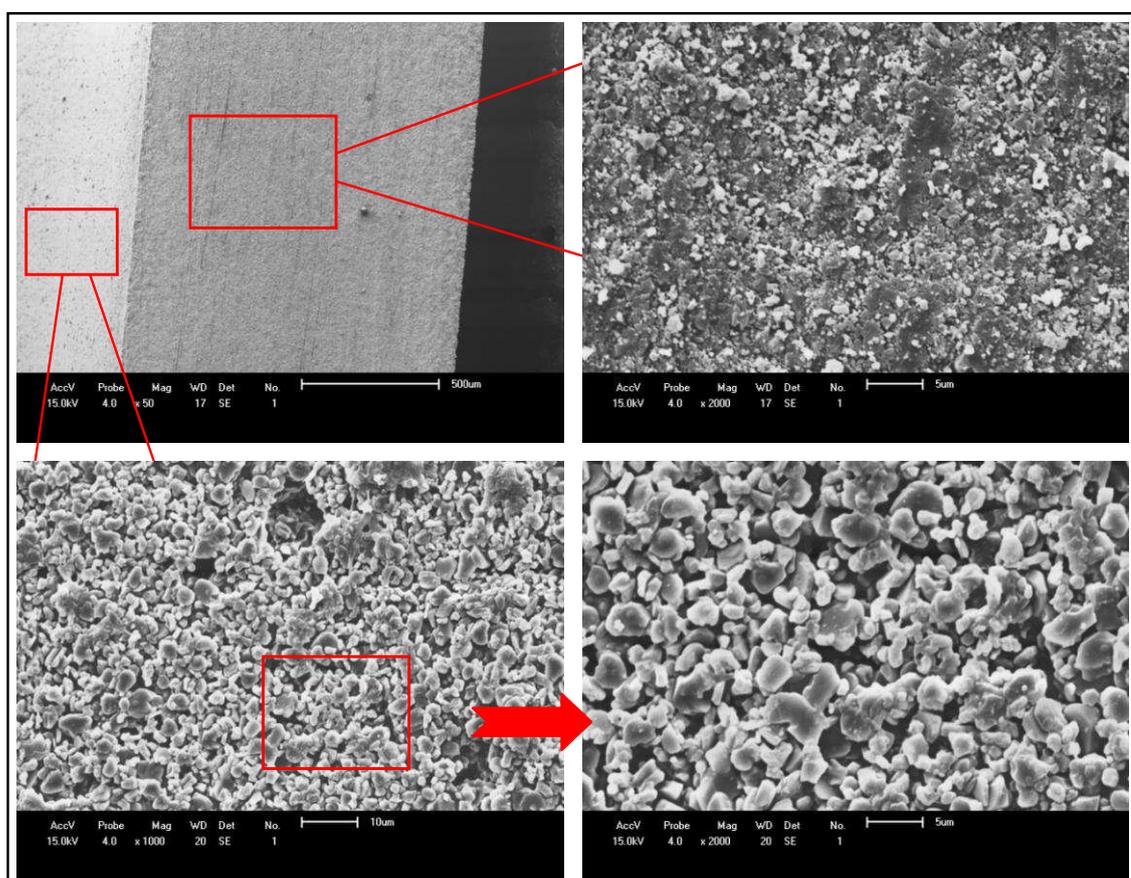


Figura 60 - Micrografias da seção interna e transversal, para diferentes aumentos, do suporte tubular.

De acordo com as micrografias apresentadas percebe-se que o suporte para geometria tubular foi obtido com sucesso, às morfologias foram isentas de defeitos como trincas e/ou fissuras. A área superficial do suporte mostra partículas de dimensões inferiores a 5 μm em sua maioria quase esféricas, distribuídas de forma homogênea ao longo das imagens e a presença de poucos aglomerados.

4.4.1.2. Microscopia Ótica

A Figura 61 apresenta as imagens obtidas por microscopia ótica do corte transversal do suporte tubular.

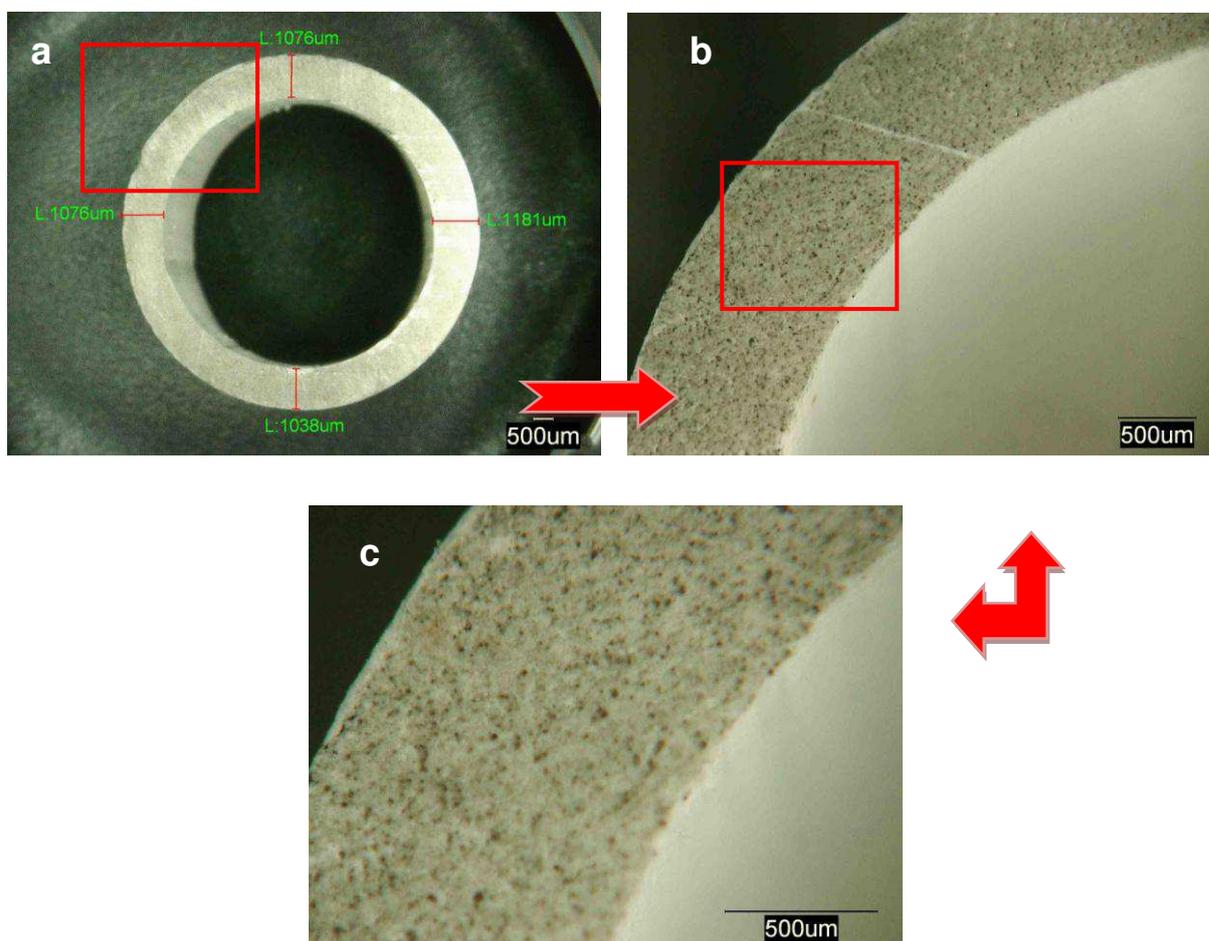


Figura 61 - Imagens referentes ao corte transversal do suporte tubular obtido por microscopia ótica.

De acordo com a imagem ilustrada na Figura 61 (a) observa-se que o suporte atingiu espessura média de 1093 μm para quatro medidas em áreas distintas do corte transversal do suporte.

As Figuras 61 (b) e (c) ilustram nitidamente a elevada porosidade alcançada pelo suporte. É possível observar a presença dos poros, em sua grande maioria ilustrando formato esférico, distribuídos homogeneamente ao longo das amostras. A Figura 61 (b) também admite observar a superfície da área interna do suporte, lisa e ausente de defeitos superficiais.

4.4.1.3. Porosimetria por intrusão ao mercúrio

A Figura 62 ilustra a curva referente à distribuição de diâmetro de poros do suporte confeccionado na geometria tubular.

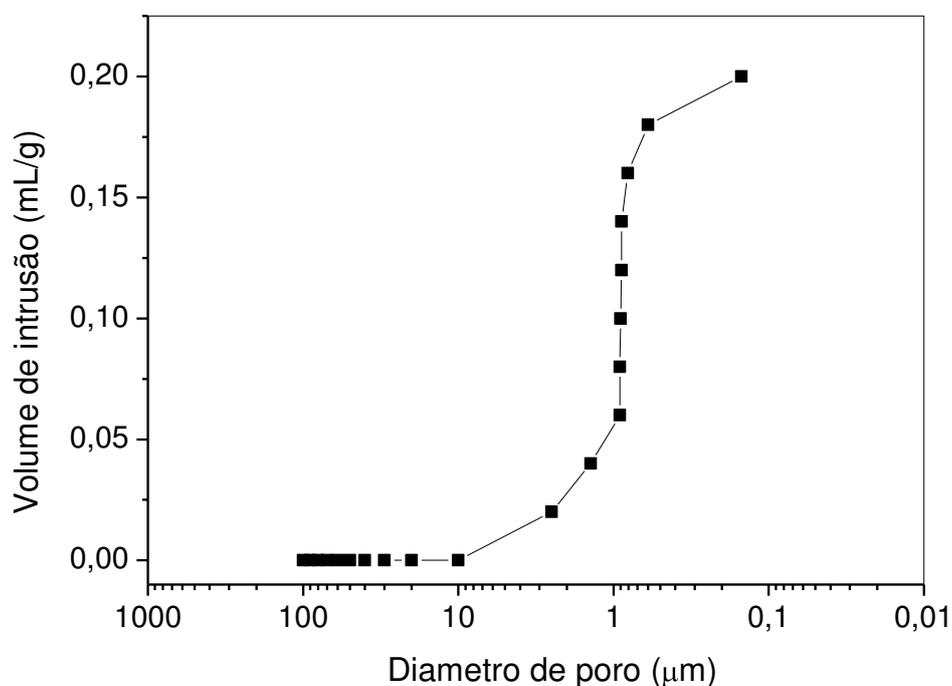


Figura 62 – Distribuição do diâmetro dos poros do suporte confeccionado na geometria tubular.

Observa-se que a distribuição para o diâmetro dos poros do suporte tubular está dentro da faixa de 0,4 e 1,0 μm , com média de 0,87 μm e porosidade de 45%, sendo classificado dessa forma, para aplicações em processos de ultrafiltração.

Conclui-se dessa forma que os diferentes processos de conformação, prensagem e extrusão, para confecção dos suportes da membrana anisotrópica em discos planos e tubos, não alteram de forma significativa os parâmetros de diâmetro médio dos poros e porosidade, uma vez que o diâmetro médio de poro do suporte confeccionado na geometria de discos planos foi de 0,99 μm , com a mesma faixa de distribuição, 0,4 e 1,0 μm , atingindo a porosidade de 39,25% (Figura 23).

4.4.1.4. Fluxo com água dessalinizada

A Figura 63 exibe a curva obtida a partir da análise de fluxo utilizando água dessalinizada para o suporte tubular.

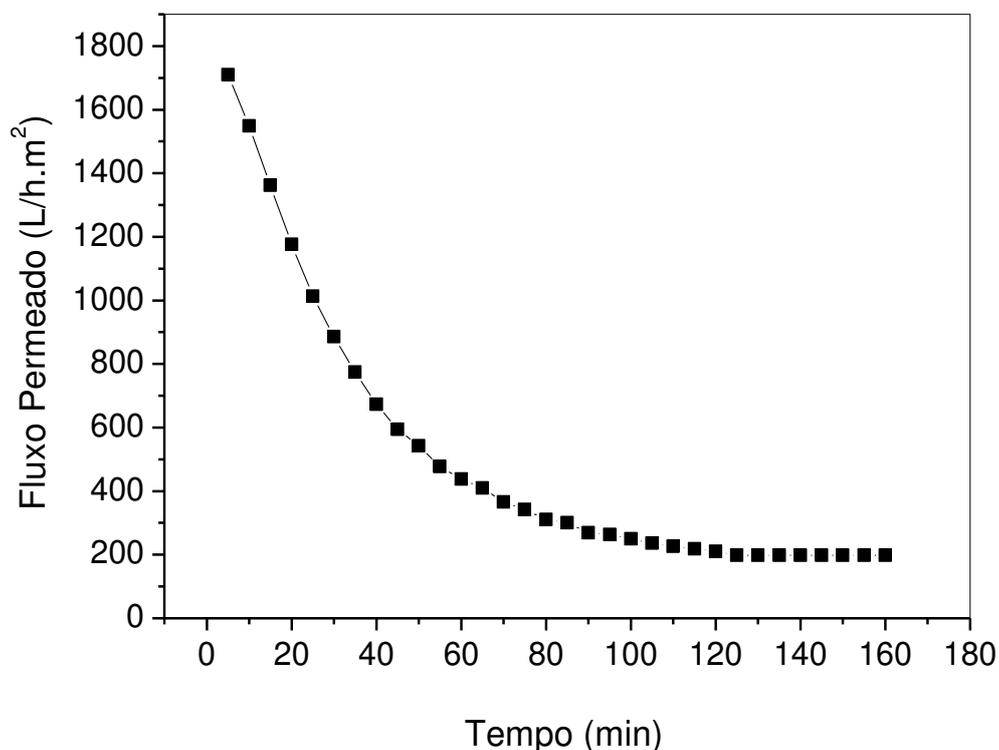


Figura 63 - Fluxo permeado pelo suporte tubular utilizando água dessalinizada, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

Com base na curva do fluxo permeado apresentada para o suporte, conclui-se que a geometria utilizada não altera o comportamento do fluxo permeado durante a referida análise. O fluxo no início do ensaio apresentou-se elevado, em torno de 1700 L/h.m², diminuindo com o tempo, atingindo sua estabilidade em volta de 130 min com o valor de 198,40 L/h.m², valor muito próximo ao fluxo permeado pelo suporte em disco que alcançou o valor de 205,0 L/h.m², porém estabilizou-se após 100 min do início da análise.

O declínio da curva novamente deve-se ao fato da hidratação das amostras durante o ensaio, formando uma camada de água na superfície da mesma devido à atração da água com o material que forma a camada filtrante da membrana.

4.4.2. Caracterização da camada intermediária

4.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 64 ilustra as micrografias referentes ao conjunto formado pela camada intermediária e pelo suporte tubular.

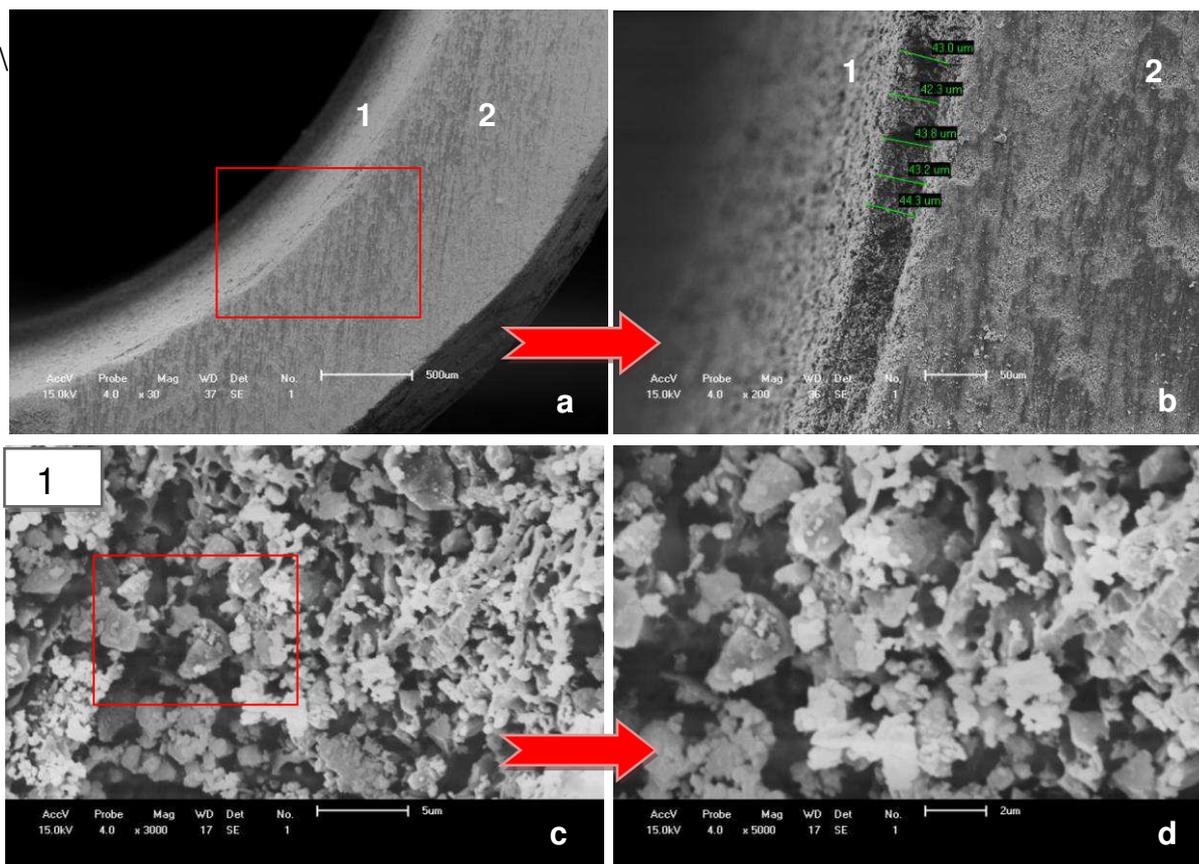


Figura 64 - Micrografias da interface entre o suporte e a camada intermediária (a) e (b) com diferentes aumentos para a camada intermediária (c) e (d).

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 64 (a) e (b) verifica-se a formação da camada intermediária bem definida, deposita com êxito sobre o suporte tubular atingindo a espessura com média para cinco medidas de 43,32 μm . O aumento da micrografia para a interface da amostra permite observar a morfologia apresentada por cada camada, suporte e camada intermediária. A camada intermediária, Figuras 64 (c) e (d), é formada por um grande número de aglomerados de partículas, de dimensões variadas, com aspecto de flocos porosos e geometria de placas finas, característica da argila utilizada na obtenção da

camada, as partículas estão distribuídas de forma homogênea ao longo de toda micrografia, é nítida a morfologia porosa da camada obtida e não se observa áreas do suporte descobertas.

4.4.2.2. Microscopia ótica

A Figura 65 apresenta as imagens de microscopia ótica da camada intermediária depositada sobre o suporte tubular.

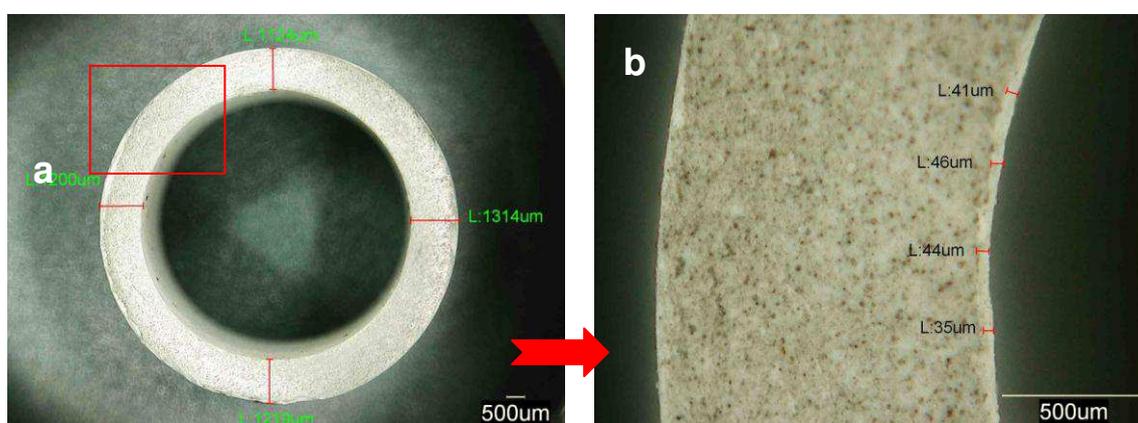


Figura 65 - Imagens obtidas por microscopia ótica, para diferentes aumentos, da camada intermediária depositada sobre o suporte tubular.

A Figura 65 (a) ilustra as medidas para a espessura média do suporte tubular com a camada intermediária. A média calculada para as quatro medidas atingiu o valor de 1214,25 μm . A Figura 65 (b) deixa evidente a morfologia porosa alcançada pelo suporte tubular, bem como a camada intermediária depositada na região interna atingindo espessura média de 41,5 μm , reafirmando as imagens e as medidas obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 64 com o valor de 43,32 μm . Quando comparado o valor da espessura da camada intermediária sobre o suporte tubular com a espessura obtida sobre o suporte de disco, tem-se uma discrepância de 62,55 μm , ou seja, a espessura obtida no disco foi maior. Esse fato está associado à morfologia apresentada pela superfície do suporte e do disco. O processo de extrusão utilizado na conformação dos suportes tubulares facilita o alinhamento das partículas minimizando defeitos, deixando a superfície menos rugosa melhorando a adesão interfacial entre a superfície do

suporte e a camada intermediária quando comparado à superfície do disco obtido por prensagem. A superfície em disco mais rugosa e com orientação mais aleatória das partículas permite uma maior deposição das partículas gerando uma maior espessura.

4.2.2.3. Fluxo com água dessalinizada

A Figura 66 representa as curvas correspondentes ao fluxo permeado pelo suporte tubular e pelo conjunto (suporte com a camada intermediária).

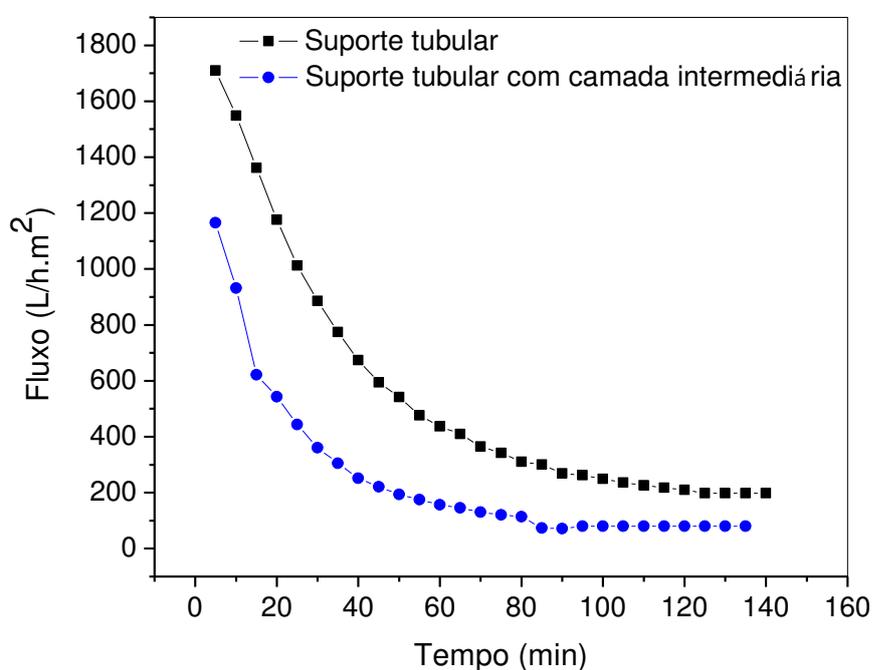


Figura 66 - Fluxo permeado pelo suporte tubular e pelo suporte tubular com a camada intermediária, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

As curvas referentes para o suporte tubular e para o suporte com a camada intermediária ilustram o mesmo comportamento. No início da análise o fluxo apresenta-se elevado e diminui ao longo do tempo até que atinja sua estabilidade.

O aumento da espessura total do conjunto (suporte com camada intermediária) gera uma maior resistência ao fluxo permeado, fazendo com que o mesmo apresente-se abaixo do valor apresentado pelo suporte. O conjunto atingiu seu valor estável de 80,65 L/h.m² após 95 min de ensaio, valor próximo ao mesmo conjunto obtido na geometria de discos planos com o valor de 107 L/h.m².

4.4.3. Caracterização da membrana tubular

4.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 67 apresenta as micrografias para diferentes áreas da membrana.

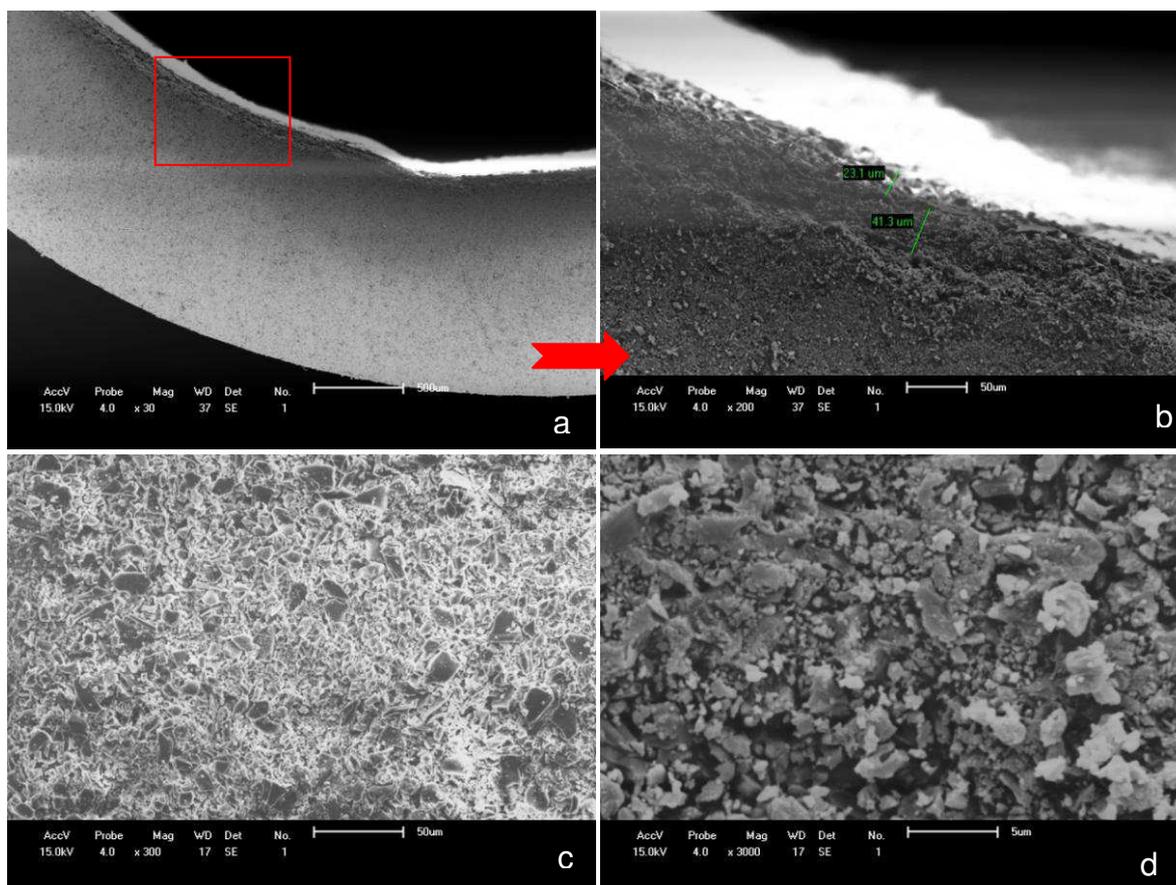


Figura 67 - Micrografias obtidas para diferentes áreas da membrana. Interface (a) e (b), área superficial (c) e seção transversal da camada filtrante (d).

As micrografias explanadas nas Figuras 67 (a) e (b) revelam a interface entre as camadas que compõem a membrana, deixando evidente a formação e aderência da camada filtrante sobre a camada intermediária que atingiu espessura de 23,1 μm . A Figura 67 (c) ilustra a área superficial da membrana, mostrando partículas bem distribuídas e ausente de defeitos e a camada inferior totalmente recoberta. A Figura 67 (d) ilustra a morfologia da área transversal da camada filtrante apresentando partículas distribuídas uniformemente, também ausente de defeitos, deixando evidente o êxito na elaboração da morfologia da membrana anisotrópica.

4.3.3.2. Microscopia ótica

A Figura 68 apresenta as imagens do corte transversal da membrana, obtidas por microscopia ótica, em diferentes aumentos.

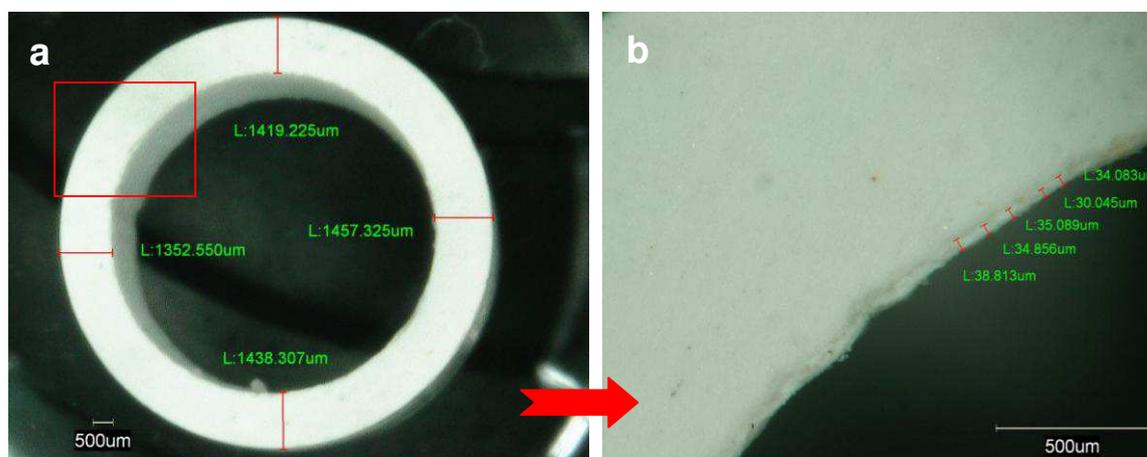


Figura 68 - Corte transversal da membrana anisotrópica tubular, com medidas da espessura total (a) e da espessura da camada filtrante (b).

Com base nas imagens capturadas para a seção transversal da membrana, Figura 68 (a), observa-se que a espessura formada pelo suporte, camada intermediária e a camada filtrante atingiu o valor médio de 1416,8 μm . A Figura 68 (b) deixa mais uma vez evidente a obtenção da camada filtrante depositada sobre a superfície da camada intermediária atingindo a espessura de 34,5 μm como média de cinco medidas em áreas distintas da membrana.

A medida da espessura da camada filtrante calculada através da análise de microscopia eletrônica de varredura atingiu o valor de 23,1 μm , mas é conveniente considerar o fato de que as medidas podem variar de acordo com a região em que foi analisada. Assim como a espessura obtida pela camada intermediária foi maior para a membrana confeccionada na geometria de discos, também foi para a camada filtrante. Enquanto que a espessura no tubo atingiu cerca de 23,1 a 34,5 μm no tubo, para o disco a espessura da camada filtrante foi de 52,8 μm , pela mesma razão apresentada para camada intermediária, pela adesão interfacial que é facilitada pela superfície menos rugosa da geometria tubular.

4.3.3.4. Fluxo com água dessalinizada

A Figura 69 ilustra o fluxo permeado utilizando água dessalinizada para o suporte, para o suporte com camada a intermediária e para a membrana tubular.

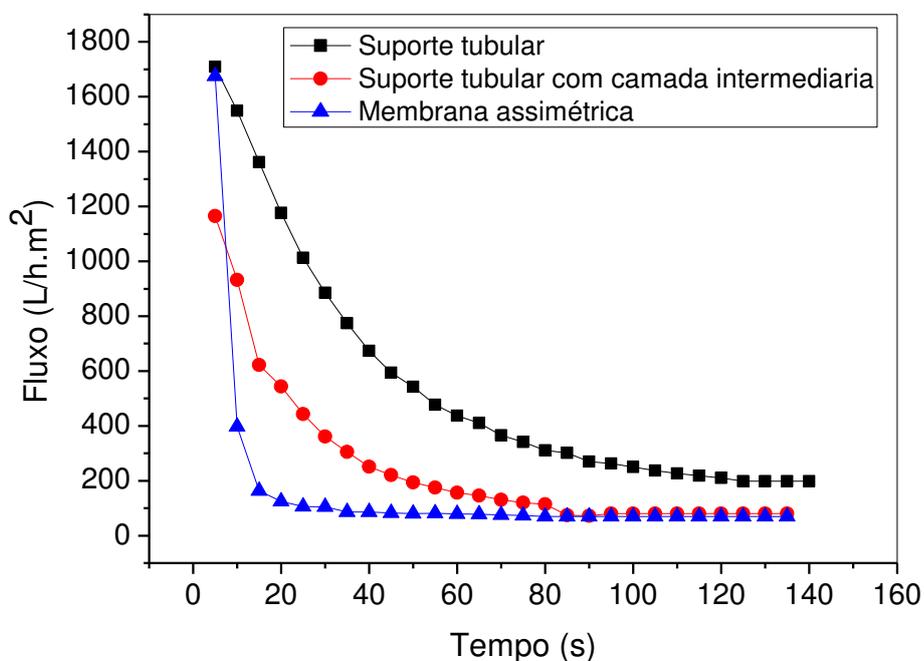


Figura 69 - Fluxo com água dessalinizada para o suporte, para o suporte tubular com a camada intermediária e para a membrana tubular, realizado a 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

Percebe-se que o comportamento do fluxo foi semelhante tanto para a membrana em disco quanto para cada camada que compõe ambas as membranas (disco e tubular). O efeito da hidratação das membranas acarreta em uma queda brusca do fluxo após o início da análise. Percebe-se que, à medida que foram sendo depositadas camadas sobre o suporte, houve uma queda no valor do fluxo final devido o aumento na espessura total da membrana, aumentando assim a resistência total ao fluxo. Os valores tomados como referência para o fluxo permeado foram de 198,4; 80,65 e 70,09 L/h.m² para o suporte, para o suporte com a camada intermediária e para a membrana, respectivamente. Cordeiro *et al.* (2012) sintetizaram alumina por reação de combustão e depositaram sobre suporte de alumina comercial com bentonita para obtenção de membrana anisotrópica e após análises de fluxo os autores atingiram valores máximos de 40,28 e 39,19 L/h.m² para água dessalinizada e a membrana anisotrópica obtida por França (2006) utilizando alumina comercial atingiu fluxo de 245 L/h.m² para água dessalinizada.

4.3.3.5. Permeabilidade

A Figura 70 exibe o gráfico do fluxo permeado pela membrana em função da pressão aplicada para cálculo da permeabilidade.

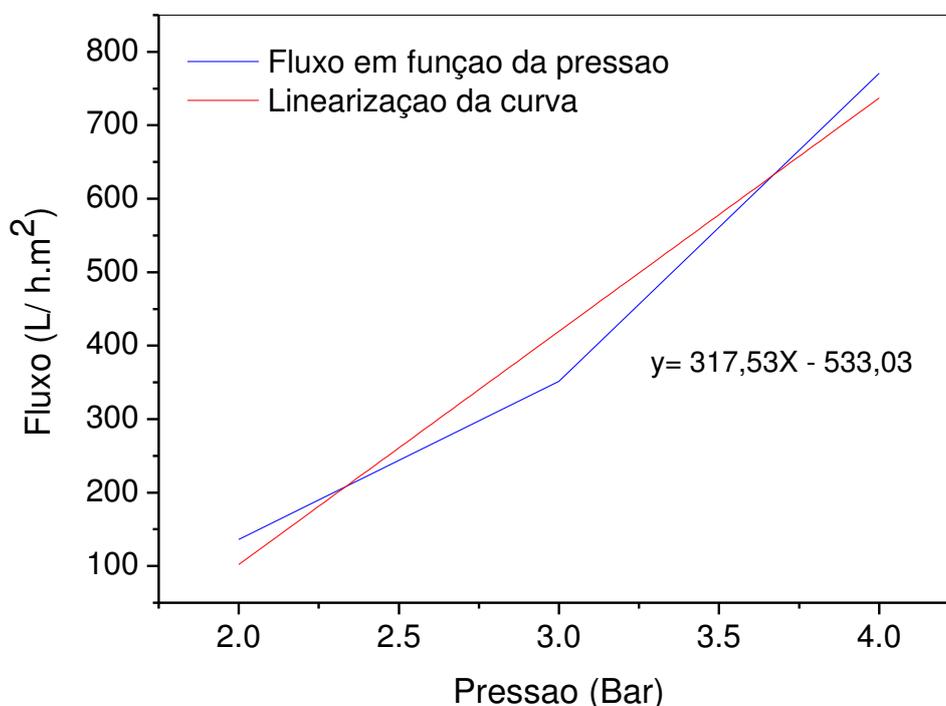


Figura 70 - Fluxo permeado pela membrana em função da pressão aplicada para cálculo da permeabilidade.

Segundo reportado na literatura por Vasconcelos (1997) a permeabilidade para materiais porosos é dado pela função da fração volumétrica dos poros presentes e do diâmetro médio atingido pelos poros. A permeabilidade para a membrana foi $317,53 \text{ L/h.m}^2 \cdot \text{Bar}$. Dependendo da relação que existe entre diâmetro de poros de cada camada que compõe a membrana e da espessura que cada uma apresenta, a permeabilidade da membrana pode ser dada em função apenas da camada filtrante, considerando que as demais camadas não influenciam no fluxo permeado. Outros autores, Leenaars e Burggraaf (1985) consideram que permeabilidade da membrana é encontrada subtraindo a resistência hidráulica do suporte de membrana. Na presente pesquisa valor da permeabilidade encontrado se refere a membrana final, considerando o suporte, a camada intermediária e a camada filtrante, onde cada uma destas camadas contribui de maneira significativa para o valor final da permeabilidade.

4.4.4. Aplicação das membranas

4.4.4.1. Tratamento de efluente da indústria petrolífera: separação óleo-água

A Figura 71 ilustra a curva correspondente ao fluxo permeado pela membrana para separação óleo-água.

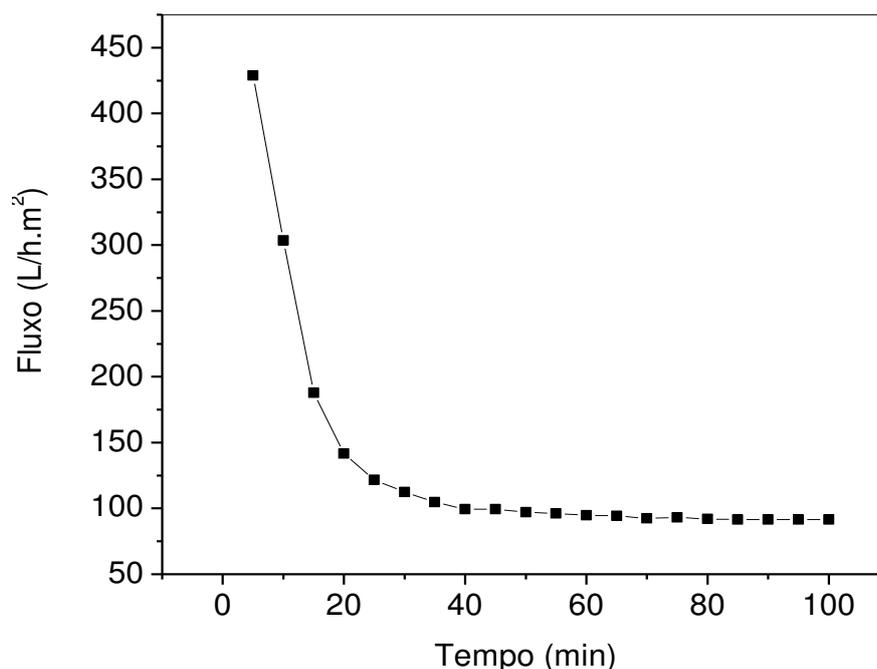


Figura 71 - Fluxo permeado pela membrana na separação óleo-água em emulsão, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm²..

A curva apresenta um comportamento decrescente do fluxo permeado com uma diminuição mais brusca nos primeiros 20 min de ensaio. Após 60 min o teor de óleo tende a se estabilizar no permeado. As gotículas de óleo ficam aderidas na superfície da membrana e/ou nas paredes dos poros maiores do que as gotículas devido às interações físico-químicas com o material que foi utilizado na obtenção da camada filtrante da membrana. A adsorção do óleo no interior dos poros maiores acarreta na queda do fluxo. Segundo Hu *et al.* (2015) a maior contribuição a diminuição do fluxo pode ser atribuída à polarização da concentração do óleo e do equilíbrio dinâmico. Mohammadi (2004) considera que a alteração significativa do fluxo está relacionada à camada de óleo formada na superfície da membrana não removida pela falta da ação hidrodinâmica do fluxo. O valor tomado como referência

para o fluxo permeado da emulsão pela membrana após atingir sua estabilidade foi de 91,55 L/h.m².

O resultado da aplicação da membrana para a separação óleo-água está representado no gráfico da Figura 72.

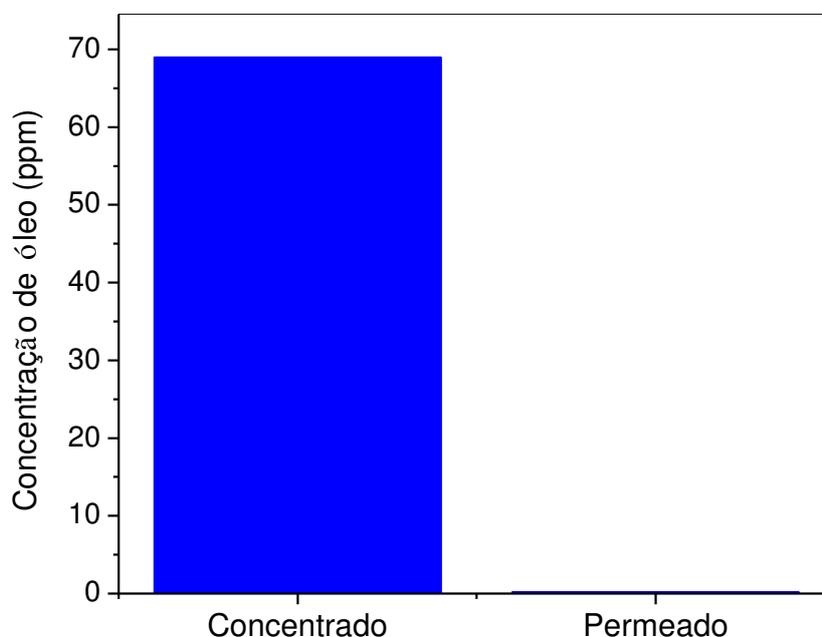


Figura 72 - Concentração de óleo presente no concentrado e no permeado pela membrana.

De acordo com o resultado obtido percebe-se que a membrana produzida é eficiente no tratamento de efluente proveniente da indústria de petróleo, atingindo uma redução na concentração do óleo de 100%. Conforme resolução do CONAMA (2006) o valor médio mensal deve ser de 20 ppm para teor de óleo e graxas na água produzida a ser descartada no mar.

A aceleração do transporte de gotículas de óleo para a superfície da membrana maximiza a deposição aumentando o teor de óleo na corrente do permeado. Sob estas condições, as gotículas podem deformar e passar através dos poros da membrana impedindo que a membrana opere em seus 100% de rejeição. Segundo Weschenfelder *et al.* (2015) membranas de diferentes materiais estão sempre sendo avaliadas em função da capacidade para separação do óleo no fluxo e os resultados demonstraram praticamente a mesma eficiência na rejeição de óleo, porém com fluxos diferenciados.

Chang *et al.* (2014) aplicaram membranas cerâmicas de microfiltração preparadas com titânia na separação óleo-água diminuindo a concentração de óleo de 4 g/L para 10 mg/L, correspondente a uma redução em percentual de 75%; Hu *et al.* (2015) para atingirem um alto fluxo de permeado e alta rejeição de óleo na emulsão óleo-água, realizaram a sinterização de grafeno sobre 19 canais de uma membrana comercial de alumina. As rejeições de petróleo para as membranas não modificadas e modificadas foram de 98,1% e 98,7%. Vasanth *et al.* (2013) confeccionaram membranas cerâmicas por prensagem uniaxial em diferentes composições de argilas e precursores inorgânicos. As membranas apresentaram diâmetro médio de poro entre 0,45-1,30 μm com porosidade de 23 a 30%. Em seus resultados os autores reportaram rejeições do óleo na emulsão óleo-água variando entre 89 a 97%. Delcolle (2010) aplicou suas membranas de alumina também para separação óleo-água em emulsão, chegando a atingir rejeição do óleo de 98-99%.

A Figura 73 ilustra as imagens capturadas para a emulsão óleo-água antes e após permeado pela membrana.

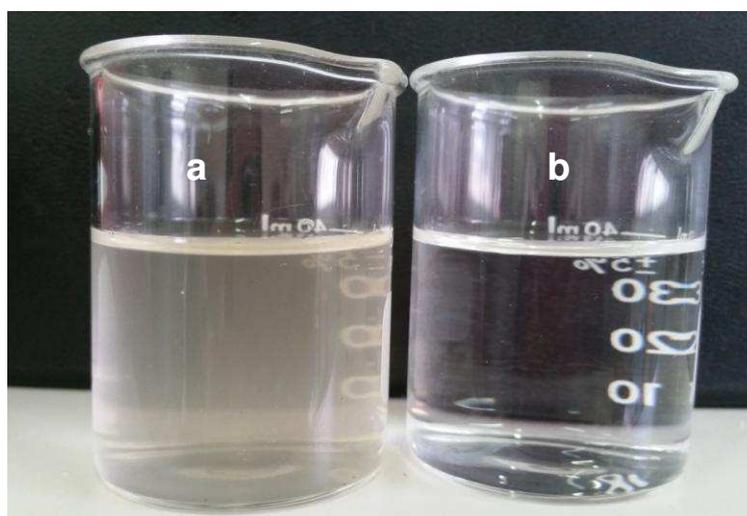


Figura 73 – Imagem da emulsão óleo-água: alimentação (a) e permeado pela membrana (b).

Percebe-se de acordo com a Figura 73 (a), a imagem da emulsão com coloração turva utilizada na alimentação, enquanto que a Figura 73 (b) deixa evidente a diminuição da turbidez atingida pelo permeado, ausente de partículas em suspensão perceptíveis macroscopicamente, ilustrando a eficiência da membrana na rejeição do óleo na emulsão.

4.4.4.2. Tratamento de efluente da indústria têxtil (*índigo blue*)

A Figura 74 ilustra a curva do fluxo permeado pela membrana em função do tempo para o efluente da indústria têxtil, o *índigo blue*.

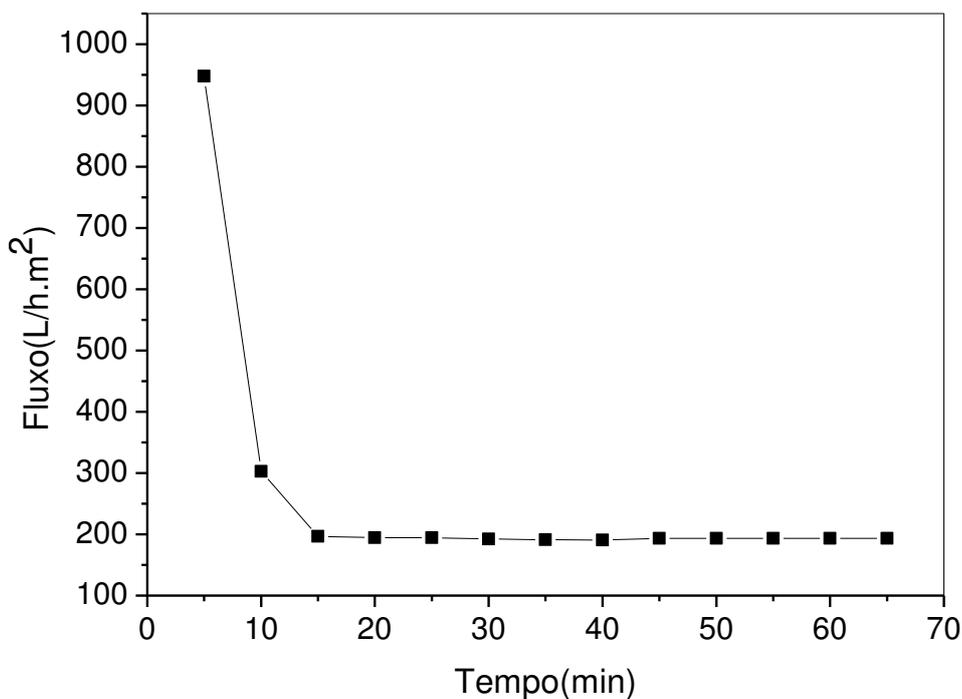


Figura 74 - Fluxo permeado pela membrana utilizando o *índigo blue*, a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

Assim como todas as análises de fluxo ilustradas anteriormente, a curva de fluxo para o *índigo blue* teve início com um valor mais elevado quando comparado ao valor alcançado no fim do ensaio. A maior queda no valor do fluxo ocorreu nos primeiros 10 min de ensaio diminuindo de 947,67 para 302,58 L/h.m². Tal declínio ilustrado na curva é atribuído as partículas sólidas presente no efluente de diâmetros próximos aos de alguns poros da membrana, acarretando na obstrução dos mesmos e devido a uma certa quantidade de partículas que não são varridas da superfície da membrana e vão ficando acumuladas formando uma espécie de barreira dando resistência a passagem do efluente ocasionando na queda do fluxo.

O fluxo foi estabilizado antes de 60 min de ensaio com o valor de 193,30 L/h.m². Trabalhos recentes reportados na literatura apresentam o uso de

membranas cerâmicas para aplicações na indústria têxtil utilizando o *índigo blue*. Silva *et al.* (2015a) utilizaram membranas simétricas tubulares de caulim e *ball clay* para tratamento do *índigo blue* em efluentes. Os autores atingiram fluxos que variaram entre 5,62; 19,35 e 23,62 L/h.m² para membrana de similar composição e sinterizadas em diferentes temperaturas. Lima *et al.* (2014) confeccionaram membranas cerâmicas tubulares com resíduo de granito atingindo fluxo permeado de 13,00 L/h.m². Esses resultados mostram a eficiência da membrana anisotrópica produzida na presente pesquisa onde sua função entre outras é de aumentar o fluxo permeado devido à fina camada filtrante atingida na produção da mesma. A membrana anisotrópica atingiu um valor para fluxo permeado de até 38 vezes e de aproximadamente 15 vezes quando comparado aos fluxos alcançados por Silva *et al.* (2015) e Lima *et al.* (2014), respectivamente.

A Figura 75 apresenta os resultados para a turbidez e cor do permeado obtido com o efluente da indústria têxtil.

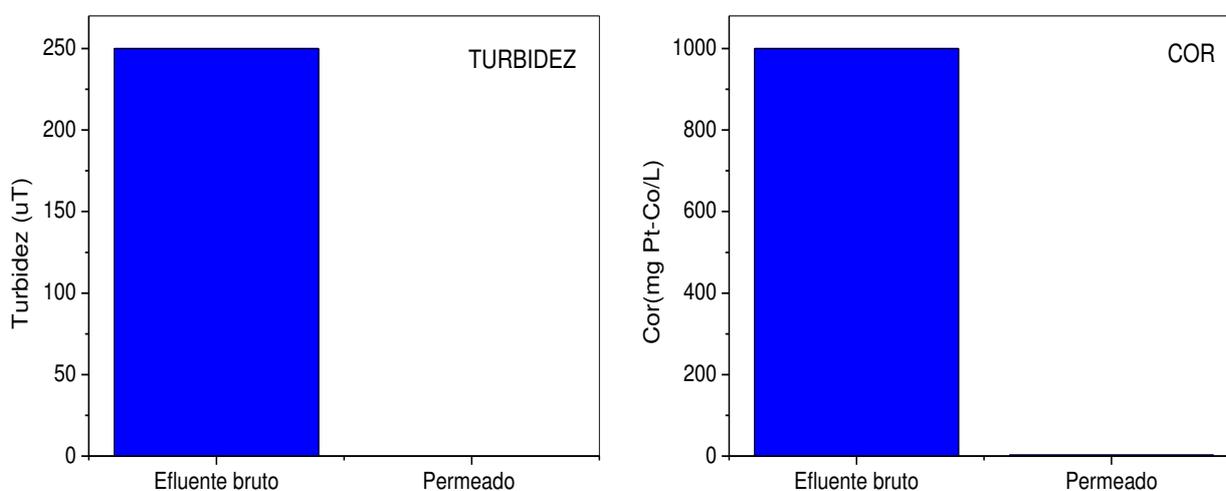


Figura 75 - Resultado para turbidez e cor da solução utilizada na alimentação e após ser permeada pela membrana.

Os resultados das análises mostraram a eficiência da membrana desenvolvida para o tratamento do efluente da indústria têxtil. O permeado obtido atingiu uma rejeição de partículas de 100%, diminuindo a turbidez do efluente de um valor >250 para 0 uT e a cor de >1000 para 2,75 mg Pt-Co/L.

O elevado potencial da membrana produzida para esse tipo de tratamento pode ser comprovada com base em resultados apresentados na literatura por outros

autores. Akbari *et al.* (2002) utilizaram membranas de nanofiltração para atingirem rejeição de partículas superior a 97% para o *índigo blue*; Buscio *et al.* (2015) trataram efluentes reais contendo o *índigo* com membranas comerciais de fibra oca para ultrafiltração. As membranas obtidas atingiram até 99% de remoção de cor; Silva *et al.* (2015a) após permear o *índigo blue* em membranas cerâmicas tubulares com matérias-primas naturais atingiram redução de turbidez de 1000 UNT para 3 UNT e remoção de partículas de sólidas de 99%. Damas *et al.* (2010) precisaram melhorar membranas cerâmicas comerciais para atingirem rejeição variando entre 84 e 99%; para Fersi e Dhahbi (2008) conseguirem alcançar 98% de rejeição das partículas foram necessários dois tratamentos para o efluente. Um primeiro tratamento partindo de uma ultrafiltração e um segundo tratamento utilizando a nanofiltração.

A Figura 76 ilustra as imagens capturadas para o efluente têxtil bruto e o mesmo efluente depois de ser permeado pela membrana.

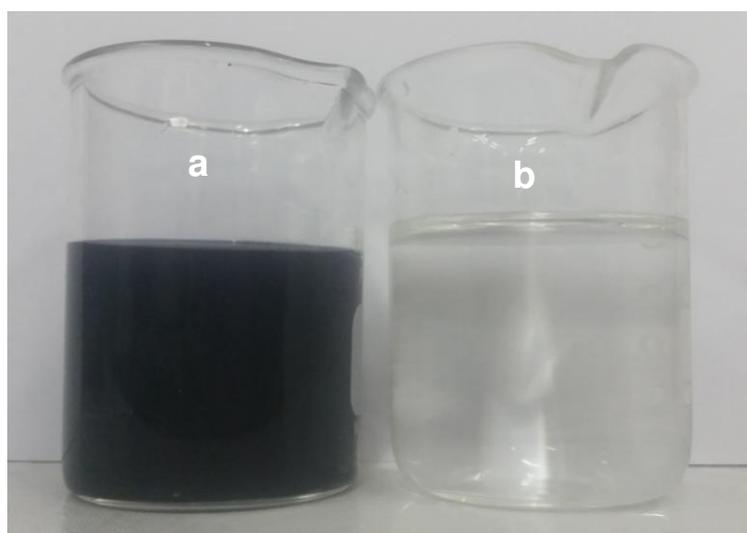


Figura 76 - Imagens capturadas do efluente sintético (a) e do mesmo efluente após ser permeado pela membrana (b).

Por meio da análise visual das amostras da alimentação (a) e do permeado (b), fica nítida a diferença com relação à coloração das amostras. Percebe-se na Figura 76 (b) que o permeado encontra-se ausente de partículas sólidas dispersas no efluente, comprovando mais uma vez a eficiência da membrana produzida.

4.4.4.3. Tratamento de águas – rio Gramame/PB

A Figura 77 ilustra a curva correspondente ao fluxo permeado pela membrana utilizando a água proveniente do rio Gramame.

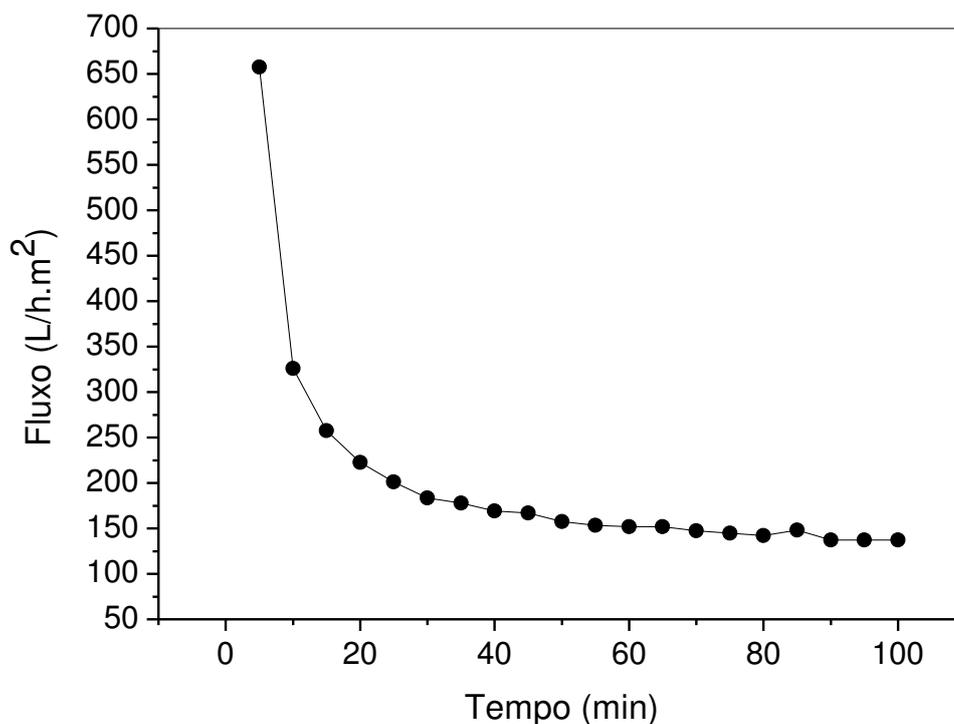


Figura 77 - Fluxo resultante do tratamento de água proveniente do rio Gramame, realizado a temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

De acordo com a curva apresentada observa-se que o fluxo permeado utilizando o efluente do rio analisado, atingiu maior queda nos primeiros 10 min de ensaio. O fluxo atingiu sua estabilidade em 137,23 L/h.m². Essa queda deve-se a grande quantidade de sólidos em suspensão presente na amostra bruta do rio, por se tratar de uma água contaminada com diferentes tipos de partículas, microorganismos, compostos químicos, etc., com uma grande variedade de diâmetros que penetram nos poros da membrana acarretando na obstrução dos mesmos e por conseguinte a queda no fluxo permeado.

Os dados referentes aos parâmetros avaliados para o efluente oriundo do rio bruto e do permeado pela membrana encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Análises realizadas para o efluente bruto do rio Gramame, para o efluente depois de permeado pela membrana e dos valores máximos permissíveis ou recomendáveis pela Legislação Brasileira.

| Parâmetros | Resultados | | |
|---|------------|----------|-----------|
| | Água Bruta | Permeado | VMP* |
| Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a 25°C | 184,4 | 190,0 | --- |
| Potencial Hidrogeniônico, pH | 7,9 | 8,0 | 6,0 a 9,5 |
| Turbidez, (uT) | 5,2 | 1,8 | 5,0 |
| Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L). | 100,0 | 25,0 | 15,0 |
| Dureza em Cálcio (Ca^{++}), mg/L | 17,0 | 22,0 | --- |
| Dureza em Magnésio (Mg^{++}), mg/L | 2,0 | 2,0 | --- |
| Dureza Total (CaCO_3), mg/L | 51,0 | 63,5 | 500,0 |
| Sódio (Na^+), mg/L | 37,2 | 35,4 | 200,0 |
| Potássio (K^+), mg/L | 1,5 | 1,0 | --- |
| Alumínio (Al^{3+}), mg/L | 0,00 | 0,00 | 0,2 |
| Ferro Total, mg/L | 0,88 | 0,06 | 0,3 |
| Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L (CaCO_3) | 0,0 | 0,0 | --- |
| Alcalinidade em Carbonatos, mg/L (CaCO_3) | 0,0 | 12,0 | --- |
| Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L (CaCO_3) | 68,8 | 60,4 | --- |
| Alcalinidade Total, mg/L (CaCO_3) | 68,8 | 72,4 | --- |
| Sulfato (SO_4^{--}), mg/L | 4,3 | 1,5 | 250,0 |
| Fósforo Total, mg/L | 0,0 | 0,0 | --- |
| Cloreto (Cl^-), mg/L | 40,5 | 44,7 | 250,0 |
| Nitrato (NO_3^-), mg/L | 0,22 | 0,22 | 10,0 |
| Nitrito (NO_2^-), mg/L | 0,01 | 0,02 | 1,0 |
| Amônia (NH_3), mg/L | 0,31 | 0,26 | 1,5 |
| Sílica, mg/L (SiO_2) | 5,4 | 2,5 | --- |
| ILS | -0,49 | -0,27 | ≤ 0 |
| STD (180°C), mg/L | 193,3 | 190,5 | 1.000 |

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

ILS – Índice de Saturação de Langelier

*VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 2914/11 MS).

Com base nos resultados reportados na Tabela 8 conclui-se que a membrana produzida na presente pesquisa é satisfatória também para o pré-tratamento de águas.

Dentre alguns resultados expostos tem-se a turbidez e a cor que foram reduzidas de 5,2 para 1,8 uT e de 100 para 25 mg Pt-Co/L, respectivamente. Alguns íons presentes no efluente como sódio (Na^+) e potássio (K^+) não apresentaram redução significativa, que foi de 37,2 para 35,4 mg/L e de 1,5 para 1,0 mg/L, respectivamente e o teor de ferro total que reduziu de 0,88 para 0,06 mg/L. A alcalinidade em bicarbonatos (CaCO_3) também não apresentou redução significativa diminuindo de 68,8 para 60,4 mg/L, assim como a amônia (NH_3), que reduziu de 0,31 para 0,26 mg/L, o sulfato (SO_4^{--}) presente reduziu de 4,3 para 1,5 mg/L e a sílica (SiO_2) de 5,4 para 2,5 mg/L.

A Figura 78 apresenta as imagens capturadas por fotografias de amostras do efluente sem tratamento e do mesmo efluente depois de ser permeado pela membrana.

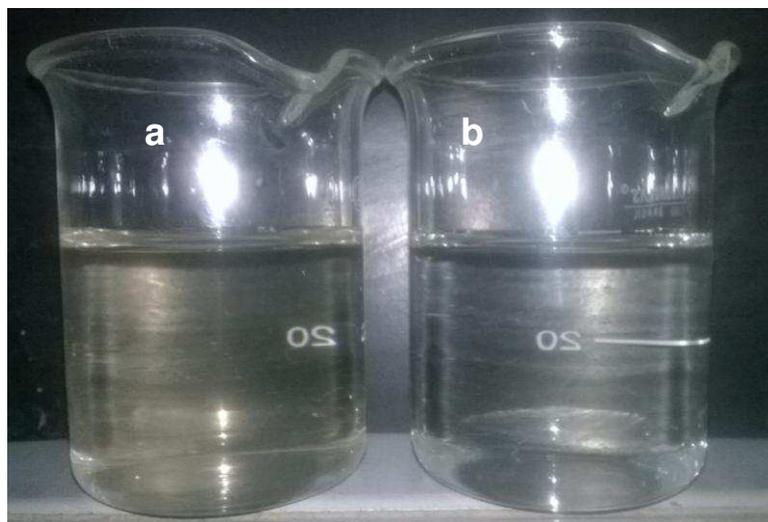


Figura 78 - Imagens do efluente do rio Gramame (a) e do permeado pela membrana (b).

De acordo com as imagens apresentadas acima é perceptível a alteração na coloração do efluente após ser permeado pela membrana. A imagem da Figura 78 (a) ilustra um efluente turvo pela presença de partículas sólidas em suspensão presentes na amostra e a imagem da Figura 78 (b) exibe uma coloração transparente ausente de partículas sólidas visíveis macroscopicamente.

4.4.4.4. Separação de caseína

A Figura 79 apresenta o resultado para o fluxo permeado resultante da separação da caseína.

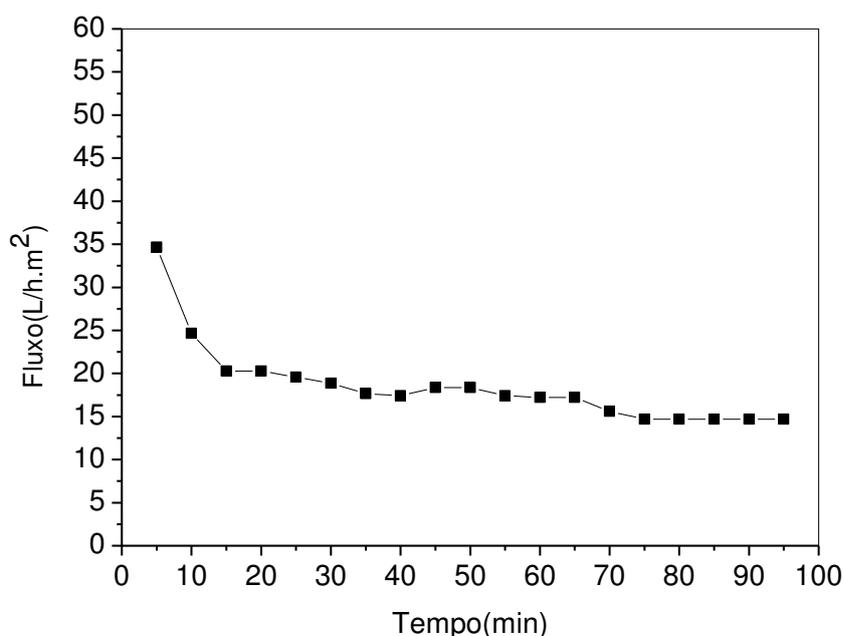


Figura 79 - Fluxo permeado resultante da separação da caseína, realizado na temperatura de 25°C e pressão de 2 kgf/cm².

De acordo com a curva exibida percebe-se que o comportamento do fluxo permeado não diferenciou dos outros fluxos apresentados pela membrana para os demais efluentes avaliados. Ocorreu uma diminuição significativa do valor inicial do fluxo, com uma queda após os primeiros 10 min de análise, apresentando um percentual de queda abaixo das outras aplicações descritas anteriormente. O fluxo tomado como referência após estado de estabilização foi de 14,68 L/h.m².

Para esta filtração não só o comportamento das partículas, mas também o comportamento no tempo de permeação é um fator a ser levado em conta (KROMKAMP *et al.* 2007). Embora tenha sido utilizada uma caseína pura na preparação da dispersão a ser permeada, ainda existe um pequeno percentual de glóbulos de gordura que junto às micelas da caseína formam um bolo na superfície da membrana. A pesquisa realizada por Kromkamp *et al.* (2007) mostra que no processo de filtração o bloqueio dos poros de uma membrana de ultrafiltração por

micelas de caseína é relativamente pequeno quando comparado a resistência que o bolo oferece ao fluxo, cerca de 35 vezes mais elevado. Outro fator que pode levar ao entupimento quase instantâneo da membrana é o tamanho das moléculas (caseína) serem menores do que os poros da membrana e neste caso penetram nos poros da membrana bloqueando de forma rápida a maioria dos poros.

A Figura 80 apresenta o resultado comparativo da concentração da caseína presente na alimentação e no permeado.

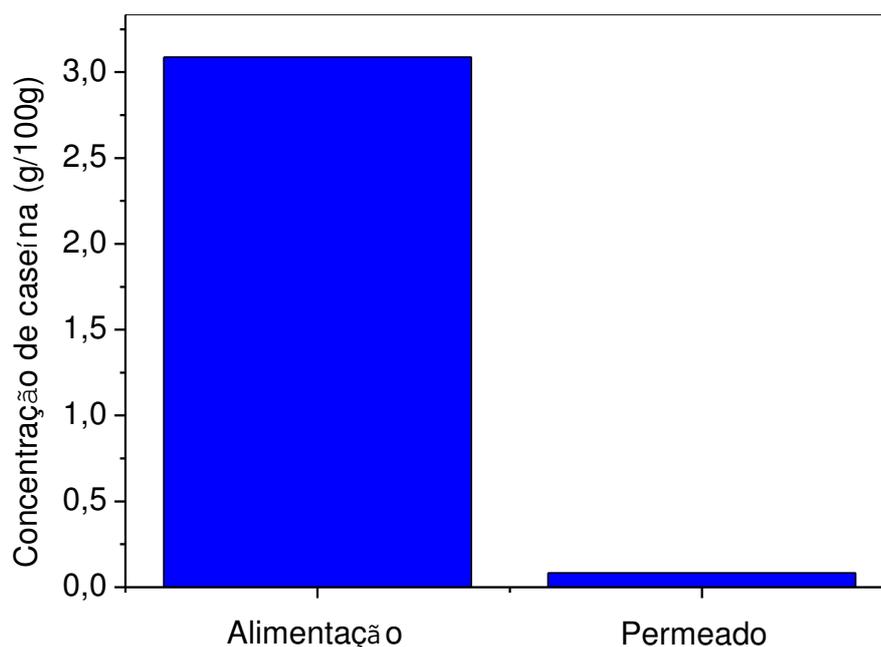


Figura 80 - Concentração de caseína presente na alimentação e no permeado pela membrana.

De acordo com o gráfico ilustrado conclui-se que a membrana produzida na presente pesquisa apresenta alto potencial para separação da caseína. A concentração inicial presente na alimentação que era de 3,087 g/100g diminuiu para 0,08 g/100g após permeação pela membrana, o que implica em uma rejeição de 97,4% da proteína.

Holland *et al.* (2011) realizaram a filtração de leite desnatado pasteurizado com membrana de peso molecular 80 kDa em um sistema de placas em escala piloto. O leite foi concentrado em até duas vezes (com base na redução do volume) e o permeado de soro do leite sem proteína foi adicionado a fração de volume original do leite com as micelas de caseína. Este processo de diafiltração foi

realizado quatro vezes e o retentado obtido foi quase livre de proteínas de soro de leite com aproximadamente 20% da caseína removida.

Na pesquisa realizada por Lawrence *et al.* (2008) os autores utilizaram membranas poliméricas de microfiltração para concentração de caseína a partir do leite desnatado. Os resultados sugeriram rejeições muito elevadas de caseína, entretando, o sistema só pode ser utilizado em baixa pressão. Espina *et al.* (2008) investigaram a microfiltração do leite desnatado a fim de separar micelas de caseínas a partir de duas proteínas de soro de leite utilizando um sistema em seis discos de membrana com 9 cm e 0,2 μm de diâmetro dos poros. Foi feita uma comparação com outro módulo de filtração dinâmico que consistiu num disco rotativo com uma membrana de 15,5 cm de diâmetro e 0,15 μm de poros. Os autores atingiram rejeição da caseína em torno de 99% em alta velocidade para ambas as membranas.

Embora a aplicação da membrana não tenha sido realizada diretamente com o leite, esse resultado mostra que a membrana elaborada apresenta elevado potencial para separação da caseína.

A metodologia ilustrada na Figura 81 resume a maneira na qual a membrana pode ser utilizada na separação da caseína diretamente com o uso do leite.

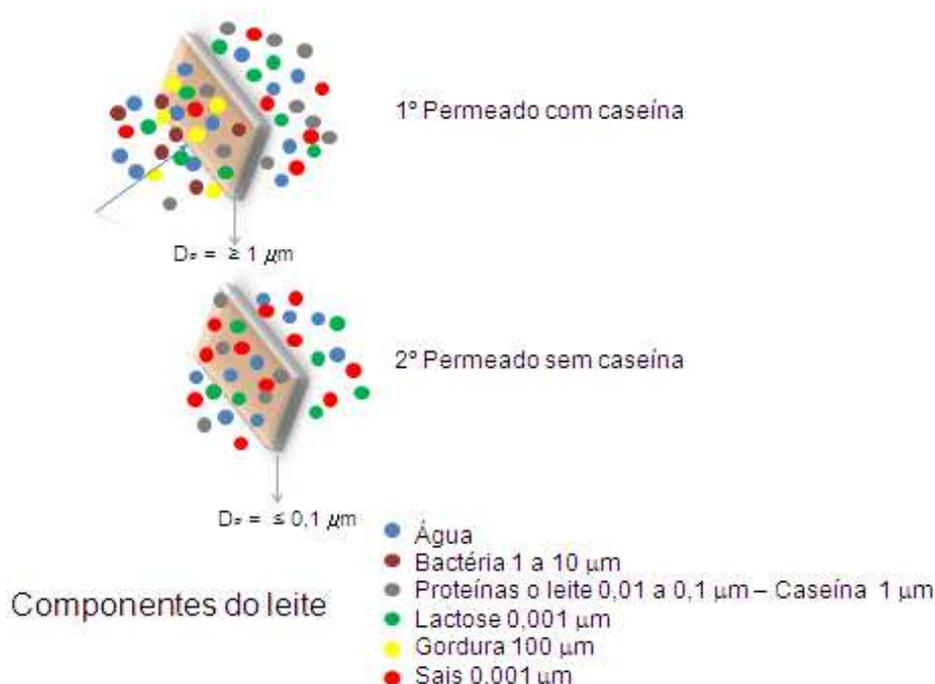


Figura 81 - Esquema para separação da caseína contida no leite com a utilização da tecnologia de membranas.

O primeiro passo para separar a caseína diretamente do leite utilizando todo o processo com membranas consiste em permeá-lo através de uma membrana de microfiltração apresentando diâmetro médio de poros maior ou igual a $1,0\ \mu\text{m}$. O resultado será a obtenção de um permeado contendo apenas água, sais com diâmetro de partículas de $0,001\ \mu\text{m}$, a caseína com diâmetro de partículas com aproximadamente $0,1\ \mu\text{m}$ e a lactose com diâmetro de partículas na faixa de $0,001\ \mu\text{m}$.

O concentrado resultante da primeira permeação conterá a gordura retida e as bactérias. Um processo de liofilização pode então ser realizado para recuperação da gordura retida.

O segundo passo é o uso de uma nova membrana, com diâmetro médio de poros menor ou igual a $0,1\ \mu\text{m}$ para filtrar o permeado resultante da primeira membrana (do primeiro passo). O resultado dessa segunda etapa será a obtenção de um permeado constituído de água, sais e lactose, livre da caseína. Um segundo processo de liofilização pode então ser realizado no novo filtrado para recuperação dos sais e da lactose. Bem como pode ser realizada outra liofilização do concentrado para recuperar a caseína para que seja utilizada em outros fins, como por exemplo, na obtenção de suplementos.

A Figura 82 ilustra as imagens obtidas para a solução preparada com a caseína antes e após permeado pela membrana.

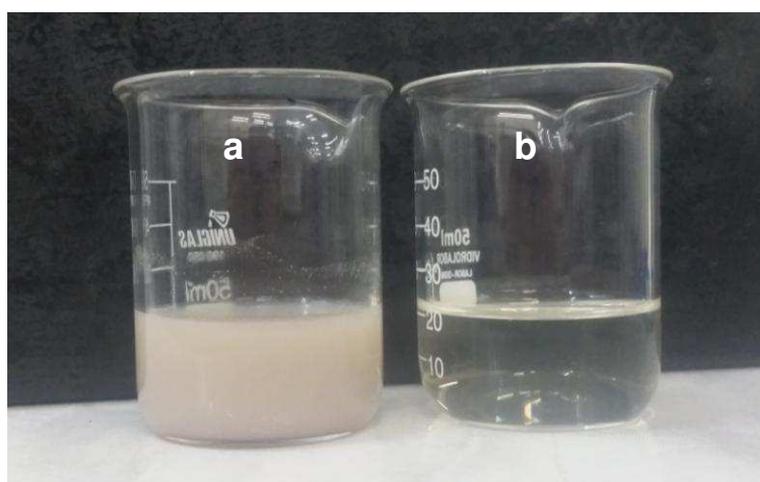


Figura 82 - Imagens da solução de caseína utilizada na alimentação (a) e da solução permeada pela membrana.

A Figura 82 (a) exibe a imagem obtida para a solução contendo a caseína e a imagem obtida após a solução ser permeada pela membrana, Figura 82 (b). É possível observar com nitidez a alteração na cor entre as amostras, reafirmando assim a eficácia da membrana elaborada na separação da caseína.

5. CONCLUSÕES

Considerando os resultados apresentados na pesquisa pode-se concluir que os suportes cerâmicos foram confeccionados com êxito e ausentes de defeitos visíveis ao microscópio, apresentando melhor recobrimento para a camada intermediária depositada no intervalo de 10 s. O método Pechini foi eficaz para a síntese da alumina. Dentre as relações de ácido cítrico:cátion metálico e temperaturas de calcinação avaliadas, a relação 2:1 calcinada a 1100°C foi a que caracterizou a alumina com melhores propriedades para ser utilizada como camada filtrante da membrana, que foi obtida no tempo de 20 s de deposição da dispersão sobre a camada intermediária, apresentando-se isenta de defeitos, distribuída homogeneamente.

É lícito afirmar que as membranas anisotrópicas elaboradas com alumina sintetizada pelo método Pechini são promissoras e eficientes para separação de distintas espécies para as quais foram submetidas na presente pesquisa. Para separação óleo-água a membrana atingiu rejeição para óleo de 100% na emulsão avaliada; no tratamento do efluente têxtil a redução foi de 100% do *índigo blue*; para tratamento de água utilizando o efluente bruto do rio Gramame a membrana atingiu reduções para cor, turbidez, íons, bicarbonatos, amônia e sílica e para a separação da caseína, a membrana atingiu rejeição de 97,4%. No entanto, pesquisas complementares são necessárias, para avaliar essas membranas em escala piloto e em escala industrial.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados apresentados e das conclusões alcançadas, a presente pesquisa pode ser aprofundada. Para tal, ficam como sugestões para trabalhos futuros:

Variar tanto a composição da massa utilizada para confeccionar o suporte da membrana, como a composição da dispersão utilizada na obtenção da camada intermediária, juntamente com a composição utilizada na preparação da dispersão para obtenção da camada filtrante da membrana.

Diminuir o tempo de deposição da dispersão para obtenção da camada intermediária.

Sintetizar a alumina por outros métodos químicos para ser aplicada na camada filtrante da membrana.

Submeter a alumina sintetizada a outros métodos de moagem com a finalidade de atingir menor tamanho de partículas.

Submeter as diferentes camadas que compõem as membranas a diferentes temperaturas de queima.

Aplicar as membranas confeccionadas para outros processos de separação.

Estudar o desempenho das membranas em função de uma limpeza química durante sua aplicação para diminuir a resistência ao fluxo permeado.

Submeter as membranas a análises de fluxos em diferentes pressões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRAIDER, Y.; PANG, Y. X.; NABHANI, F.; HODGSON, S. N.; SHARP, M. C. A. Al-Waidh Laser-induced deposition of alumina ceramic coating on stainless steel from dry thin films for surface modification. **Ceramics International**, v. 40, p. 6151-6156, 2014.

AKABARI, A.; DESCLAUX, S.; REMIGY, J. C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluents using a new photographed nanofiltration Membrane. **Desalination**, v. 149, p. 101-107, 2002.

ALBERICI, V. C.; ESCOTE, M. T.; ORHAN, E.; LIMA, R. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influência do método de síntese na obtenção de pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. **Cerâmica**, v. 51, p. 289-295, 2005.

ALMANDOZ, M. C.; PAGLIERO, C. L. OCHOAC, N. A. MARCHES, J. N. Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. **Ceramics International**, v. 41, p. 5621–5633, 2015.

ALMEIDA, E. P. **Avaliação do efeito de diferentes combustíveis na reação de combustão para preparação de titânia visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas**. 2010. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

ANDRADE, P. M.; NETO, H. S. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulínica. **Cerâmica**, v. 51, p. 361-370, 2005.

ARAKI, S.; KIYOHARA, Y.; IMASAKA, S.; TANAKA, S.; MIYAKE, Y. Preparation and pervaporation properties of silica-zirconia membranes. **Desalination**, v. 266, p. 46-50, 2011.

ARMOA, M. H.; JAFELICCI JR., M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, v. 2, p. 80-97, 2011.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

AYADI, S.; JEDIDI, I.; RIVALLIN, M.; GILLOT, F.; LACOUR, S.; CERNEAUX, S.; CRETIN, M.; AMAR, R. B. Elaboration and characterization of new conductive

porous graphite membranes for electrochemical advanced oxidation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 42-49, 2013.

AZMI, N. S.; YUNOS, K. F. M. Wastewater Treatment of Palm Oil Mill Effluent (POME) by Ultrafiltration Membrane Separation Technique Coupled with Adsorption Treatment as Pre-treatment. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 257-264, 2014.

BABICH, I. V.; DAVYDENKO, L. A.; SHARANDA, L. F.; PLYUTO, Y. V.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Oxidative thermolysis of $Mn(acac)_3$ on the surface of γ -alumina support. **Thermochemica Acta**, v. 456, p. 145-151, 2007.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004. 545p.

BAKER, R. W.; CUSSLER, E. L.; EYKAMP, W.; KOROS, W. J.; RILEY, R. L. & STRATHMANN, H. **Membrane separation systems**. Recent development and future directions. New Jersey: Noyes Data Co. 1991.

BARBOSA, R.; BARROS, B. S.; PORTO, R. I.; GAMA, L. Síntese e Caracterização do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com terras raras. **Revista Matéria**, v. 10, p. 364 – 369, 2005.

BARMA, S.; MANDAL, B. Effects of sintering temperature and initial compaction load on alpha-alumina membrane support quality. **Ceramics International**, v. 40, p. 11299-11309, 2014.

BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; IBORRA-CLAR, M. I.; MENDOZA-ROCA, J. A. Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 211-218, 2012.

BITENCOURT, J. F. S.; VENTIERI, A.; GONÇALVES, K. A.; PIRES, E. L.; MITTANI, J. C. TATUMI, S. H. A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2956-2959, 2010.

BOLDRINI, S.; MORTALÒ, C.; FASOLIN, S.; AGRESTI, F.; DOUBOVA, L.; FABRIZIO, M.; BARISON, S. Influence of microwave-assisted Pechini method on $La_{0.80}Sr_{0.20}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$ Ionic Conductivity. **Fuel Cells**, v. 12, p. 54-60, 2012.

BONEKAMP, B.C. Chapter 6 Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. **Membrane Science and Technology**, v. 4, p. 141-225, 1996.

BOSCHI, J. R. **Concentração e purificação das proteínas do soro de queijo por ultrafiltração**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American chemical society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. General overview, trends and prospects. **Membrane Science and Technology**, v. 4, p. 1-20, 1996.

BURK, A.; TIMPMANN, S.; MEDIJAINEN, L.; VÄHI, M.; ÖÖPIK, V. Time-divided ingestion pattern of casein-based protein supplement stimulates an increase in fat-free body mass during resistance training in young untrained men. **Nutrition Research**, v. 29, p. 405-413, 2009.

BUSCIO, V.; CRESPI, M.; GUTIERREZ-BOUZ, C. Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 201-207, 2015.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONDO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Química Nova**, v. 25, p. 935-942, 2002.

CARTAXO, J. M.; GALDINO, M. N.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 194-197, 2011.

CARTER, N. T. **Desalination and Membrane Technologies: Federal Research and Adoption Issues**. Congressional Research Service. 2015.

CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, p. 29-34, 2007.

CHANDLER, M.; ZYDNEY, A. Effects of membrane pore geometry on fouling behavior during yeast cell microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 285, p. 334-342, 2006.

CHANG, Q.; ZHOU, J.; WANG, YONGQING.; LIANG, J.; ZHANG, X.; CERNEAUX, S.; WANG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. Application ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. **Journal of Membrane Science**, v. 456, p. 128-133, 2014.

CHANG, Q.; ZHANG, L.; LIU, X.; PENG, D.; MENG, G. Preparation of crack-free ZrO₂ membrane on Al₂O₃ support with ZrO₂-Al₂O₃ composite intermediate layers. **Journal of Membrane Science**, v. 250, p. 105-111, 2005.

CHAVES, A. C.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, F. A.; LIMA, R. C. O.; FRANÇA, K. B. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de

massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. **Cerâmica**, v. 59, p. 192-197, 2013.

CHEN, C.; DING, Z.; TAN, Q.; QI, H.; HE, Y. Preparation of nano α -alumina powder and wear resistance of nanoparticles reinforced composite coating. **Powder Technology**, v. 257, p. 83-87, 2014.

CHEONG, H.; CHO, W. S.; HA, J. S.; KIM, C. S.; CHOI, D. Y.; CHEONG, D. S. Structural evolution of alumina membrane prepared on an alumina support using a sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, p. 304-309, 1999.

CHO, C. H.; OH, K. Y.; KIM, S. K.; YEO, J. G.; LEE, Y. M. Improvement in thermal stability of NaA zeolite composite membrane by control of intermediate layer structure. **Journal of Membrane Science**, v. 366, p. 229-236, 2011.

CHO, C. H.; OH, K. Y.; YEO, J. G.; KIM, S.; LEE, Y. M. Synthesis, ethanol dehydration and thermal stability of NaA zeolite/alumina composite membranes with narrow non-zeolitic pores and thin intermediate layer. **Journal of Membrane Science**, v. 364, p. 138-148, 2010.

CHOI, K.-H.; CHOI, Y.-G.; PARK, M.-W.; KODASH, V. Y.; GROZA, J. R.; LEE, J.-S. Effects of alumina additions on sintering behavior of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics synthesized by Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, p. 484-487, 2008.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20^o Ed. APHA, AWWA, WEF, 1998.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COLLARES, S. **Avaliação do uso de recursos hídricos em refinarias de petróleo: um estudo de caso na petrobrás**. 2004. 138f. Dissertação (Mestrado em Sistema de gestão), Universidade Federal Fluminense, Niterói.

CONAMA. Câmara Técnica do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do meio ambiente. 001/2006, Rio de Janeiro, 2006.

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

CORDEIRO, V. V.; SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L.; COSTA, A. C. F. M. Porous Anisotropic Alumina Ceramic Membrane: Preparation and Characterization. **Materials Science Forum**, v. 727 – 728, p. 1485-1489, 2012.

CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, L. Influence of the external heating type in the morphological and structural

characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v. 660, p. 58-62, 2010.

CORDEIRO, V. V. **Obtenção de alumina por síntese de combustão para preparação de membranas assimétricas**. 2010. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

CORREIA, L. M.; MAUBOIS, J. L.; CARVALHO, A. F. **Aplicações de tecnologias de membranas na indústria de laticínios**. p. 74-79, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p.14-19, 2007.

DAGUANO, J. K. M. F.; TEIXEIRA, L. H. P.; SANTOS, C.; KOIZUMI, M. H.; ELIAS, C. N. O. Compósito $ZrO_2-Al_2O_3$ para aplicação como implante odontológico. **Revista Matéria**, v. 11, p. 455 – 462, 2006.

DAIRY. Processing. Handbook. Published by Tetra Pak Processing Systems AB, S-221 86 Lund, Sweden. Disponível em: < <http://www.egr.msu.edu/~steffe/handbook/fig643.html> >. Acesso em: 15 de junho de 2015.

DAMAS, S. B.; MIRANDA, M. I. A.; BES-PIÁ, A.; CLAR, M. I. I.; CLAR, A. L.; ROCA, J. A. M. Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. **Desalination**, v. 250, p. 623-628, 2010.

DELCOLLE, R. **Projeto de manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática e uso de sacarose como agente parogênico para separação de emulsões óleo vegetal-água por microfiltração tangencial**. 2010. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

DONG, Y.; LIN, B.; XIE, K.; WANG, S.; DING, H.; FANG, D.; LIU, X.; MENG, G. Cost-effective macro-porous mullite-corundum ceramic membrane supports derived from the industrial grade powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477, p. 350-356, 2009.

DONG, Y.; FENG, X.; DONG, D.; WANG, S.; YANG, J.; GAO, J.; LIU, X.; MEN, G. Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports. **Journal of Membrane Science**, v. 304, p. 65-75, 2007.

ESPINA, V. S.; JAFFRIN, M. Y.; FRAPPART, DING, M. L. H. Separation of casein micelles from whey proteins by high shear microfiltration of skim milk using rotating ceramic membranes and organic membranes in a rotating disk module. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 872-879, 2008.

FERSI, C.; DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water. **Desalination**, v. 222, p. 263-271, 2008.

FLORIDO, P.; SABÓIA, E.; SUHETT, R.; TORRES, A. P.; MACHADO, M.; HUDSON, F. C. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. **Efluentes Hídricos: Resultados em P&D**, v. 2, p. 1-2, 2004.

FORTULAN, C. A.; IKEGAMI, R. A.; PURQUERIO, B. M.; HANEDA, R. N.; FONTES, S. R. Manufatura de membranas cerâmicas tubulares. **Minerva**, v. 3, p. 123-130, 2006.

FRANÇA, R. F. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de alumina para pré-tratamento de água**. 2006. 133f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

FREITAS, N. L.; FAGURY NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of alfa- Al_2O_3 powders. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 631-636, 2006.

FREITAS, N. L.; MANIERO, M. G.; COURY, J. R. Filtração de aerossóis em altas temperaturas utilizando filtros cerâmicos de dupla camada: influência do diâmetro de partícula na eficiência de coleta. **Cerâmica**, v. 50, p. 355-361, 2004.

GIMENEZ, I. F.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Desenvolvimento de ecomateriais: materiais porosos para aplicação em green chemistry (química verde). Disponível em: < http://lqes.igmm.unicamp.br/images/publicacoes/teses_livros/resumo_nano_ecomateriais.pdf >. Acesso em 22 de março de 2014.

GOEI, R.; LIM, T. Asymmetric TiO_2 hybrid photocatalytic ceramic membrane with porosity gradient: Effect of structure directing agent on the resulting membranes architecture and performances. **Ceramics International**, v. 40, p. 6747-6757, 2014.

GOMES, C. C. M.; REIS, J. P.; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Defloculantes de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir de misturas do delineamento de misturas. **Cerâmica**, v. 51, p. 336-342, 2005.

GONZALEZ-JORDAN, A.; THOMAR, P.; NICOLAI, T.; DITTMER, J. The effect of pH on the structure and phosphate mobility of casein micelles in aqueous solution. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 88-94, 2015.

GONZÁLEZ, F. H. D.; DÜRR, J. W.; FONTANELI, R. S. **Uso do leite para monitorar a nutrição e o metabolismo de vacas leiteiras**. 72p. Porto Alegre-RS, 2001.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 180p. ed.1.

HÃO, Z.; LIU, H.; GUO, B.; LI, H.; ZHANG, J.; GAN, L.; XU, Z.; CHEN, L. Sol-Gel synthesis of alumina using inorganic salt precursor. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 23, p. 289-294, 2007.

HE, H. X.; LIU, Y. A novel method to synthesis mesoporous alumina with visible emission by thermolysis of Al-based coordination polymer. **Materials Letters**, v. 76, p. 59-61, 2012.

HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2861-2868, 2002.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, p. 359-374, 1999.

HOLLAND, B.; CORREDIG, M.; ALEXANDER, M. Gelation of casein micelles in β -casein reduced milk prepared using membrane filtration. **Food Research International**, v. 44, p. 667-671, 2011.

HSIEH, H. P. **Inorganic Membranes for Separation and reaction**, Elsevier Science B.V., USA, 1996. 477p.

HU, X.; YU, Y.; ZHOU, J.; WANG, Y.; LIANG, J.; ZHANG, X.; CHANG, Q.; SONG, L. The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al_2O_3 microfiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 200-204, 2015.

HU, X.; YU, J.; SONG, J.; WANG, X.; HUANG, Y. Toward low-cost Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation: A case study on reuse of the recycled porous Al_2O_3 substrates in membrane fabrication. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15794-15802, 2011.

IBERO, M.; BONÉ, J.; MARTÍN, B.; MARTÍNEZ, J. Evaluation of an extensively hydrolysed casein formula (Damira 2000[®]) in children with allergy to cow's milk proteins. v. 38, p. 60–68, 2010.

INBARAJ, S. R.; FRANCIS, R. M.; JAYA, N. V. A. Processing and properties of sol gel derived alumina–carbon nano tube composites. **Ceramics International**, v. 38, p. 4065–4074, 2012.

JEDIDI, I.; KHEMAKHEM, S.; SAÏDI, S.; LARBOT, A.; AMMAR, N. E.; FOURATI, A.; CHARFI, A.; SALAH, A. B.; AMAR, R. B. Preparation of a new ceramic microfiltration membrane from mineral coal fly ash: Application to the treatment of the textile dyeing effluents. **Powder Technology**, v. 208, p. 427-432, 2011.

JI, G.; LI, M.; LI, G.; GAO, G.; ZOU, H.; GAN, S.; XU, X. Hydrothermal synthesis of hierarchical micron flower-like $\gamma\text{-AlOOH}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ superstructures from oil shale ash. **Powder Technology**, v. 215–216, p. 54-58, 2012.

JIANG, Q.; RENTSCHLER, J.; PERRONE, R.; LIU, K. Application of ceramic membrane and ion-exchange for the treatment of the flowback water from Marcellus shale gas production. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 55-61, 2013.

JIANG, A.; AWASTHI, N.; KOLMOGOROV, A. N.; SETYAWAN, W.; BÖRJESSON, A.; BOLTON, K.; HARUTYUNYAN, A. R.; CURTAROLO, S. Theoretical study of the thermal behavior of free and alumina-supported Fe-C nanoparticles. **Physical review B**, v. 75, p. 205426-1 - 205426-12, 2007.

JOHNSON, J. R.; KOROS, W. J. Utilization of nanoplatelets in organic–inorganic hybrid separation materials: Separation advantages and formation challenges. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, p. 268-275, 2009.

JONES JR., J. B. **Kjeldahl method for Nitrogen (N) determination**. 1991, p. 70. Ed. Micro-macro, Athens, Georgia.

JU, J.; WANG, T.; WANG, Q. Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes via plasma-induced surface PEGDA for effective separation of oil-in-water emulsions **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 481, p. 151–157, 2015.

JUDD, S.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241-246, 2014.

JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors - overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 3-20, 2001.

KAKIHANA, M. "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7- 55, 1996.

KARAN, S.; WANG, Q.; SAMITSU, S.; FUJII, Y.; ICHINOSE, I. Ultrathin free standing membranes from metal hydroxide nanostrands. **Journal of Membrane Science**, v. 448, p. 270-291, 2013.

KHEMAKHEM, M.; KHEMAKHEM, S.; AYEDI, S.; AMAR, R. B. Study of ceramic ultrafiltration membrane support based on phosphate industry subproduct: Application for the cuttlefish conditioning effluents treatment. **Ceramics International**, v. 37, p. 3617-3625, 2011.

KHEMAKHEM, S. L.; ARBOT, A.; AMAR, B. R. New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment. **Ceramics International**, v. 35, p. 55-64, 2009.

KOVALEVSKY, A. V.; YAREMCHENKO, A. A.; KOLOTYGIN, V. A.; SNIJKERS, F. M. M.; KHARTON, V. V.; BUEKENHOUDT, A.; LUYTEN, J. J. Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. **Ceramic Membranes Solid State Ionics**, v. 192, p. 677-681, 2011.

KROMKAMP, J.; RIJNSENT, S.; HUTTENHUIS, R.; SCHROËN, K.; BOOM, R. Differential analysis of deposition layers from micellar casein and milk fat globule suspensions onto ultrafiltration and microfiltration membranes. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 257–266, 2007.

KUMAR, A. S.; KUMAR, R. A.; BALASUNDARAPRABHU, R.; SENTHIL, K.; KUMAR, S. R.; GUNASEKARAN, V. Influence of calcination temperature on the luminescent properties of Eu^{3+} doped CaAl_4O_7 phosphor prepared by Pechini method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 134, p. 283-287, 2015.

LAI, Y. T.; SATO, M.; OHTA, S.; AKAMATSU, K.; NAKAO, S. I.; SAKAI, Y. I. T. Preparation of uniform-sized hemoglobin–albumin microspheres as oxygen carriers by Shirasu porous glass membrane emulsification technique. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.127, p. 1-7, 2015.

LARA, E. A.; DAMAS, S. B.; MIRANDA, M. I. A.; CLAR, M. I. I. Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 492-500, 2012.

LAWRENCE, N. D.; KENTISH, S. E.; O'CONNOR, A. J.; BARBER, A. R.; STEVENS, G. W. Microfiltration of skim milk using polymeric membranes for casein concentrate manufacture. **Separation and Purification Technology**, v. 60, p.237-244, 2008.

LEE, M.; WU, Z.; LI, K. Advances in ceramic membranes for water treatment. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment**, v. 1, p. 43-82, 2015.

LEE, M.; WU, Z.; WANG, R.; LI, K. Micro-structured alumina hollow fibre membranes – Potential applications in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 39-48, 2014.

LEE, K.; MATTIA, D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: Characterization, selectivity–permeability analysis and fouling studies. **Journal of Membrane Science**, v. 435, p. 52-61, 2013.

LEENAARS, A. F. M.; BURGGRAAF, A. J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores. **Journal of colloid and interface science**, v. 105, p. 27-40,1985.

LEI, H.; JIANG, L.; CHEN, R. Preparation of copper-incorporated mesoporous alumina abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate. **Powder Technology**, v. 219, p. 99-104, 2012.

LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Influência do tipo de argila no comportamento térmico dos nanocompósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, p. 80-86, 2013.

LENZA, R. F. S.; COSTA, R. O. R.; VASCONCELOS, W. L. Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel. **Cerâmica**, v. 48, p. 49-53, 2002.

LI, L.; SONG, C.; JIANG, H.; QIU, J.; WANG, T. Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer. **Journal of membrane Science**, v. 450, p. 469–477, 2014.

LI, F.; YANG, Y.; FAN, Y.; XING, W.; WANG, Y. Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route. **Journal of Membrane Science**, v. 397–398, p. 17-23, 2012.

LI, L.; DONG, J.; LEE, R. Preparationn of α -alumina-supported mesoporous bentonita membranes for reverse osmosis desalination of aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 273, p. 540-546, 2004.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. Ed. 75th, 1995.

LIMA, R. C. O.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, M. C.; SILVA, C. D. Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p.163-169, 2011.

LIN, K. L.; SINGH, M.; ASTHANA, R. Interfacial characterization of alumina-to-alumina joints fabricated using silver–copper–titanium interlayers. **Materials Characterization**, v. 90, p. 40-51, 2014.

LIN, J. Y. S.; SESHADRI, S. K. Preparation Chemistry of Inorganic Membranes. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**, USA: Arizona State University, p. 507-523. 2011.

LIN, Y. S. A theoretical analysis on pore size change of porous ceramic membranes after modification. **Journal of Membrane Science**, v. 79, p. 55-64, 1993.

LIRA, H. L.; SILVA, M. C. D.; VASCONCELOS, M. R. S.; LIRA, H. L.; LOPEZ, A. M. Q. Microfiltração do soro de leite de búfala utilizando membranas cerâmicas como alternativa ao processo de pasteurização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 33-37, 2009.

LIU, Y.; CHAE, H. G.; CHOI, Y. H.; KUMAR, S. Effect of carbon nanotubes on sintering behavior of alumina prepared by sol–gel method. **Ceramics International**, v. 40, p. 6579-6587, 2014.

LUIKING, Y. C., ABRAHAMSE, E.; LUDWIG, T.; BOIRIE, Y.; VERLAAN, S. Protein type and caloric density of protein supplements modulate postprandial amino acid profile through changes in gastrointestinal behaviour: A randomized trial. **Clinical Nutrition**, v. 1, p. 1-11, 2015.

LUO, L.; WANG, P.; ZHANG, S.; HAN, G.; CHUNG, T. S. Novel thin-film composite tri-bore hollow fiber membrane fabrication for forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 28-38, 2014.

LUSCHTINETZ, R.; OLIVEIRA, A. F.; FRENZEL, J.; JOSWIG, J. O.; GOTTHARD, S.; DUARTE, H. A. Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces. **Surface Science**, v. 602, p. 1347-1359, 2008.

MACALIK, L.; TOMASZEWSKI, P. E.; LISIECKI, R.; HANUZA, J. The crystal structure, vibrational and luminescence properties of the nanocrystalline $\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$

and $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ obtained by the Pechini method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2591-2600, 2008.

MACEDO, J. M.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; MIRANDA, L. F.; FALDINI, S. B.; KIYOHARA, P. K.; MUNHOZ JR., A. H. **Estudo da síntese de alumina pelo processo sol-gel utilizando um planejamento experimental fatorial 2ⁿ**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECEIMat, Brasil, 2006. p. 2494-2506.

MADAENI, S. S.; MONFARED, H. A.; VATANPOUR, V.; SHAMSABADI, A. A.; SALEHI, E.; DARAEI, P.; LAKI, S.; KHATAMI, S. M. Coke removal from petrochemical oily wastewater using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ based ceramic microfiltration membrane. **Desalination**, v. 293, p. 87-93, 2012.

MANETA, L. Água de rios contaminada com remédios é ameaça à saúde pública. Boletim informativo e fórum de discussão da apDc. Disponível em: <[http://www.netconsumo.com/2010/11/agua-de-rios-contaminada-com-remedios-e-ht](http://www.netconsumo.com/2010/11/agua-de-rios-contaminada-com-remedios-e-html)
[ml](http://www.netconsumo.com/2010/11/agua-de-rios-contaminada-com-remedios-e-html)>. Acesso em: 26 de maio de 2015.

MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, p. 36-43, 2013.

MEKASUWANDUMRONG, O.; TANTICHUWET, P.; CHAISUK, C.; PRASERTHDAM, P. Impact of concentration and Si doping on the properties and phase transformation behavior of nanocrystalline alumina prepared via solvothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 208-214, 2008.

MENDES, A. C.; MAIA, L. J. Q., PARIS, E. C.; SIU LI, M. Solvent affect on the optimization of 1.54 μm emission in Er-doped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powders synthesized by a modified Pechini method. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 1558-1565, 2013.

MESSAOUDI, L.; LARBOT, A.; RAFIM, M.; COT, L. Miseau point d'une membrane de microfiltration sursupports tubulaires à base d'une argile marocaine Fabrication of a microfiltration membrane on tubular supports with a Morocco clay. **L' Industrie Céramique & Verrière**, v. 910, p. 831-835, 1995.

MOHAMMADI, T.; PAK, A.; KARBASSIAN, M.; GOLSHAN, M. Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane. **Desalination**, v. 168, p. 201-205, 2004.

MOK, S.; WORSFOLD, D. J.; FOUUDA, A. E.; MATSUURA, T.; WANG, S.; CHAN, K. Study on the effect of spinning conditions and surface treatment on the geometry and performance of polymeric hollow-fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 183-192, 1995.

MONTEIRO, M. A. F. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparados pelos métodos cerâmico,**

combustão e Pechini. 154 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo.

MUELLER, U.; WITTE, M. **Ceramic membranes – Case related protocol for optimal operational conditions to treat filter backwash water**. Techneau. 2007. 22p.

MULDER, M. **Basic Principles of membrane technology**. Springer, 1996. 564p.

NAMBA, S. V.; SOARES, M. A. M.; RODRIGUES, M. T.; SOUZA, R. B.; SOUSA, A. C.; D'ARCE, L. P. G.; GASPARINO, E. Estimativa da Frequência do Alelo O do Gene da Alphas1-Caseína em Caprinos da Raça. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 6, p. 52-54, 2008.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for microfiltration applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 102-110, 2008.

NASCIMENTO, S. F. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃**. 2005. 153f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

NEIVA, L. S.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Reforma catalítica do metano sobre 1,5% Ni/ α -Al₂O₃ dopado com elementos metálicos diferentes. **Cerâmica**, v. 58, p. 186-194, 2012.

OMORI, Y.; OKADA, M.; TAKEDA, S.; MATSUMOTO, N. Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 42, p. 562-568, 2014.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. **Cerâmica industrial**, v. 2, p. 34-37, 1997.

OUMEZZINE, E.; HCINI, S.; BAAZAOU, M.; HLIL, E. K.; OUMEZZINE M. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Zn_{0.6-x}Ni_xCu_{0.4}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. **Powder Technology**, v. 278, p. 189-195, 2015.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL A. F. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, 2015.

PARKHUTHIK, V. P.; SHERSHULSKY, V. I. J. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. **Journal of physics D: applied physics**, v. 25, p. 1258-1263, 1992.

PECHINI, M. P. Metodology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, n.3,330, 697, 1967.

PINHEIRO, A. F. M.; HOOGENDOORN, D.; NIJMEIJER, A.; WINNUBST, L. Development of a PDMS-grafted alumina membrane and its evaluation as solvent resistant nanofiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 24-32, 2014.

QU, L.; HE, C.; YANG, Y.; HE, Y.; LIU, Z. Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. **Materials Letters**, v. 59, p. 4034-4037, 2005.

QUEIRÓZ, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, R. S.; TRAVALLONI, A. M. L.; LUCAS, E. F. **Determinação e correlação de teor de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2004, Salvador. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo E Gás, Brasil, 2004.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; ISABEL, C. S. F. Jardim Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, p. 68-76, 2001.

RANDON, J.; JULBE, A.; DAVID, P.; JAAFARI, K.; ELMALEH, S. Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 384-388, 1993.

RANGEL, M. C. Membranas inorgânicas e reatores catalíticos. **Química nova**, v. 20, p. 486-492, 1997.

REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramic processing**. Wiley Interscience. 128p. 1988.

RIBEIRO, M. A.; NEIVA, L. S.; MAIA, D. F.; OLIVEIRA, J. B. L.; GAMA, L. Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, p. 111 – 116, 2012.

RIBEIRO, P. C. **Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador**. 2011. 105f. Tese (Doutorado Em Ciências e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, p. 1-8, 2010.

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. **B.CEPPA**, v. 23, p. 1-22, 2005.

ROCHA, E. C.; VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Extração e pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por permeação em membrana para análise cromatográfica. **Química Nova**, v. 23, p. 94-97, 2000.

RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. D.; MEIRELES, C. S.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; FERREIRA JR, M. F.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; ZENI, M.; POLLETO, P. Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: Sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 566-571, 2011.

RONG, Y.; LU, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, L.; SONG, D.; WANG, Y. Effects of casein glycomacropeptide supplementation on growth performance, intestinal morphology, intestinal barrier permeability and inflammatory responses in Escherichia coli K88 challenged piglets. **Animal Nutrition**, v. 1, p. 54-59, 2015.

RUIZ, M. M. M.; MAQUEDA, L. A. P.; CORDERO, T.; BALEK, V.; SUBRT, J.; MURFA, N.; COSP, J. P. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. **Ceramics International**, v. 35, p. 2111-2117, 2009.

SAFFAJ, N.; PERSIN, M.; YOUNSI, S. A.; ALBIZANE, A.; CRETIN, M.; LARBOT, A. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts. **Applied Clay Science**, v. 31, p. 110-119, 2006.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. **Ceramics International**, v. 40, p. 4805-4810, 2014.

SANTOS, J. S.; MACIEL, L. G.; SEIXAS, V. N. C. Processo de separação por membrana (PSM): aplicação da tecnologia na indústria Desafios: **Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 1, p. 208 - 225, 2014.

SANTOS, D. F. **Tratamento de efluente têxtil utilizando a técnica de adsorção em casca de café**. 2013. TCC - Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curso superior de tecnologia em processos químicos. Apucarana.

SARKAR, S.; BANDYOPADHYAY, S.; LARBOT, A.; CERNEAUX, S. Nova argila-alumina porosa suporta capilar para aplicação filtração. **Journal of Membrane Ciência**, v. 392-393, p. 130-136, 2012.

SFORÇA, M. L.; YOSHIDA, I. V. P.; NUNES, S. P. Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 197-207, 1999.

SHAKAIB, M.; HASANI, S. M. F.; MAHMOOD, M. Study on the effects of spacer geometry in membrane feed channels using three-dimensional computational flow modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 297, p. 74-89, 2007.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; LIMA, R. C. O.; FREITAS, N. L. Effect of Sintering Temperature on Membranes Manufactured with Clays for Textile Effluent Treatment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1-7, 2015a.

SILVA, M. C.; SILVEIRA, D. L.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L. Membranas cerâmicas assimétricas tubulares: influência do tempo de deposição da camada filtrante na morfologia das membranas. **Matéria**, v. 20, p.335-343, 2015b.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Influence of The citric acid and metal cation ratio on the structural and morphological characteristics of aluminum oxide synthesized by Pechini method. **Materials Science Fórum**, v. 798-799, p. 133-138, 2014a.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; OLIVEIRA, R. C.; FREITAS, N. L. Obtenção de membrana cerâmica para tratamento de efluente da indústria têxtil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 81-85, 2014b.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Effect of calcination temperature in the aluminum oxide synthesized by Pechini method in the citric acid: metal cation ratio of 2:1. **Materials Science Fórum**, v. 798-799, p. 139-144, 2014c.

SILVA, M. C.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Effect of Reaction Temperature in the Alumina Preparation by Combustion in a Muffle Furnace. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 687-691, 2014d.

SILVA, K. K. O. S. **Desenvolvimento de membranas porosas de alumina para fins de tratamento de efluente industrial têxtil**. 2013. 197f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, L. L. O.; VASCONCELOS, D. C. L.; NUNES, E. H. M.; CALDEIRA, L.; COSTA, V. C.; MUSSE, A. P.; HATIMONDI, S. A.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W.; VASCONCELOS, W. L. Processing, structural characterization and performance of alumina supports used in ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 38, p. 1943-1949, 2012.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas regionais para o processo de microfiltração**. 2009. 163f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, L. L.; GOULART, A. T.; MELO, C.; OLIVEIRA, R. C. W. Avaliação microbiológica, química e físico-química da contaminação no rio Paranaíba. **Sociedade & Natureza**, v. 18, p. 45-62, 2006.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordieirita. **Cerâmica**, v. 52, p. 276-282, 2006.

SILVA, A. P.; SEGADÃES, A. M.; DEVEZAS, T. C. Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina. **Cerâmica**, v. 50, p. 345-354, 2004.

SILVA, T. C.; SILANS, A. P.; PEDROSA FILHO, L. A.; PAIVA A. E. D. B.; BILLIB, M.; BOOCHS, P. Planejamento dos Recursos Hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Gramame, Uma Bacia Litorânea do Nordeste Brasileiro. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 7, p. 121-134, 2002.

SIMÕES, M. S. **Potencial poluidor das indústrias na bacia do rio gramame – riacho mussuré**. TCC – Trabalho de Conclusão do Curso. 2012. 57f. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SOUZA, A. P. C.; SOUZA, E. A. M.; PEREIRA, N. C. **Análise da utilização do coagulante tanino na remoção da cor, turbidez e DQO do efluente têxtil de uma lavanderia industrial**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014, Florianópolis/SC. p. 1-7. 2014a.

SOUZA, A. P. C.; SOUZA, E. A. M.; PEREIRA, N. C. **Análise da utilização do coagulante policloreto de alumínio (PAC) na remoção da cor, turbidez e DQO de efluente de lavanderia têxtil**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014, Florianópolis/SC. p. 1-7. 2014b

SOUZA, M. A. F.; CANDEIA, R. A.; LIMA, S.; MARIA, J. G.; SANTOS, R. C.; SANTOS, I. M. G.; LONGO, S. A. G. Thermal and structural characterization of $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ obtained by polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 407–410, 2005.

SOUZA, M. F.; SOARES, R. M. Ultrafiltro de alumina. **Cerâmica**, v. 45, n. 1, p. 292-293, 1999.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An Introduction to Membrane Science and Technology**. Italy: Rende, 2006. 387p.

STRATHMANN, H. **Synthetic Membranes and Their Preparation. Handbook of Industrial Membrane Technology**. 2000. 60p.

SZYMCZYK, A.; FIEVET, P.; REGGIANI, J. C.; PAGETTI, J. Determination of the filtering layer electrokinetic properties of a multi-layer ceramic membrane. **Desalination**, v. 116, p. 81-88, 1998.

TANAKA, L. B. H.; IZARIO FILHO, J.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A. J. RODRIGUES, A. J.; CORTEZ, G. G. Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador. **INPE e Print**, v. 2, p. 1-6, 2004.

THOMAR, P.; NICOLAI, T. Dissociation of native casein micelles induced by sodium caseinate. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 224-231, 2015.

TONIOLO, J. C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução**. 2004. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e

de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TURNELL, M. V.; CRISPIM, M. C. B. Análise dos impactos socioambientais provocados pelo lançamento de efluentes industriais no Rio Gramame – Paraíba, Brasil. **Revista Gaia Scientia**. 2014. Ed. Esp. Populações Tradicionais.

VALDERRUTEN, N. E.; PEÑA, W. F.; RAMÍREZ, A. E.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Effect of the synthetic method on the catalytic activity of alumina: Epoxidation of cyclohexene. **Materials Research Bulletin**, v. 62, p. 80–87, 2015.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes. **Desalination**, v. 320, p. 86-95, 2013.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Biomass assisted microfiltration of chromium (VI) using Baker's yeast by ceramic membrane prepared from low cost raw materials. **Desalination**, v. 285, p. 239-244, 2012.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da permeabilidade em cerâmicas porosas. **Cerâmica**, v. 43, p. 119-122, 1997.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO S. N. Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienita. **Cerâmica**, v. 54, p.184-192, 2008.

WANG, Z.; ACHENIE, L. E. K.; KHATIV, S. J.; OYAMA, S. T. Simulation study of single-gas permeation of carbon dioxide and methane in hybrid inorganic–organic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 387–388, p. 30-39, 2012.

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, p. 376-385, 2015.

WORAYINGYONG, A.; KANGVANSURA, P.; AUSADASUK, S.; PRASERTHDAM, P. The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO_3 perovskite oxidation catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 315, p. 217-225, 2008.

WU, C.; XU, T.; GONG, M.; YANG, W. Synthesis and characterizations of new negatively charged organic–inorganic hybrid materials: Part II. Membrane preparation and characterizations. **Journal of Membrane Science**, v. 247, p. 111-118, 2005.

XU, G.; LI, J.; CUI, H.; QINGKUN H.; ZHANG, Z.; ZHAN, X. .Biotemplated fabrication of porous alumina ceramics with controllable pore size using bioactive yeast as pore-forming agent. **Ceramics International**, v. 41, p. 7042-7047, 2015.

YANG, W. D.; CHANG, Y. H.; HUANG, S. H. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ materials via polymerizable complex process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 3611-3618, 2005.

ZAKI, T.; KABEL, K. I.; ASSAN, H. H. Preparation of high pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. **Ceramics International**, v. 38, p. 2021-2026, 2012a.

ZAKI, T.; KABEL, K. I.; H, HASSAN. Using modified Pechini method to synthesize $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles of high surface area. **Ceramics International**, v. 38, p. 4861-4866, 2012b.

ZAWRAH, M. F.; KHATTAB, R. M.; GIRGIS, L. G.; SHEREEFY, E. E. E.; SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 40, p. 5299-5305, 2014.

ZHAN, B. J.; POON, C. S. Study on feasibility of reutilizing textile effluent sludge for producing concrete blocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 174-179, 2015.

ZHOU, S.; SEO, S.; ALLI, I.; CHANG, Y. Interactions of caseins with phenolic acids found in chocolate. **Food Research International**, v. 74, p. 177-184, 2015.

ZHOU, Y.; ZHAO, H.; BAI, H.; ZHANG, L.; TANG, H. Papermaking Effluent Treatment: A New Cellulose Nanocrystalline/Polysulfone Composite Membrane Procedia. **Environmental Sciences**, v. 16, p. 145-151, 2012.

ZHU, Z.; LIU, H.; SUN, H.; YANG, D. PEG-directed hydrothermal synthesis of multilayered alumina microfibers with mesoporous structures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, p. 39-44, 2009.

APÊNDICE A

Cálculo estequiométrico para as quantidades de reagentes utilizados para síntese da alumina pelo método Pechini.

○ Para as diferentes relações molares entre ácido cítrico:cátion metálico e baseado na estequiometria calculada para obter 10 g de Al_2O_3 , os cálculos seguiram da seguinte forma:

Considerando uma concentração de 1 mol de Al_2O_3 , tem-se:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de óxido de alumínio} \text{ ----- } 102 \text{ g} \\ X \text{ mol} \text{ ----- } 10 \text{ g} \\ X = 0,098039 \text{ mols de nitrato de alumínio} \end{array}$$

○ Dado que 1 mol de nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] equivale a 375,14 g/mol. Para o cálculo em gramas da quantidade de nitrato de alumínio segue:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de nitrato de alumínio} \text{ ----- } 375,14 \text{ g} \\ 0,098039 \text{ mols de nitrato de alumínio} \text{ ----- } X \text{ g} \end{array}$$

$$X = \mathbf{36,778 \text{ g de nitrato de alumínio}}$$

Relação ácido cítrico:cátion metálico 2:1

○ Para o cálculo da obtenção da massa em gramas do ácido cítrico usando a relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico, tem-se:

$$\begin{array}{r} 2 \text{ mols de ácido cítrico} \text{ ----- } 1 \text{ mol de nitrato de alumínio} \\ X \text{ mols} \text{ ----- } 0,098039 \text{ mols de nitrato de alumínio} \\ X = 0,196078 \text{ moles de ácido cítrico} \end{array}$$

Como:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de ácido cítrico} \text{ ----- } 210,14 \text{ g} \\ 0,196078 \text{ mols de ácido cítrico} \text{ ----- } X \text{ g} \end{array}$$

$$X = 41,204 \text{ g de ácido cítrico}$$

○ A razão etilenoglicol:ácido cítrico foi estabelecida em (40/60)% em massa, de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967). Para o cálculo para a obtenção da massa em gramas do etilenoglicol, tem-se:

$$\begin{array}{l} 41,204 \text{ g de ácido cítrico} \text{ ----- } 60\% \\ \text{g etilenoglicol} \text{ ----- } 40\% \end{array}$$

$$X = 27,469 \text{ g de etilenoglicol}$$

Dado que a densidade do etilenoglicol é $1,1132 \text{ g/cm}^3$ e que $\rho = \left(\frac{m}{V}\right)$ tem-se:

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\frac{m}{V}\right) \\ 1,1132 \text{ g/cm}^3 &= \left(\frac{27,469 \text{ g}}{V}\right) \end{aligned}$$

$$V = 24,676 \text{ cm}^3 \text{ de etilenoglicol}$$

A metodologia para o cálculo estequiométrico para as relações 3:1 e 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico seguiu a mesma metodologia utilizada para o cálculo da relação 2:1.

APENDICE B

Cálculos para obtenção da solução com a proteína do leite – a caseína.

Considerando que, para 100 g de proteínas contidas no leite, 80% é de caseína, e que para cada 100 g de um leite comercial existem 4% de proteínas, tem-se que:

$$\begin{array}{r}
 100 \text{ g de proteína} \text{ -----} 80 \text{ g de caseína} \\
 4 \text{ g de proteínas} \text{ -----} X \\
 X = 3,2 \text{ g de caseína}
 \end{array}$$

Considerando que, em um suplemento comercial a caseína pura contém alguns contaminantes como gorduras e aromatizantes. Toma-se como base que o percentual da caseína no suplemento é de 95%. Dessa forma:

$$\begin{array}{r}
 100 \text{ g suplemento} \text{ -----} 95 \text{ g de caseína} \\
 X \text{ -----} 3,2 \text{ g de caseína} \\
 X = 3,368 \text{ g do suplemento.}
 \end{array}$$

Assim, a solução utilizada na separação da caseína foi elaborada com a concentração de 36,68 g/L.

APENDICE C

Resultados das caracterizações da alumina sintetizada pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C.

Difração de raios X

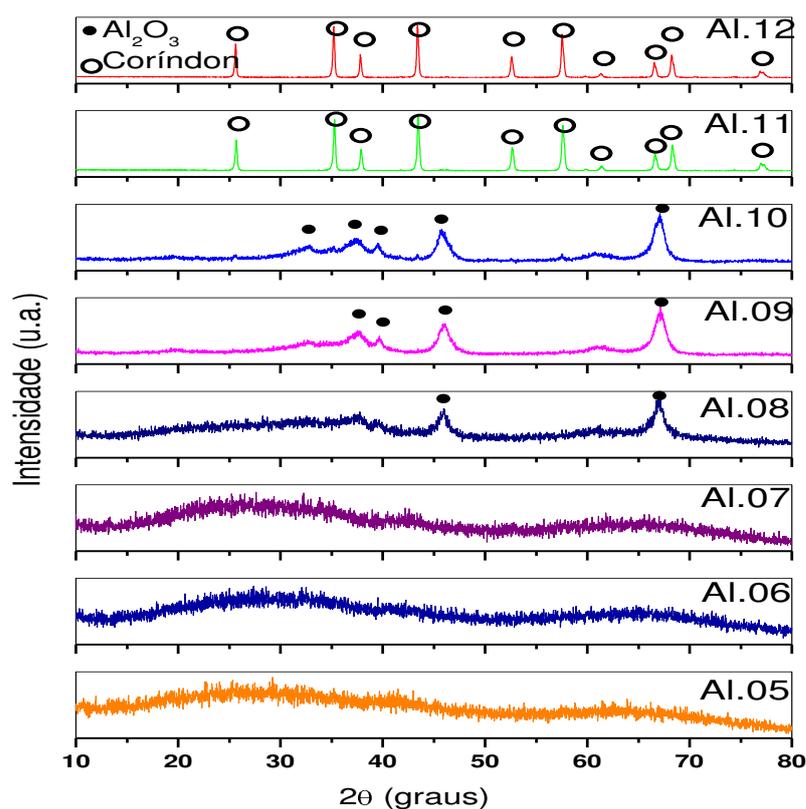


Figura 1 - Difractogramas obtidos a partir de difração de raios X das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na proporção 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico.

Tabela 1. Características estruturais das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 2:1, calcinadas em diferentes temperaturas.

| Amostra | Fase presente | Ficha padrão | Tamanho de cristalito (nm) | Cristalinidade (%) | Microdeformação média (%) |
|---------|---------------|--------------|----------------------------|--------------------|---------------------------|
| Al.05 | * | * | * | * | * |
| Al.06 | * | * | * | * | * |
| Al.07 | * | * | * | * | * |
| Al.08 | Alumina | 10-0425 | 08,65 | 30,76 | 0,00759 |
| Al.09 | Alumina | 10-0425 | 07,73 | 28,18 | 0,00848 |
| Al.10 | Alumina | 10-0425 | 06,85 | 28,18 | 0,01357 |
| Al.11 | α-alumina | 10-0173 | 41,43 | 87,99 | 0,00236 |
| Al.12 | α-alumina | 88-0883 | 45,19 | 89,62 | 0,00217 |

Distribuição granulométrica

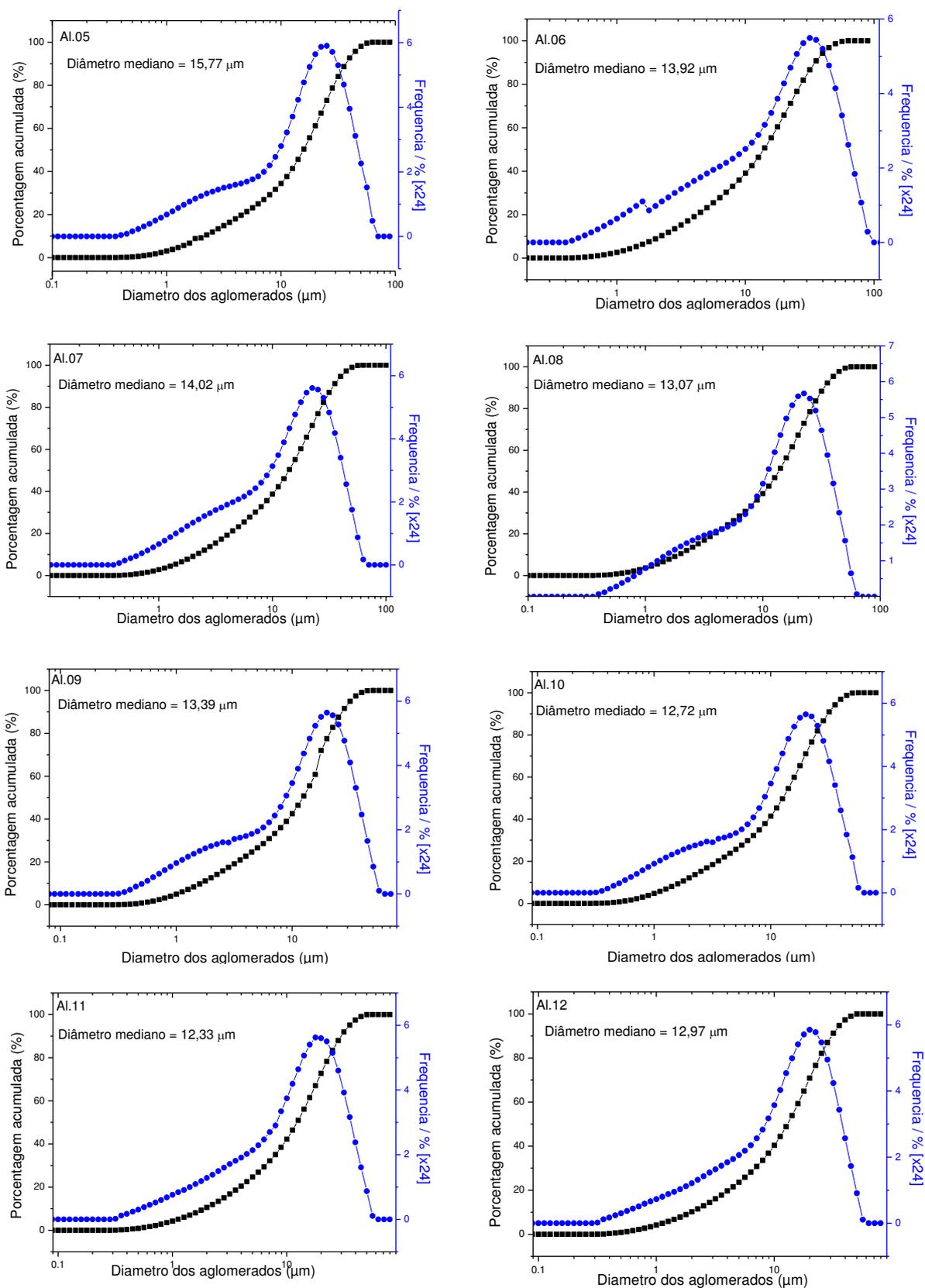
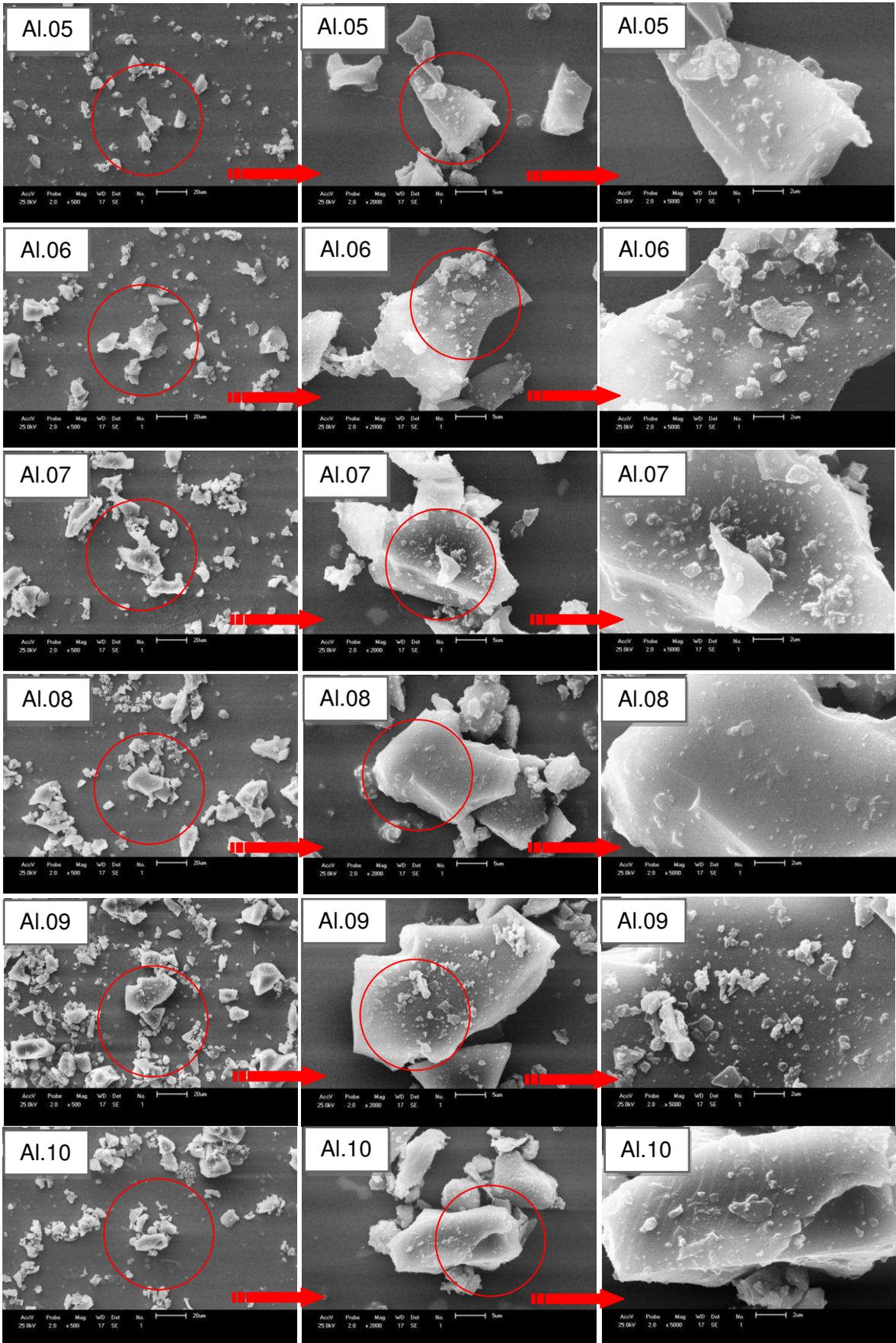


Figura 2 - Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 2:1, calcinadas em diferentes temperaturas.

Microscopia eletrônica de varredura



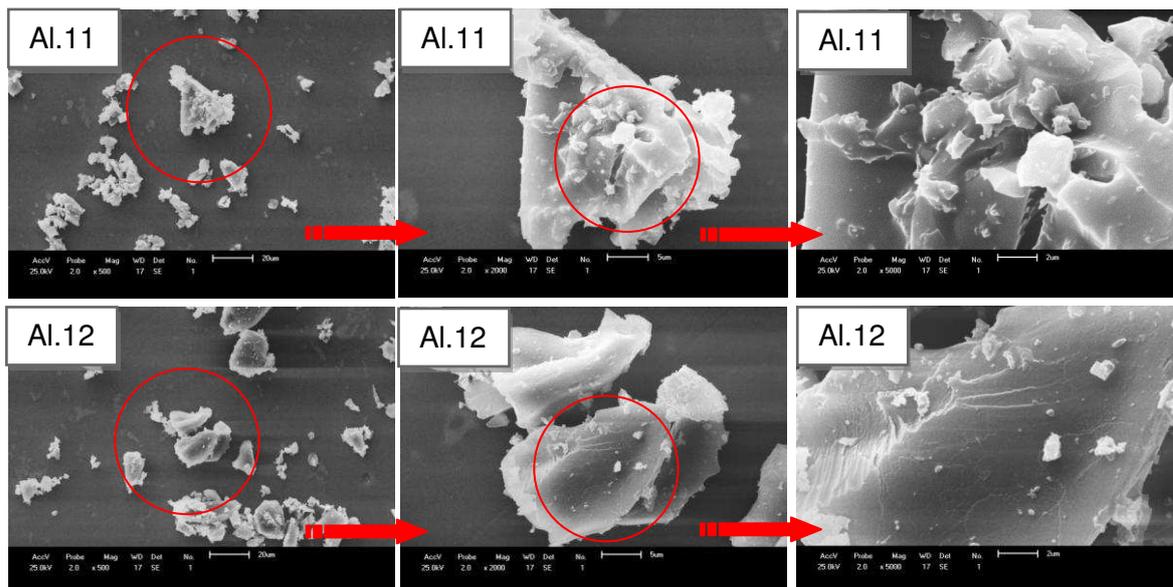


Figura 3 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação de 2:1, calcinadas em diferentes temperaturas.

Resultados das caracterizações da alumina sintetizada pelo método Pechini na relação 3:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C.

Análise térmica

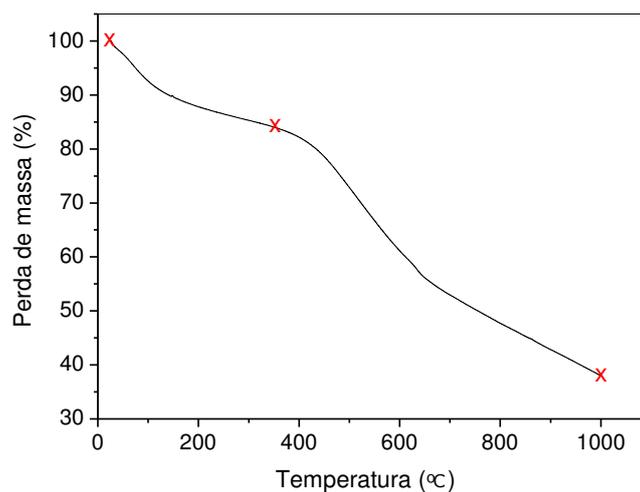


Figura 4 - Análise térmica da amostra pirolisada resultante da síntese da alumina pelo método Pechini na relação 3:1.

Difração de raios X

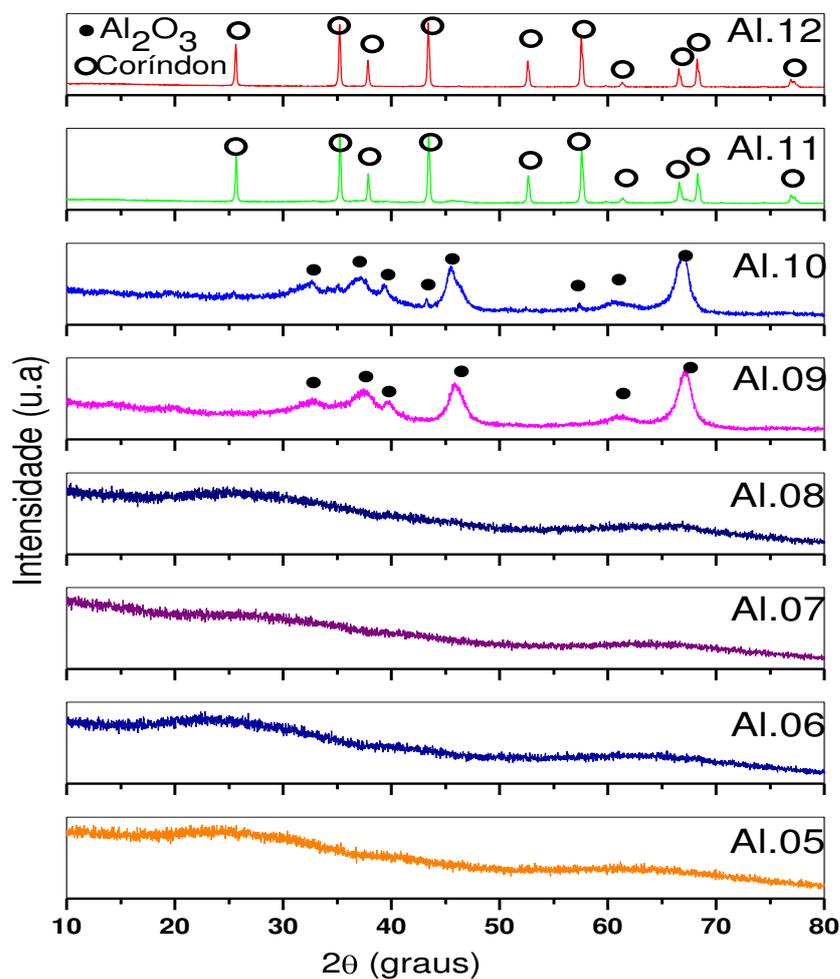


Figura 5 - Difratogramas obtidos a partir de difração de raios X das aluminas preparadas pelo método Pechini na relação 3:1, calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 2. Características estruturais das aluminas preparadas pelo método Pechini calcinadas em diferentes temperaturas.

| Amostra | Fase presente | Ficha padrão | Tamanho de cristalito (nm) | Cristalinidade (%) | Microdeformação média (%) |
|---------|-------------------|--------------|----------------------------|--------------------|---------------------------|
| Al.05 | * | * | * | * | * |
| Al.06 | * | * | * | * | * |
| Al.07 | * | * | * | * | * |
| Al.08 | * | * | * | * | * |
| Al.09 | Alumina | 10-0425 | 06,27 | 32,81 | 0,01045 |
| Al.10 | Alumina | 4-0877 | 06,78 | 33,44 | 0,00969 |
| Al.11 | α -alumina | 10-0173 | 52,51 | 91,21 | 0,00186 |
| Al.12 | α -alumina | 10-0173 | 61,28 | 97,17 | 0,00196 |

*Não foi possível calcular.

Distribuição granulométrica

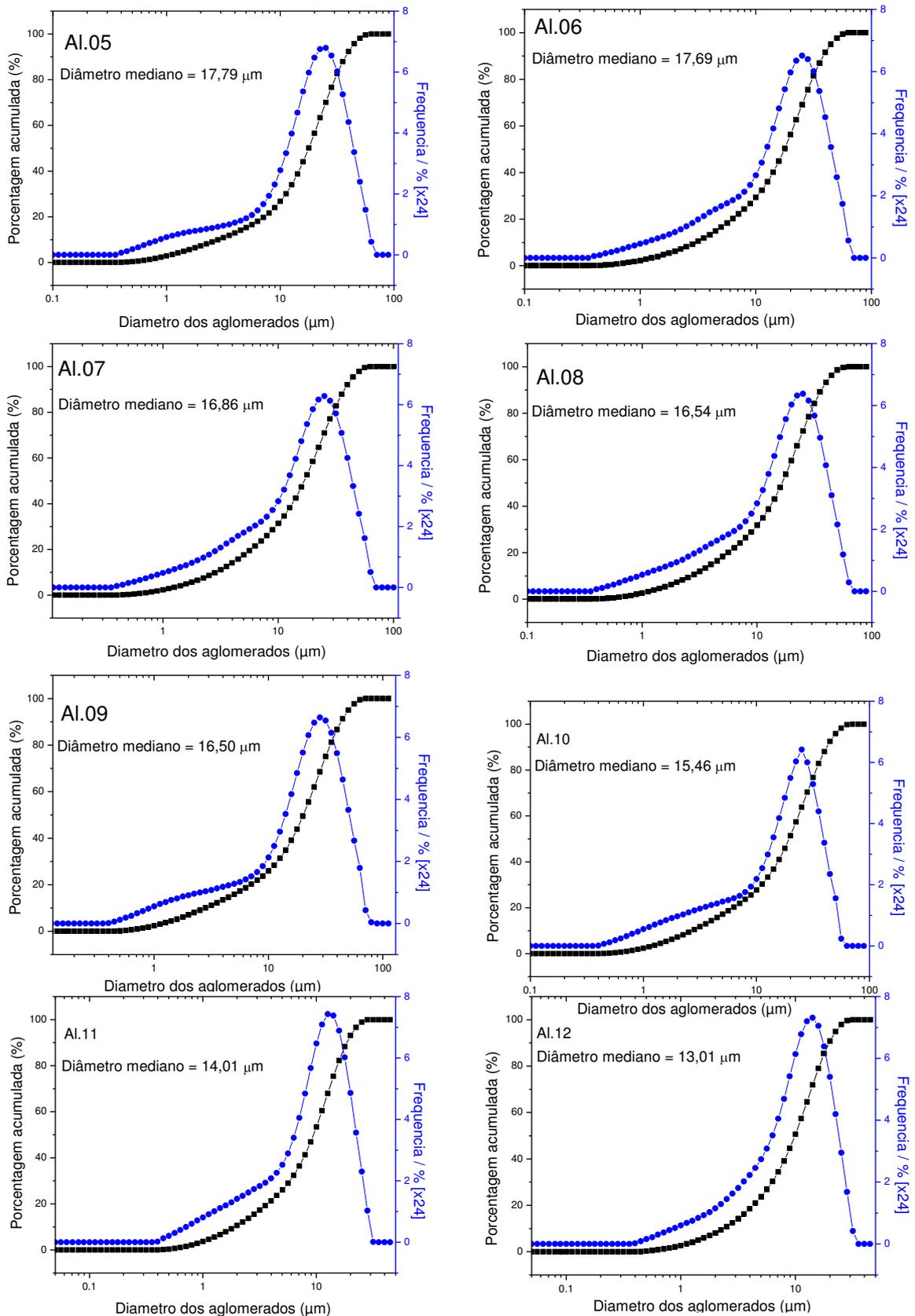
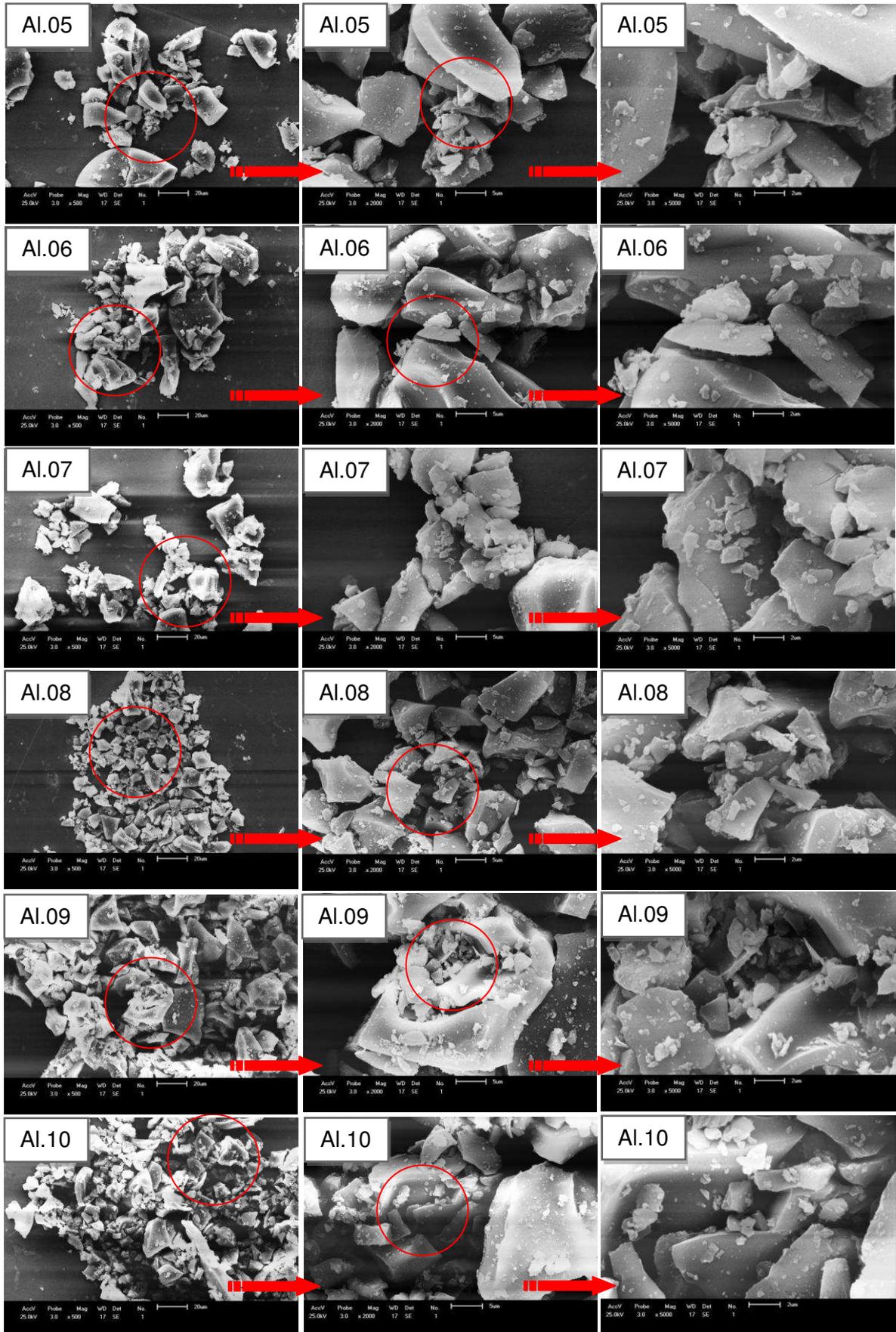


Figura 6 - Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 3:1.

Microscopia eletrônica de varredura



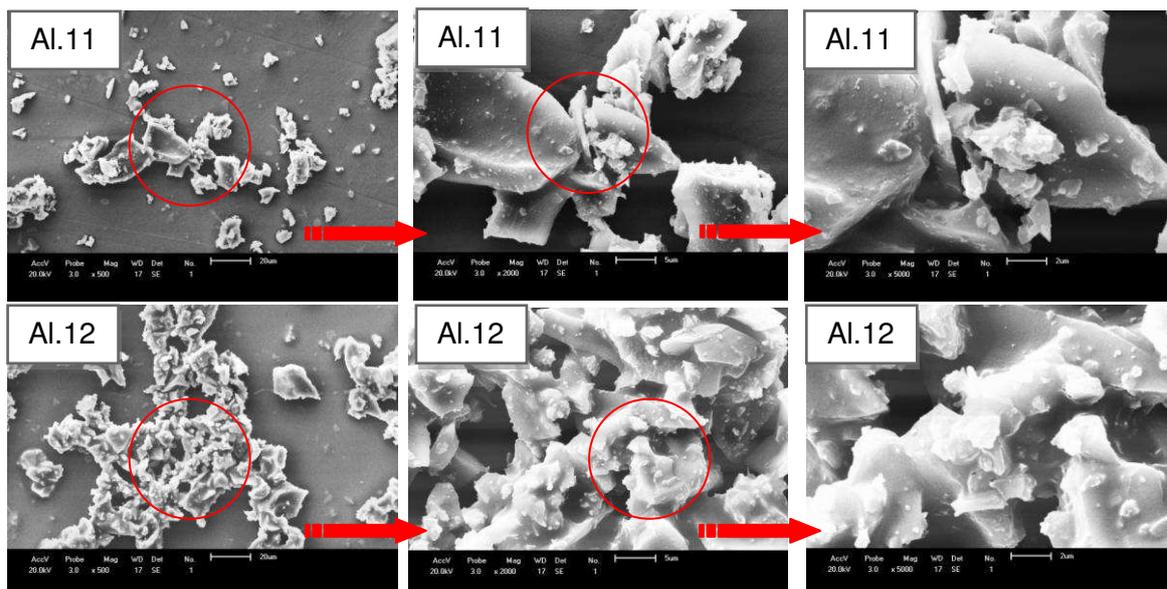


Figura 7 - Micrografias das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 3:1, calcinadas em diferentes temperaturas.

Caracterizações da alumina obtida pelo método pechini na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C.

Análise térmica

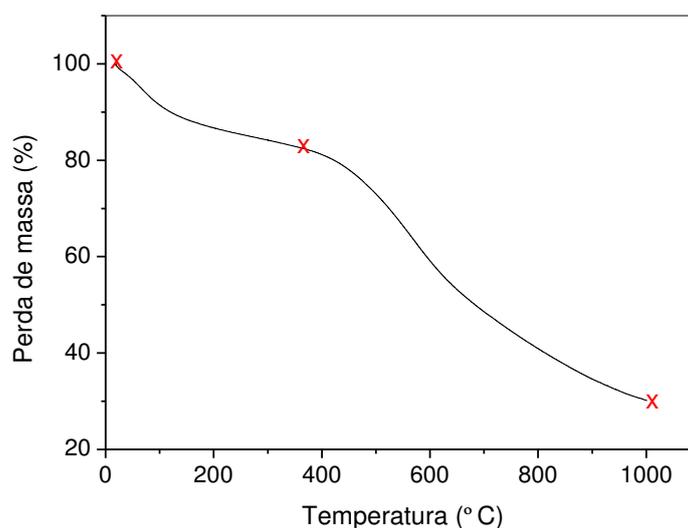


Figura 8 - Análise térmica da amostra pirolisada resultante da síntese da alumina pelo método Pechini na relação 4:1.

Difração de raios X

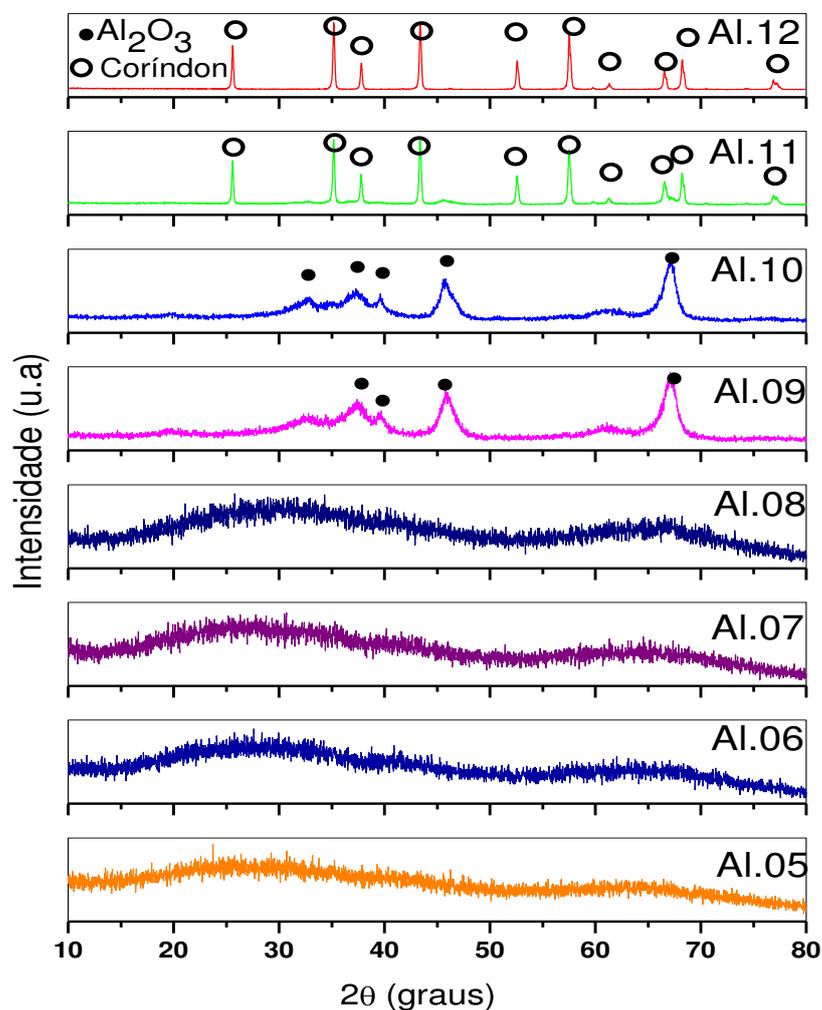


Figura 9 - Difratogramas obtidos a partir de difração de raios X das aluminas preparadas pelo método Pechini na proporção 4:1 de ácido cítrico:cátion.

Tabela 3. Características estruturais obtidas a partir dos dados de difração de raios X das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 4:1.

| Amostra | Fase presente | Ficha padrão | Tamanho de cristalito (nm) | Cristalinidade (%) | Microdeformação média (%) |
|---------|---------------|--------------|----------------------------|--------------------|---------------------------|
| Al.05 | * | * | * | * | * |
| Al.06 | * | * | * | * | * |
| Al.07 | * | * | * | * | * |
| Al.08 | * | * | * | * | * |
| Al.09 | Alumina | 10-0425 | 06,69 | 24,78 | 0,00980 |
| Al.10 | Alumina | 10-0425 | 07,34 | 26,91 | 0,00894 |
| Al.11 | α-alumina | 89-7717 | 43,75 | 78,28 | 0,00224 |
| Al.12 | α-alumina | 89-7716 | 49,52 | 90,95 | 0,00198 |

*Não foi possível calcular.

Distribuição granulométrica

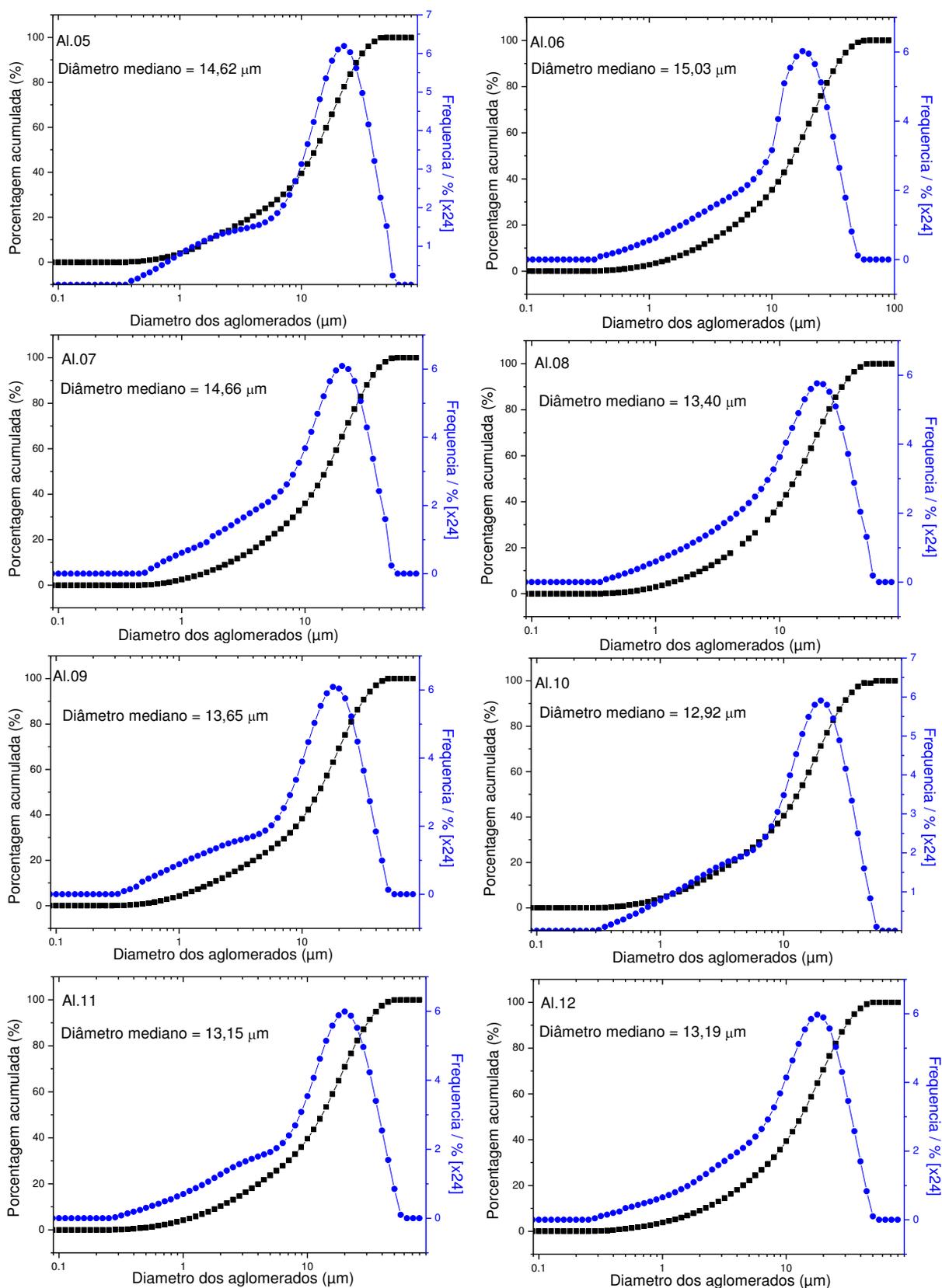
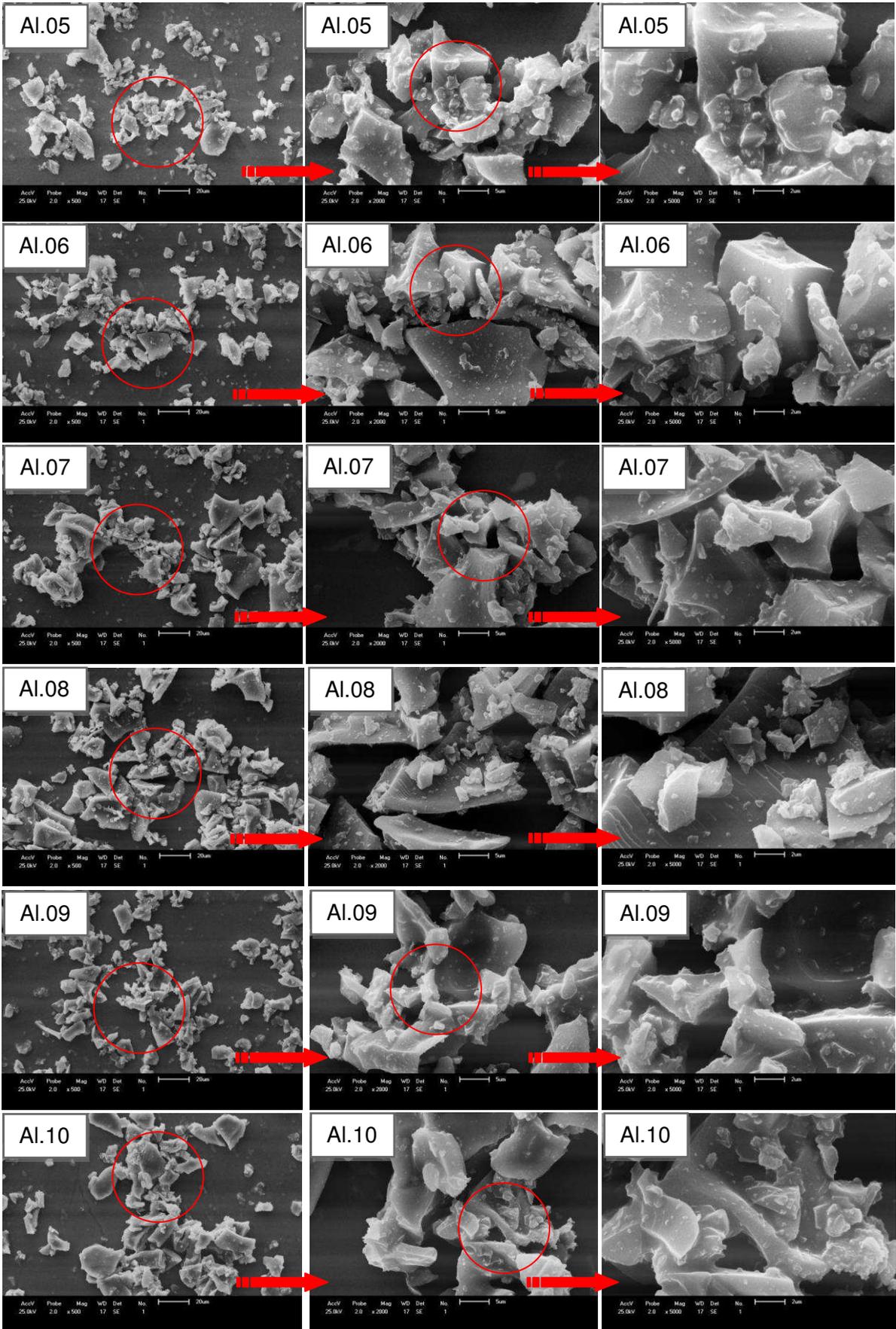


Figura 10 - Distribuição granulométrica das aluminas sintetizadas pelo método Pechini na relação 4:1, calcinadas em diferentes temperaturas.

Microscopia Eletrônica de Varredura



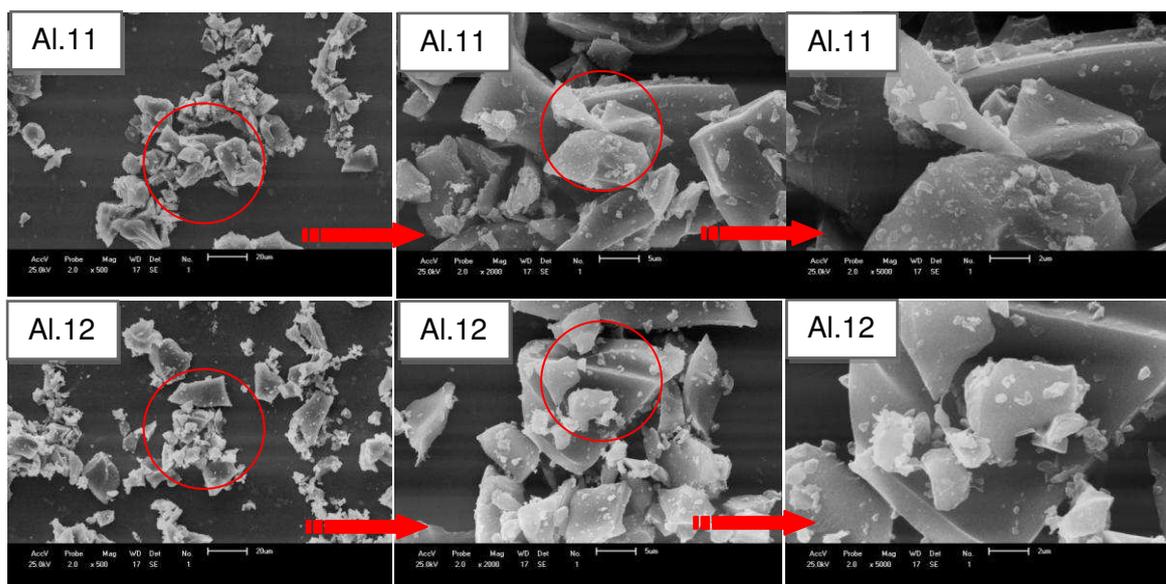


Figura 11 - Micrografias das aluminas sintetizadas na proporção 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico calcinadas em diferentes temperaturas.



Figura 12 – Imagens das membranas confeccionadas na geometria de discos planos e na geometria de tubos.

ANEXO A

Equação de HSIEH

A equação de HSIEH é dada por:

$$L = \sqrt{c_g \cdot t / \mu}$$

Onde,

L = espessura;

c_g = constante (depende das propriedades do suporte);

t = tempo;

μ = viscosidade da dispersão

ANEXO B

Modelos das isotermas e histereses

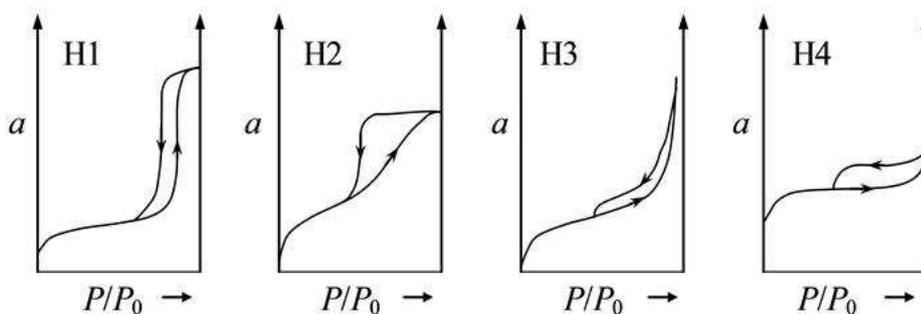


Figura 13 - Tipos mais frequentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.

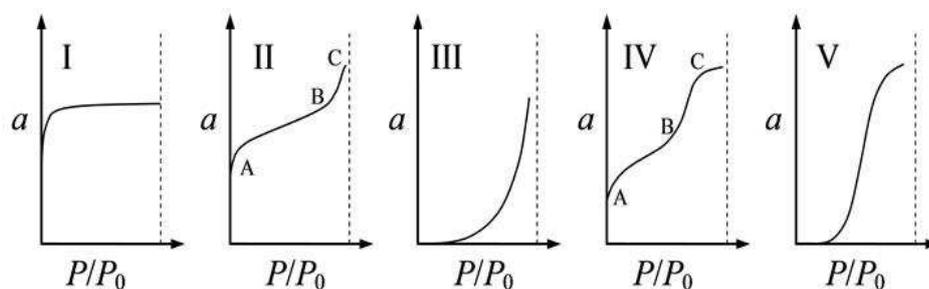


Figura 14 - Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT

ANEXO C

Tabela 4- Ficha técnica de uma alumina comercial - ALCOA

| Características | Típico |
|---|--------|
| Análise Química (%) | |
| Al ₂ O ₃ | 98,8 |
| SiO ₂ | 0,018 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,021 |
| Na ₂ O | 0,51 |
| Umidade (300°C) | 0,28 |
| Perda ao Fogo (300 – 1000°C) | 0,41 |
| Análise Física | |
| Densidade Solta (g/cm ³) | 1,0 |
| Densidade Compactada (g/cm ³) | 1,2 |
| Área Superficial (m ² /g) | 72 |
| Granulometria | |
| +#40 (mg/Kg) | 0,0 |
| +#60 (mg/Kg) | 0,9 |
| +#100 (%) | 2 |
| +#200 (%) | 68 |
| +#325 (%) | 96 |
| D10 Coulter (µm) | 56 |
| D50 Coulter (µm) | 97 |
| D90 (µm) | 144 |

Fonte: https://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/alumina_calcinada/A-1.pdf