



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE – PARAÍBA**

TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de
Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração**

FERNANDO ALMEIDA DA SILVA

**Campina Grande – PB
Novembro / 2009**

**Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de
Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração**

Fernando Almeida da Silva

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientadores: Prof. Kepler Borges França (Ph.D) e

Prof. Helio de Lucena Lira (Ph.D)

Campina Grande – PB

Novembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586d

2009 Silva, Fernando Almeida da

Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas regionais para processo de microfiltração / Fernando Almeida da Silva. — Campina Grande, 2009.

146 f. : il.

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

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Kepler Borges França e Prof. Dr. Helio de Lucena Lira.

1. Membranas Cerâmicas. 2. Matérias-Primas. 3. Microfiltração. I. Título.

CDU – 666.3-187

**Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas tubulares a Partir de
Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração**

Fernando Almeida da Silva

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos, Campina Grande, 2009.

TESE DE DOUTORADO AVALIADA EM: ____/____/____

Prof. Kepler Borges França (Ph.D)

Prof. Hélio de Lucena Lira (Ph.D)

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves Melo
(Examinador Interno)

Profa. Dra. Lizabetha Fernanda Araujo Campos
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador Externo)

Dra. Tânia Lúcia Leal
(Examinadora Externa)

DEDICATÓRIA

A Deus por ter me ajudado a enfrentar dias chuvosos, fazendo com que eu conseguisse passar pela chuva mantendo meu ponto de vista e perseverança.

A minha esposa Sandra que, sem sua ajuda, este sonho não teria sido possível.

A minha filha Thaís, objetivo maior de todas as minhas atividades científicas.

Aos Professores Hélio Lira e Kepler França por acreditarem em mim e pelo permanente exemplo de trabalho, competência e profissionalismo recebidos.

A todos, dedico este trabalho como uma pequena parcela da minha mais profunda gratidão e reconhecimento.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Francisco e Helenira a quem devo o mais precioso legado: os valores de um homem de bem.

A todos os profissionais envolvidos no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) pela convivência harmoniosa em equipe durante o período de todos os trabalhos científicos desenvolvidos.

Minha profunda gratidão a professora Liziane Navarro pelas críticas, sugestões e orientações valiosas dadas para o desenvolvimento deste trabalho.

A Dra. Tânia Lucia, sempre aceitando o convite para participar da banca, desde à Qualificação até a Tese final. Suas análises críticas, sugestões e orientações foram muito valiosas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Tomás Jeferson pelas sugestões, orientações e críticas dadas, também valiosas, que nos ajudou em muito ao desenvolvimento desta Tese.

Ao professor Flavio Honorato por tão bem coordenar este Doutorado.

Aos professores Jackson e Tibério dos Departamentos de Engenharia Mecânica e de Materiais da UFPB, em João Pessoa, pelos ensaios de MEV.

Ao professor Avelino do Laboratório de Análises Mineraias, pelas análises químicas efetuadas nas massas cerâmicas antes da sinterização.

Ao colega Jorge Pereira pelo apoio técnico mecânico e de montagem do sistema de fluxo no LABDES.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG pelo apoio recebido.

Ao Prof. Dr. Romualdo Menezes e Profa. Dra. Lizandra Campos por aceitarem o convite para participar da banca como examinadores externos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – OBJETIVOS	03
2.1 – Objetivo Geral	03
2.2 – Objetivos Específicos.....	03
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 – Histórico	05
3.2 – Aspectos Gerais Sobre Membranas	07
3.2.1 – Morfologia de Membranas	14
3.2.2 – Propriedades de Transporte	15
3.2.3 – Mercado Mundial de Membranas.....	16
3.2.4 – Tipos de Materiais Empregados na Produção de membranas	19
3.3 – Membranas Cerâmicas	22
3.3.1 – Introdução	22
3.3.2 – Características das Membranas Cerâmicas	24
3.3.3 – Matérias-Primas para Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas	28
3.3.3.1 – Argila.....	29
3.3.3.2 – Óxido de Alumínio.....	30
3.3.3.3 – Outros Materiais.....	32

3.3.4 – Técnicas para o Preparo de Membranas Cerâmicas	32
3.3.4.1 – Processo Sol-Gel	33
3.3.4.2 – Oxidação Anódica.....	33
3.3.4.3 – Sinterização	34
3.3.5 – Caracterização de Membranas Cerâmicas	44
3.3.5.1 – Caracterização de Membranas Cerâmicas Porosas	45
3.3.6 – Desvantagens das Membranas Cerâmicas	49
3.3.7 – Aplicações das Membranas Cerâmicas	49
3.3.7.1 – Tratamento de Resíduos.....	50
3.3.7.2 – Reciclagem	52
3.3.7.3 – Processos de Produção.....	53
3.3.7.4 – Biotecnologia	56
3.3.8 – Revisão Específica Sobre Membranas Cerâmicas	56
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1 – Materiais	61
4.2 – Metodologia	62
4.2.1 – Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização	62
4.2.1.1 – Caracterização Física	62
4.2.1.2 – Caracterização Mineralógica.....	63
4.2.2 – Preparação das Membranas Cerâmicas.....	65
4.2.3 – Caracterização Física e Mineralógica das Membranas Cerâmicas	68
4.2.4 – Aplicação das Membranas Cerâmicas Desenvolvidas	75
4.2.4.1 – Análises da Água do Açude Epitácio Pessoa	75
4.2.4.2 – Medidas de Fluxo das Membranas utilizando a Água do Açude Epitácio Pessoa	77
4.2.5 – Fluxo Relativo das Membranas Cerâmicas.....	77
4.2.6 – Variação da Turbidez e Taxa de Rejeição das Membranas Cerâmicas.....	78
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.1 – Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Queima	79

5.1.1 – Caracterização Física	79
5.1.2 – Caracterização Mineralógica.....	81
5.2 – Caracterização da Massa Cerâmica Após a Queima	86
5.2.1 – Caracterização Mineralógica.....	86
5.3 – Caracterização Física das Membranas Cerâmicas.....	89
5.4 – Caracterização Morfológica das Membranas Cerâmicas.....	92
5.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	92
5.4.2 – Porosimetria Pelo Método de Intrusão de Mercúrio	97
5.4.3 – Medidas de Fluxo das Membranas Cerâmicas Utilizando Água Dessalinizada	102
5.5 – Aplicação das Membranas Cerâmicas.....	111
5.5.1 – Análises da Água do Açude Epitácio Pessoa	111
5.5.2 – Medidas de Fluxo das Membranas Cerâmicas Utilizando a Água do Açude Epitácio Pessoa	113
5.5.3 – Fluxo Relativo das Membranas Cerâmicas (J/J_0)	119
5.5.4 – Variação da Turbidez para Membranas Cerâmicas Estudadas	124
5.5.5 – Taxa de Rejeição das Membranas Cerâmicas	126
6 – CONCLUSÕES.....	127
7 – REFERÊNCIAS	129
8 – ANEXOS.....	140

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AESA – Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba
ddp – Diferença de Potencial
DNOCS – Departamento Nacional de Obras Contra Secas
ICDD - *International Centre for Diffraction Data*
LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização
LAM – Laboratório de Análises Minerais
LSR – Laboratório de Solidificação Rápida
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PF – Perda ao Fogo
RI – Resíduos Insolúveis
TG – Análise Termogravimétrica
TM – Temperatura Máxima
UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UFPB – Universidade Federal da Paraíba
UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos
UTI – Unidade de Terapia Intensiva
UTN – Unidade de Turbidez Nefelométrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Processo de separação utilizando membrana.....	08
Figura 3.2.	Diagrama esquemático das operações de filtração frontal e de escoamento tangencial.....	12
Figura 3.3.	Morfologia de membranas sintéticas.....	14
Figura 3.4.	Força motriz e transporte em membranas densas e porosas.....	16
Figura 3.5.	Valores desde o ano de 2002 com projeções até 2013.....	18
Figura 3.6.	Valores do mercado global para microfiltração de 1990, com projeção até 2010.....	19
Figura 3.7.	Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples.....	36
Figura 3.8.	Mecanismo de formação do pescoço através do transporte de átomos.....	39
Figura 3.9.	Mudanças microestruturais durante o processo de sinterização.....	40
Figura 3.10.	Esquema da diminuição dos poros via reprecipitação através do contorno das partículas.....	42
Figura 3.11.	Diferença entre densificação e preenchimento de poros versus formação de poros pela migração de líquido.....	43
Figura 3.12.	Principais características de membranas produzidas pelo processo de sinterização.....	44
Figura 4.1.	Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas.....	68
Figura 4.2.	Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas.....	69
Figura 4.3.	Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo com escoamento tangencial.....	73
Figura 4.4.	Principais dimensões da membrana cerâmica.....	74
Figura 5.1.	Distribuição granulométrica da massa cerâmica, composição 1, antes da sinterização.....	79
Figura 5.2.	Distribuição granulométrica da massa cerâmica, composição 2, antes da sinterização.....	80

Figura 5.3.	Curva TG da composição 1 antes da sinterização	82
Figura 5.4.	Curva TG da composição 2 antes da sinterização	82
Figura 5.5.	Difração de raios X da massa cerâmica, composição 1, antes da sinterização.....	85
Figura 5.6.	Difração de raios X da massa cerâmica, composição 2, antes da sinterização.....	85
Figura 5.7.	Difração de raios X da massa cerâmica, composição 1, sinterizada a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C	87
Figura 5.8.	Difração de raios X da massa cerâmica, composição 2, sinterizada a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C	88
Figura 5.9.	Imagem das membranas cerâmicas em função das composições e das temperaturas de sinterização	89
Figura 5.10.	Dimensões (em mm) da membrana cerâmica após o processo de queima	91
Figura 5.11.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1150°C	93
Figura 5.12.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1200°C	93
Figura 5.13.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1250°C	94
Figura 5.14.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1300°C	94
Figura 5.15.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1150°C	95
Figura 5.16.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1200°C	96
Figura 5.17.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1250°C	96
Figura 5.18.	Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1300°C	97
Figura 5.19.	Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado nas membranas, composição 1 ..	98

Figura 5.20. Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado nas membranas, composição 2 ..	98
Figura 5.21. Relação entre temperatura de sinterização e diâmetro dos poros nas membranas cerâmicas das composições 1 e 2	100
Figura 5.22. Relação entre temperatura de sinterização e porosidade nas membranas cerâmicas das composições 1 e 2	100
Figura 5.23. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 °C.....	102
Figura 5.24. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1200 °C.....	103
Figura 5.25. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C.....	103
Figura 5.26. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1300 °C.....	104
Figura 5.27. Valores comparativos da média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1	106
Figura 5.28. Valores comparativos da média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2	107
Figura 5.29. Relação entre fluxo permeado, diâmetro médio dos poros e temperatura de sinterização na composição 1	108
Figura 5.30. Relação entre fluxo permeado, diâmetro médio dos poros e temperatura de sinterização na composição 2	109
Figura 5.31. Relação entre fluxo permeado, porosidade e temperatura de sinterização na composição 1	110
Figura 5.32. Relação entre fluxo permeado, porosidade e temperatura de sinterização na composição 2.....	110
Figura 5.33. Distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do açude Epitácio Pessoa	112
Figura 5.34. Variação dos fluxos de água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 °C	113
Figura 5.35. Variação dos fluxos de água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1200 °C	114

Figura 5.36. Variação dos fluxos de água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C	114
Figura 5.37. Variação dos fluxos de água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1300 °C	115
Figura 5.38. Valores comparativos dos fluxos de água do açude Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas feitas a partir da composição 1	116
Figura 5.39. Valores comparativos dos fluxos de água do açude Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas feitas a partir da composição 2.....	117
Figura 5.40. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 °C.....	119
Figura 5.41. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1200 °C.....	120
Figura 5.42. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C.....	120
Figura 5.43. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1300 °C.....	121
Figura 5.44. Valores comparativos dos fluxos relativos, composição 1	121
Figura 5.45. Valores comparativos dos fluxos relativos, composição 2	122
Figura 5.46. Turbidez da água do açude Epitácio Pessoa antes e após permeação pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300°C.....	124
Figura 5.47. Turbidez da água do açude Epitácio Pessoa antes e após permeação pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300°C.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1.	Dados da distribuição granulométrica das massas cerâmicas antes da queima	80
Tabela 5.2.	Composições químicas das massas cerâmicas antes da queima ...	83
Tabela 5.3.	Dimensões e retração das membranas cerâmicas, composição 1, antes e após sinterização à 1150, 1200, 1250 e 1300 °C....	90
Tabela 5.4.	Dimensões e retração das membranas cerâmicas, composição 2, antes e após sinterização à 1150, 1200, 1250 e 1300 °C....	90
Tabela 5.5.	Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas de cerâmica, composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.....	99
Tabela 5.6.	Valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas utilizando água dessalinizada.....	108
Tabela 5.7.	Dados da distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do açude Epitácio Pessoa.....	111
Tabela 5.8.	Valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas utilizando água do açude Epitácio Pessoa	118
Tabela 5.9.	Valores comparativos entre os fluxos oriundos da água dessalinizada e da água do açude Epitácio Pessoa.....	118
Tabela 5.10.	Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas.....	122
Tabela 5.11.	Valores da taxa de rejeição obtidos pelas membranas das composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C ..	126

RESUMO

Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração

Atualmente os processos de separação por membranas estão em pleno desenvolvimento. As membranas de cerâmica encontram larga aplicação, principalmente em processos cujas temperaturas de trabalho são superiores à 250 °C, como também, na separação de soluções em que o pH seja extremamente ácido, ou até mesmo quando houver presença de solventes orgânicos no sistema. Este trabalho consiste na preparação de membranas tubulares, obtidas a partir de duas composições contendo argila, caulim e óxido de alumínio, conformadas pelo processo de extrusão, utilizando diferentes temperaturas na etapa de sinterização para uso em microfiltração. Foi feita caracterização nas massas cerâmicas antes da sinterização, através dos ensaios de análise granulométrica, análise termogravimétrica, análise química e difração de raios X. As análises químicas mostraram altos teores de SiO₂ e de Al₂O₃ e os ensaios de difração de raios X mostraram a presença de caulinita, quartzo e óxido de alumínio em ambas as composições. Foram feitos ensaios de difração de raios X nas massas após as sinterizações e os resultados mostraram a presença de mulita, óxido de alumínio e quartzo em todas as sinterizações efetuadas. Com relação ao tamanho e a distribuição destes poros nas membranas, os resultados das micrografias e de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram a presença de poros em todas as temperaturas de sinterização, com dimensões na faixa de microfiltração. Os ensaios de fluxo com escoamento tangencial utilizando água dessalinizada mostraram na composição 1 que as membranas sinterizadas a 1300 °C obtiveram maior valor. Quanto a composição 2, o maior fluxo foi obtido pela membrana sinterizada a 1150 °C. Os valores médios dos fluxos utilizando tanto a água dessalinizada quanto a água do açude Epitácio Pessoa, encontrados nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300 °C da composição 1 foram bem maiores que os observados nas membranas da composição 2. Com relação à aplicação das membranas no tratamento da água do açude Epitácio Pessoa, verificou-se que a turbidez da água foi reduzida de 7,1 UTN para valores próximos de zero para todas as membranas estudadas.

Palavras-chave: membranas cerâmicas, matérias-primas, microfiltração.

ABSTRACT

Development of Tubular Ceramic Membranes with Regional Raw Materials to Microfiltration Process

Membrane separation processes has experienced a great development recently. Ceramic membranes are applied in several processes, mainly in application in which temperatures are above 250 °C, as well in separation of solutions with extremely acid pH and even in systems with organic solvents. The aim of this work is to prepare tubular ceramic membranes by extrusion using two different compositions containing ball clays, kaolin and alumina and to fire in different sintering temperatures to be applied in microfiltration process. It was done the characterization of the ceramic compositions before sintering, particles size, thermogravimetrics analysis, chemicals analysis and X-ray diffraction. The chemicals analysis showed great amount of SiO₂ and Al₂O₃ and the X-ray results showed the presence of kaolinite, quartz and alumina in the both compositions. The results from X-ray diffraction of the ceramic body after sintering showed the presence of mullite, alumina and quartz. The SEM images and the results from mercury porosimetry showed the presence of pores in all sintering temperatures and pore size in the range of microfiltration. The results from pure water flux, at steady state, showed that the membranes prepared with composition 1 and sintering at temperature of 1300 °C presented the highest value. To the membranes prepared with composition 2 and sintering temperature of 1150 °C presented the highest value. The pure water flux value of the membranes prepared with composition 1 was bigger than the membranes prepared with composition 2. In relation to the use of these membranes to water treatment from Epitácio Pessoa Dam, the results showed that the water turbidity decrease from 7.1 NTU to values close to zero for the all studied membranes.

Key words: ceramic membranes, raw materials, microfiltration.

1. INTRODUÇÃO

Membrana pode ser definida como sendo uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A tecnologia de membranas transformou-se numa parte importante da tecnologia de separação nas últimas décadas. Os principais motivos no avanço da tecnologia de membranas estão no fato de que trabalham sem a adição de agentes químicos, com uso relativamente baixo de energia, facilidade de processamento e arranjos físicos compactos (LENNTECH, 2008).

As membranas são amplamente empregadas em processos de separação na indústria química, metalúrgica, têxtil e de papel, em aplicações farmacêuticas e de biotecnologias, no tratamento de efluentes industriais e residenciais, na reciclagem e no processamento de alimentos e de bebidas (LENNTECH, 2007).

Atualmente, as tradicionais membranas poliméricas são as mais utilizadas devido à existência de uma grande variedade de materiais poliméricos e da facilidade de processamento. Entretanto, seu uso é limitado a temperaturas inferiores à 250 °C e sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou em solventes orgânicos (SANTOS et al, 1996).

Diversos estudos têm demonstrado que a utilização das membranas cerâmicas apresenta vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à estabilidade química, estabilidade biológica, resistência a altas temperaturas e pressões e vida útil longa (ELYASSI, SAHIMI e TSOTSIS, 2008 & BHAVE, 1991). Em alguns países, as membranas cerâmicas já são usadas na diálise, em oposição às poliméricas por apresentarem mais resistência mecânica e maior durabilidade (AGÊNCIA CT, 2007).

Outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação

(filtros rotativos à vácuo, destilação, centrifugação, etc.), tais como: baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico, facilidade de limpeza, significativo aumento do rendimento do produto, redução de mão-de-obra e de custos de manutenção (GEAFILTRATION, 2009).

O número de aplicações das membranas cerâmicas é imenso e está em franca expansão. Estima-se que, dentre os processos de separação por membranas, as membranas de cerâmica têm crescido cerca de 15% ao ano, apesar dos conhecimentos detalhados sobre aplicações comerciais ainda serem restritos (BCC RESEARCH, 2009).

Entretanto, as membranas cerâmicas apresentam a desvantagem no alto custo de fabricação, devido ao transporte e ao custo das matérias-primas que são importadas e sintéticas do tipo: zircônia, alumina, titânia e sílica. Considerando que a Região Nordeste do Brasil, principalmente os Estados da Paraíba e de Pernambuco, possui grandes reservas de matérias-primas que apresentam composição química adequada à produção de cerâmicas, o que poderá cooperar fortemente na minimização dos custos de produção de membranas cerâmicas.

Visando contribuir com a pesquisa tecnológica nesta área de concentração, pretende-se neste trabalho produzir membranas cerâmicas tubulares, utilizando composições com matérias-primas regionais, sinterizando-as em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em processos de separação por microfiltração. Os minerais utilizados são todos de baixo custo e de processamento viável, o que poderá vir a contribuir para o desenvolvimento da indústria regional.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de membranas de cerâmica tubulares, utilizando composições com matérias-primas regionais, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em microfiltração.

2.2. Objetivos Específicos

- a) formular composições utilizando matérias-primas regionais para preparação de massas cerâmicas.
- b) caracterizar física e mineralogicamente as massas cerâmicas antes e após o processo de queima;
- c) conformar as membranas cerâmicas, em formato tubular, através do processo de extrusão à vácuo;
- d) queimar as membranas cerâmicas utilizando temperaturas na etapa de sinterização variando de 1150, 1200, 1250 e 1300 °C;
- e) verificar a influência da composição e da temperatura de sinterização no tamanho, na forma e na distribuição dos poros através de caracterização microestrutural, com o uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de porosimetria por intrusão de mercúrio;

-
- f) promover ensaio de fluxo utilizando um sistema de escoamento tangencial com água dessalinizada para verificar a quantidade de água permeada pela membrana por unidade de tempo e de área;
 - g) aplicar as membranas cerâmicas produzidas no pré-tratamento de água utilizando amostra do açude Epitácio Pessoa;
 - h) fazer estudo comparativo entre os fluxos permeados da água dessalinizada e do açude Epitácio Pessoa com vistas a verificar a variação da turbidez da água do açude e a taxa de rejeição das diferentes membranas cerâmicas produzidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico

As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação, além do desenvolvimento tecnológico concernente à produção de membranas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século.

O primeiro registro que se tem notícia sobre um estudo relativo a fenômenos com membranas data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Abbé Jean Antoine Nollet. Ele imergiu em água pura um copo cheio de vinho vedado por uma bexiga (membrana) de origem animal. Após certo tempo, ele observou que a água pura penetrava através da bexiga provocando um inchamento e até mesmo, em alguns casos, o rompimento da bexiga, evidenciando assim, as características de permeabilidade de uma membrana (MULDER, 1991).

Mais tarde, em 1823, Dutrochet introduziu o termo osmose para designar o fluxo espontâneo do líquido através de uma membrana permeável (BODDEKER, 1995), enquanto que a constatação de que as espécies permeantes podem apresentar taxas diferenciadas de permeação através de membranas pode ser atribuída aos estudos de Fick em 1855 e Graham em 1866 (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A primeira membrana sintética foi desenvolvida em 1867 por Moritz Traube e foi usada em poucos laboratórios de pesquisa tendo uma

pequena aplicação industrial, já que não era disponível comercialmente, não era seletiva e tinha um custo muito alto (LIRA e PATERSON, 2002).

Em 1877, Fick publicou sua primeira lei de difusão que até hoje é utilizada para descrever fenômenos que ocorrem em membranas. Alguns anos mais tarde, Graham estudou a permeação de gases através de borrachas e efetuou as primeiras medidas experimentais de diálise, utilizando membranas sintéticas. Ainda na segunda metade do século XIX Traube, Pfeffer e Van't Hoff estudaram o fenômeno osmótico (STRATHMANN, 2000).

No início do século XX, membranas de celulose regenerada, entre outras, foram desenvolvidas por Zsigmond, Bachman e Elford. Bechhold e outros utilizaram estas membranas para filtrar soluções contendo partículas coloidais dispersas, numa primeira experiência do que atualmente se conhece por microfiltração. Os processos de diálise e microfiltração alcançaram escala comercial desde 1930. O primeiro hemodializador foi desenvolvido por Kolff em 1944 (OSADA e NAKAGAWA, 1992).

Os processos de separação com membranas começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Nesta época começou, nos Estados Unidos, um plano de pesquisa em dessalinização de águas que resultou em, pelo menos, duas descobertas importantes: Reid e Breton (1959) relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose inversa, podiam apresentar retenção salina elevada. Loeb e Sourirajan (1960) aperfeiçoaram uma técnica para preparo da membrana, mais tarde chamada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que podia aumentar muito o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais.

Durante a década de 70 houve um rápido desenvolvimento na indústria na área de ultrafiltração, onde foram projetadas várias plantas para concentração de proteínas. Nesta mesma época, muitos polímeros foram testados na indústria eletroquímica para separação de gases (HOWELL, SANCHEZ e FIELD, 1993).

Por volta de 1980 os processos de microfiltração, ultrafiltração, separação de gases, osmose inversa e pervaporação se estabilizaram por todo o mundo através de plantas piloto (BAKER et al, 1990).

Nos anos 90 o campo das membranas ficou presente numa variedade de processos e a sua manufatura foi distribuída entre a Europa, EUA e Japão (SORIA, 1995). Na França há desde 1991, uma planta de tratamento de água em grande escala onde se utiliza processos com membrana (mais de 340000 m² de membranas instaladas) produzindo mais de 150000 m³/dia de água potável (CYNA et al, 2002).

Atualmente o volume de pesquisa e desenvolvimento de membranas tem crescido consideravelmente. Muitas idéias novas têm surgido, além de um potencial de novas aplicações estão sendo criadas.

Estão sendo desenvolvidas membranas resistentes a substâncias oxidantes, como o cloro livre ou residual. Num futuro próximo, serão utilizadas mundialmente em larga escala. Para o tratamento de efluentes, membranas mais resistentes e de maior vida útil também estão sendo desenvolvidas. Além das membranas para tratamento de águas com alto teor de matéria orgânica, estão surgindo membranas para tratamento de água do mar, com baixa pressão operacional e alta rejeição de sais (DIAS, 2006).

3.2. Aspectos Gerais Sobre Membranas

De acordo com a definição dada pela *European Membrane Society*, membrana é uma barreira que separa duas fases e/ou atua como um obstáculo ativo ou passivo no transporte de matéria entre as fases. Basicamente, é uma camada fina que pode separar materiais dependendo de suas propriedades físicas e químicas quando uma força motriz, seja um gradiente de potencial químico (gradiente de concentração, pressão ou temperatura) ou elétrico, é aplicado através da membrana (CHEN et al, 2007).

A Figura 3.1 ilustra o processo de separação através de uma membrana. Este processo tem sido aplicado nos mais diferentes setores de atividade, onde são divididos nas seguintes categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise, diálise, pervaporação, permeação de gases e osmose inversa. Dentre estes, os que mais utilizam membranas cerâmicas são microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração.

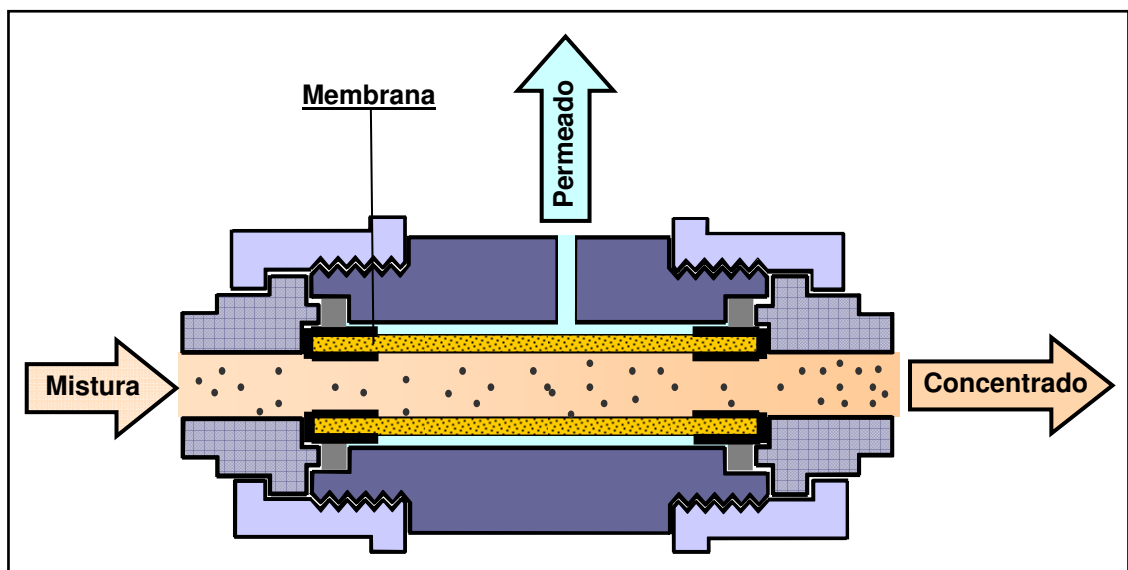


Figura 3.1. Processo de separação utilizando membrana.

Microfiltração

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm . As membranas de microfiltração apresentam porosidade variando de 5 a 70%.

A microfiltração é usada para separar pequenas partículas insolúveis, bactérias e materiais em suspensão de córregos aquosos. Os filtros convencionais consistem tipicamente de uma matriz de fibras e são usados para executar tarefas similares, mas a separação é conseguida por um mecanismo de retenção dentro das fibras e de adsorção na superfície. Não há nenhum tamanho de poro definido nos filtros e os vazios entre as fibras são

maiores do que o tamanho das menores partículas retidas. Assim a retenção na filtração é uma função estatística (LI, 2007).

Por outro lado, as membranas de microfiltração têm um tamanho bem definido de poros e a separação é conseguida com base no efeito de peneiramento. O tamanho dos poros nas membranas é grande o suficiente para permitir o transporte do fluxo através dos poros por convecção.

Popularizado no final dos anos 1990, os sistemas de microfiltração ganharam uma rápida aceitação para tratamento de água potável, devido aos focos de doenças provocados por águas contaminadas nos EUA e Canadá (BCC RESEARCH, 2009).

O processo de microfiltração é essencial na eliminação de microrganismos patogênicos, conforme *Safe Drinking Water Act*. Por este motivo, o tratamento convencional de água potável está sendo completamente substituído por sistemas de membrana. Em todo o mundo, dentre os processos de separação por microfiltração, o tratamento de água potável continua sendo o de maior aceitação (BCC RESEARCH, 2009).

Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as pressões transmembranas empregadas como força motriz para o transporte, são pequenas, não ultrapassando 3 bar (MERIN e DAUFIN, 1989).

Em muitas aplicações, os custos de membranas de microfiltração caíram mais de 80% desde a década de 1990, como resultado do aumento da concorrência, melhor sistema de concepção e custos de fabricação mais baixos. Os custos operacionais da microfiltração também diminuíram devido às melhorias nos materiais e módulos, tais como, a resistência ao cloro, maior superfície, maior permeabilidade e aumento na vida útil das membranas. Como resultado, muitas aplicações típicas têm emergido para a tecnologia de microfiltração (BCC RESEARCH, 2009).

Além das aplicações no tratamento de efluentes e reuso de água (tratamento de águas oleosas, tratamento de efluentes tratados biologicamente, tratamento de efluentes de indústria de pigmentos inorgânicos, purificação de água de processo na indústria de papel), a microfiltração

apresenta ainda um enorme potencial de aplicação em diversos outros setores da economia. Alguns exemplos são apresentados a seguir:

- indústria de bebidas (clarificação de vinhos e cervejas);
- indústria de sucos (clarificação do suco de maçã e processamento do suco de laranja);
- biotecnologia e farmácia (purificação bacteriológica de meios de cultura, purificação bacteriológica de fluidos injetáveis);
- purificação de ar (centros cirúrgicos e UTIs, ar condicionado, purificação de ar de processo em biotecnologia);
- purificação de água (na indústria de refrigerantes, para o preparo dos refrigerantes e no ato de envase);
- pré-tratamento para processos de nanofiltração e osmose inversa (PAM, 2007).

Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de separação realizado através de membrana semipermeável, utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas com peso molecular acima de 5000 Daltons. As membranas de ultrafiltração apresentam poros na faixa entre 0,001 e 1,0 μm , sendo, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Além disso, apresentam porosidade na faixa de 0,1 a 10%. (COT et al, 1988).

Na ultrafiltração a força motriz também é o gradiente de pressão através da membrana, conseqüentemente o fluxo permeado também é convectivo.

Os poros das membranas de ultrafiltração são menores que os da microfiltração, por isto é necessária uma maior força motriz para se obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Por este motivo, as diferenças de pressão transmembrana variam na faixa de 2 a 10 bar.

A ultrafiltração é largamente utilizada na indústria de alimentos, bebidas e laticínios, assim como, em aplicações na biotecnologia e na área

médica, na reciclagem e em tratamento de efluentes. Alguns exemplos são apresentados a seguir:

- produção de água potável;
- concentração de gelatina;
- concentração e purificação de proteínas e enzimas;
- concentração de proteínas solúveis do soro de leite;
- concentração de sólidos do leite para a produção de coalhada sem gordura;
- recuperação de proteínas do soro de queijo;
- produção de queijo por concentração do leite;
- esterilização a frio;
- remoção de substâncias pirogênicas;
- recuperação de tintas coloidais utilizadas na pintura de veículos;
- reciclagem de água na indústria de celulose e papel;
- recuperação de corantes e pigmentos;
- recuperação da goma na indústria têxtil;
- recuperação de óleos;
- tratamento de emulsão óleo / água;
- tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose.

A ultrafiltração tem a vantagem de substituir a filtração e clarificação anteriores ao processo de osmose inversa (de filtro de areia, cartucho e carvão ativado) e ainda boa parte dos produtos químicos, como biocidas, alguns antiincrustantes e coagulantes. Possui ainda uma taxa de remoção de sólidos suspensos, cor e contaminação biológica muito maior se comparada à filtração convencional. E isso sem o inconveniente de ser formador de colônias de bactérias como o carvão ativado (DESMINERALIZAÇÃO, 2009).

Nos processos de separação por ultrafiltração e microfiltração existem dois tipos de operações possíveis, são elas: filtração frontal e filtração em escoamento tangencial, conforme ilustrado na Figura 3.2.

A filtração frontal é apropriada somente nos casos cujas concentrações dos sólidos em suspensão sejam muito baixas. Já as operações com escoamento tangencial podem ser usadas em concentrações mais elevadas, pois as partículas que ficam depositadas na superfície da membrana durante o processo vão sendo varridas pelo próprio fluxo que passa paralelamente a superfície (LI, 2007).

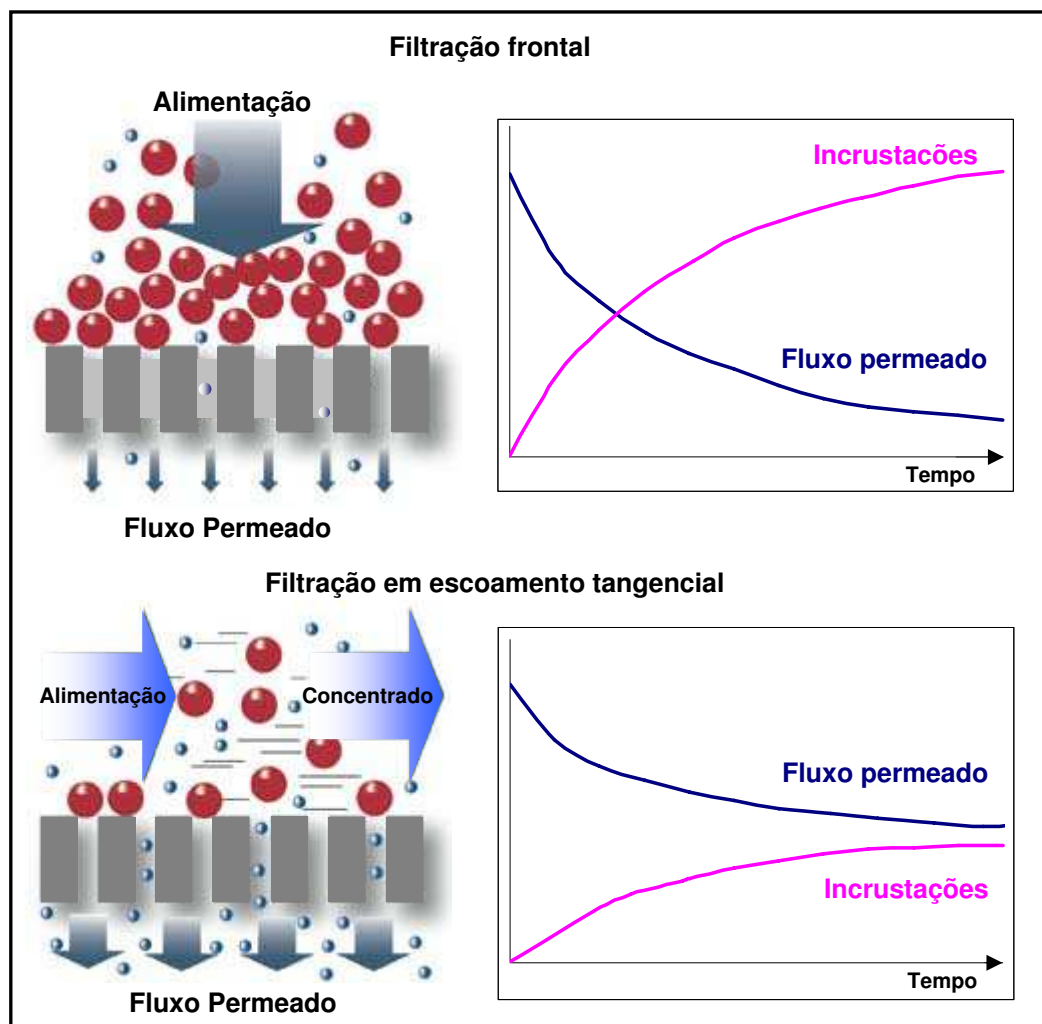


Figura 3.2. Esquema das operações de filtração frontal e de escoamento tangencial. (Fonte: adaptado de Spectrum, 2009).

Nanofiltração

A nanofiltração é nome de utilização recente, e define um processo com membranas capaz de efetuar separações de moléculas de peso

molecular médio entre 500 e 5000 Daltons, situando-se, portanto, entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Em comparação com as membranas de osmose inversa, as de nanofiltração são mais abertas e, portanto, com baixa rejeição ao sal. Consequentemente, a diferença da pressão osmótica entre as soluções de cada lado da membrana não é tão grande, isto resulta em uma pressão de operação menor, mas com fluxo permeado elevado. Devido a estes fatores a nanofiltração vem sendo utilizada num número crescente de aplicações (MULDER, 1991). Outra vantagem da nanofiltração é a possibilidade de controlar a separação de ácidos orgânicos através da seleção do material da membrana, como também, controlar as condições de operação (CATARINO, 2007).

Na nanofiltração os poros variam entre 0,1 e 1,0 nm. Embora geralmente muito similar a osmose inversa em termos químicos da membrana, a nanofiltração permite a difusão de certas soluções iônicas, tais como: sódio e cloretos, predominantemente íons monovalentes, bem como água. Espécies iônicas maiores, incluindo íons bivalentes e multivalentes, e moléculas mais complexas são amplamente retidas (GEAFILTRATION, 2008).

Pesquisas têm sido realizadas para confecção de membranas cerâmicas para nanofiltração. Os materiais utilizados no preparo destas membranas são: óxido de titânio, óxido de zircônio, sílica-zircônia, hafnio e δ -alumina (GESTEL et al, 2003). A maioria destas membranas de nanofiltração é preparada usando o processo sol-gel, onde um suporte cerâmico poroso é revestido com uma camada de um óxido de metal que determina o tamanho final do poro. Isto fornece uma grande vantagem em controlar o diâmetro do poro com a escolha apropriada de soluções coloidais no estágio final do revestimento (LI, 2007). Estas membranas apresentam porosidade na faixa de 0,1 a 10%. (BURGGRAAF e COT, 1996).

A nanofiltração é também um processo movido pela diferença de pressão, que pode variar entre 5 e 25 bar. Algumas aplicações típicas da nanofiltração são:

- dessalinização de alimentos lácteos e produtos da indústria de bebidas;
- dessalinização parcial do soro de leite;
- dessalinização de soluções contendo corantes;
- redução ou alteração de cor em produtos alimentícios
- concentração de alimentos lácteos e produtos da indústria de bebidas;
- concentração de produtos de fermentação;
- purificação de enzimas.

3.2.1. Morfologia de Membranas

Em função das aplicações a que se destinam as membranas podem ser classificadas em duas categorias: isotrópicas e anisotrópicas. As membranas isotrópicas podem ser porosas e densas, enquanto que as anisotrópicas são divididas em porosas e densas integrais ou compostas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). A Figura 3.3 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais.

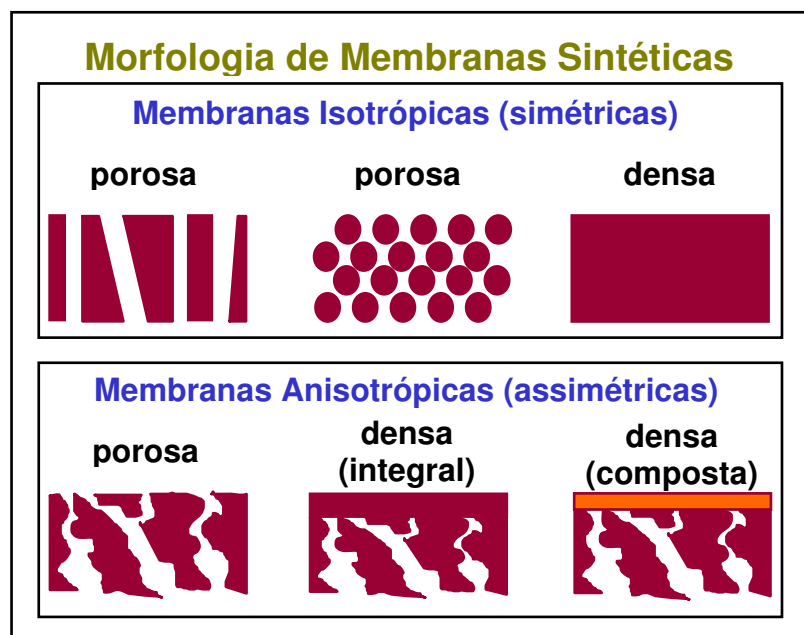


Figura 3.3. Morfologia de membranas sintéticas. (Fonte: adaptado de Pereira, 2007).

Membranas isotrópicas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Já as membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Se materiais diferentes forem empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta.

3.2.2. Propriedades de Transporte

Além dos parâmetros de natureza morfológica, outro ponto importante no estudo de membranas é relativo às propriedades de transporte.

Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz aplicada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo mecanismo convectivo ou difusivo. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva. Os principais processos de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial (MULDER, 1991).

Em processos que utilizam membranas porosas, a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração). Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana (BHAVE, 1991)

No caso da ultrafiltração e microfiltração, para as quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo e pode ser descrito pela equação de Hagen-Poiseuille (Equação 3.2, item 3.3.5.1 - pág. 47), considerando-se para isto, que

os poros das membranas sejam cilíndricos. Nestes casos as espécies se difundem pelos poros da membrana.

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme, como é o caso da osmose inversa e pervaporação. O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros na interface com a solução a ser processada (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). A Figura 3.4 mostra os princípios em que se baseiam a capacidade seletiva das membranas através dos transportes do tipo convectivo e difusivo.

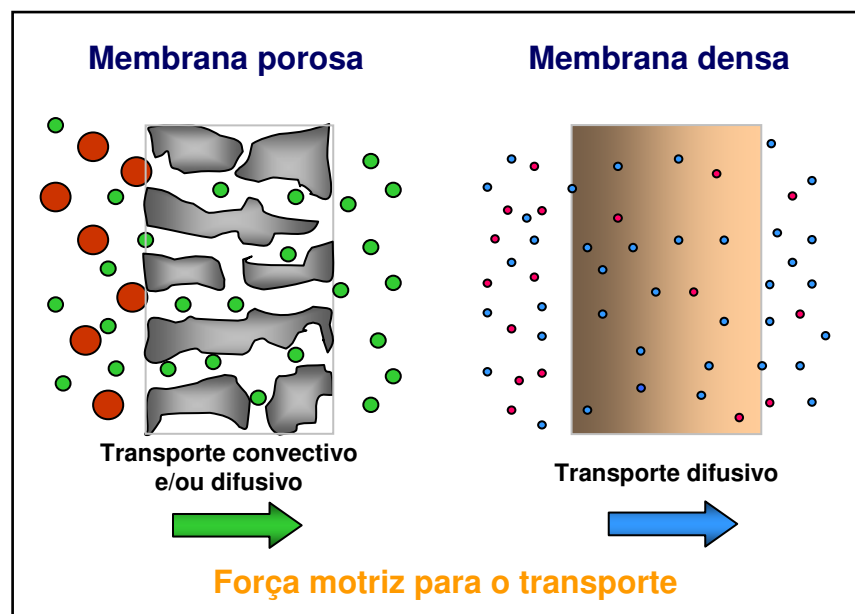


Figura 3.4. Força motriz e transporte em membranas densas e porosas (Fonte: adaptado de Habert, 2007).

3.2.3. Mercado Mundial de Membranas

As membranas sintéticas e comerciais, em sua maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas das mais variadas. As membranas de materiais inorgânicos estão

começando a disputar o mercado com as membranas poliméricas, porém tem um custo muito mais elevado (COT, 1991).

Membranas inorgânicas somente são utilizadas em processos em que não é possível a utilização de membranas poliméricas, ou seja, em processos onde são exigidas altas temperaturas e pressões, boa resistência mecânica, inércia química e estabilidade biológica.

A movimentação do setor de membranas é nítida e vem sendo impulsionada, com destaque, pelas membranas de osmose inversa, assim como, pelas membranas de micro e ultrafiltração. Há estimativas de que o consumo mundial de membranas esteja crescendo em média 15% ao ano, nesses últimos quinze anos, obrigando os principais produtores a aumentar com frequência suas capacidades produtivas (FURTADO, 2006).

O mercado dos Estados Unidos da América para os módulos de membrana usados em separação de líquidos e de gases foi estimado em \$2,3 bilhões para o ano de 2008, devendo aumentar para \$3,3 bilhões em 2013, sendo considerada uma taxa de crescimento anual de 7,8 % (BCC RESEARCH, 2008).

Este mercado está dividido em separações convencionais de líquidos e em outras separações. As separações convencionais de líquidos têm a maior fatia do mercado, estimado em \$2,1 bilhões para 2008, devendo alcançar \$3,0 bilhões em 2013, a uma taxa de crescimento de 7,7% ao ano. As outras separações têm a segunda maior parte do mercado, sendo esperados \$235 milhões em 2008 e \$351 milhões em 2013, com uma taxa de crescimento anual de 8,4 % (BCC RESEARCH, 2008). A Figura 3.5 mostra os valores desde o ano de 2002 com projeções até 2013.

Com relação às membranas para microfiltração usadas nos processos de separação envolvendo líquidos, o mercado global foi de \$792 milhões em 2005, aumentando a uma taxa de crescimento anual média de 9,4% durante estes últimos cinco anos, muito mais rápida do que a taxa de crescimento mundial (previsão de 3% a 4%), mas não tão rápida quanto o mercado mundial para alguns outros tipos de membrana, como a osmose inversa que aumenta a uma taxa de 10,3% ao ano (BCC RESEARCH, 2009).

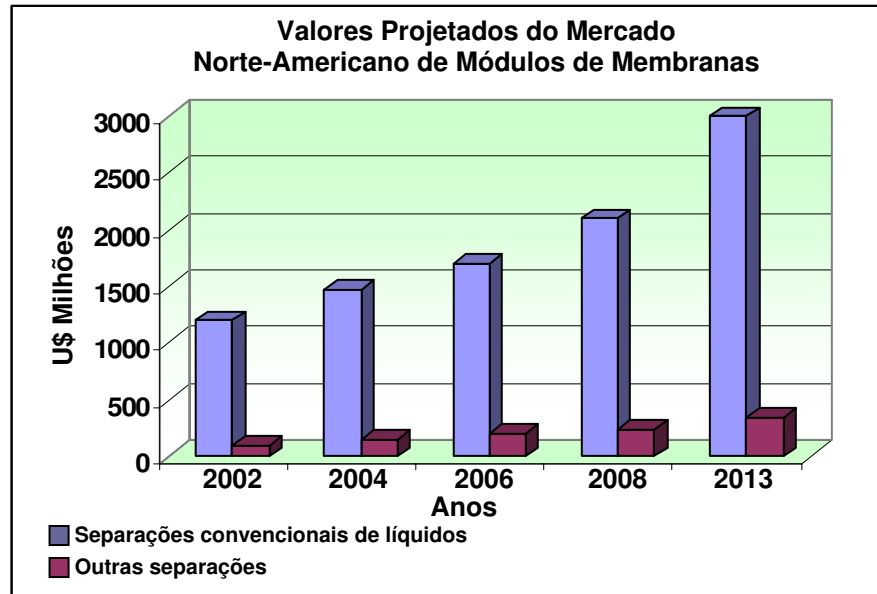


Figura 3.5. Valores desde o ano de 2002 com projeções até 2013. (Fonte: BCC Research, 2008).

Os grandes potenciais de mercado da microfiltração estão no tratamento de efluentes e nas vendas de módulos de membranas para as mais diversas aplicações. O crescimento neste segmento provém do interesse em tratar a água de efluentes para adequá-la ao descarte no meio-ambiente ou ainda, que possa ser reciclada na indústria, permitindo o reuso nos processos de produção. A Figura 3.6 mostra os valores do mercado global de membranas desde o ano de 1990, com projeção para 2010.

A Microfiltração está ganhando parte do mercado para a filtração fria da cerveja e da estabilização microbiana do vinho. A impopularidade crescente do uso de terra de diatomáceas na filtração da cerveja criou um grande interesse na tecnologia de membrana (BCC RESEARCH, 2009).

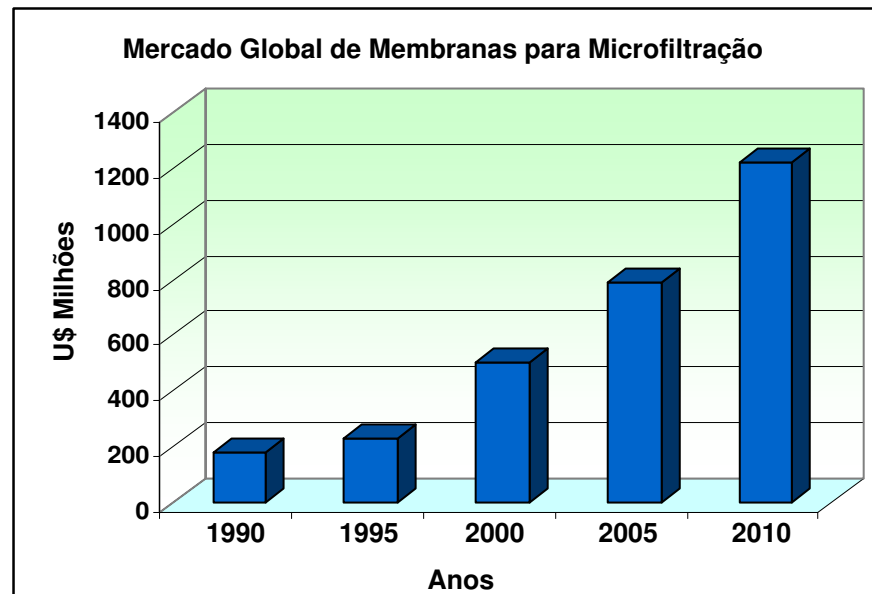


Figura 3.6. Valores do mercado global para microfiltração de 1990, com projeção até 2010. (Fonte: BCC Research, 2009).

3.2.4. Tipos de Materiais Empregados na Produção de Membranas

As membranas podem ser obtidas a partir de dois grandes grupos, quais sejam: materiais orgânicos e materiais inorgânicos. Dentre os materiais orgânicos estão, em sua maioria, os poliméricos e, em relação aos inorgânicos, praticamente quatro tipos de materiais são utilizados no processo de produção de membranas, são eles, materiais metálicos, vidro, carbono (grafite) e cerâmica.

Membranas de Materiais Metálicos

Estas membranas podem ser obtidas por diferentes métodos de preparação, no entanto, o mais utilizado é por sinterização de pós metálicos como tungstênio, molibdênio, paládio, prata, cobre e aço.

As ligações metálicas são responsáveis pelas principais características dos metais, tais como, alta condutividade, plasticidade,

resistência mecânica e algumas propriedades químicas, particularmente as catalíticas, o que permite o uso destes materiais como membranas.

Melhorias significativas na separação de hidrogênio proveniente da gaseificação de carvão podem ser observadas com a utilização de membranas metálicas. Membranas feitas com liga de paládio e prata têm sido utilizadas há décadas para o processo de separação do hidrogênio, mas as ligas são demasiadamente onerosas para serem aplicadas comercialmente (NATIONAL, 2009).

Membranas de Vidro

As membranas de vidro podem ser preparadas pelo processo sol-gel a partir de vários suportes como, por exemplo, alumina, vidro poroso, aço inoxidável, tecidos fibrosos, etc. Ao recobrir o suporte poroso com o gel de sílica, o gel adere ao substrato modificando a porosidade próxima a superfície (MOADDEB e KOROS, 1997). O vidro sinterizado, de espessura reduzida, também pode ser utilizado como suporte.

Existem outros métodos de preparação de membranas de vidro, como por exemplo, o processo por ataque químico, onde o vidro é inicialmente separado em duas fases através de tratamento térmico e, em seguida, é tratado com um ácido que irá dissolver uma das fases. Pequenos poros podem ser obtidos por este método, mas a uniformidade da estrutura é de difícil controle.

Membranas de Carbono (Grafite)

As membranas de carbono vêm demonstrando um bom potencial para aplicações em altas temperaturas (CHEN e YANG, 1994). Estas membranas vêm sendo desenvolvidas desde os anos 80. Koresh e Soffer (1983) prepararam membranas de carbono para permeação de partículas de grandeza molecular. Eles foram os primeiros a mostrar as

propriedades destas membranas através de uma série de trabalhos publicados a partir de 1980.

São membranas relativamente de menor custo e são preparadas basicamente por carbonização de polímeros orgânicos sob condições controladas de altas temperaturas. Espera-se que os materiais carbonizados sejam estáveis em altas temperaturas e resistam a ataques químicos (LI, 2007).

A primeira aplicação conhecida de membranas de carbono foi em reatores de membranas catalíticas, trabalho este publicado por Fischer e Tropsch no primeiro simpósio internacional de membranas catalíticas (LINKOV et al, 1994). As membranas de carbono em forma de fibra oca conferem uma grande área superficial, tendo por isto, grandes perspectivas para desenvolvimentos futuros.

Os materiais das membranas de carbono são muito promissores, pois através de simples modificações nas técnicas de preparação podem ser produzidas membranas com faixa de poros variando de grandezas moleculares até dimensões macroporosas. Apresentam ainda, grande potencial para uso em reatores de membranas catalíticas. Entretanto, as membranas de carbono apresentam algumas limitações, elas não podem ser usadas, por exemplo, em atmosferas oxidantes (BURGGRAAF e COT, 1996).

Membranas de Cerâmica

O preparo de membranas cerâmicas tem recebido muita atenção nos últimos anos, com grande quantidade de trabalhos publicados. Nestes trabalhos mostra-se a eficiência dessas membranas em processos de separação.

Sua importância maior reside no fato de que permitem a fabricação de estruturas microporosas bem variadas com um bom controle de distribuição e de tamanho de poros, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas, porém, excessivamente frágeis. Estas propriedades dos

materiais cerâmicos são devidas à natureza altamente cristalina destes materiais, onde as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente (CALLISTER, 2008).

Tendo em vista que o tema “membranas cerâmicas” é o foco principal deste trabalho, torna-se conveniente a explanação de um tópico exclusivamente sobre tal assunto.

3.3. Membranas Cerâmicas

3.3.1. Introdução

O termo “cerâmica” vem da palavra grega “*keramikos*”, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas por meio de um tratamento térmico a alta temperatura (CALLISTER, 2008).

Geralmente, uma membrana cerâmica pode ser descrita como uma barreira seletiva. Os fatores de permeabilidade e de separação de uma membrana cerâmica são os dois indicadores de desempenho mais importantes. Para uma membrana cerâmica porosa, são características importantes a espessura, o tamanho dos poros e sua distribuição, além da porosidade. Suas aplicações e os mecanismos de separação dependem do tamanho do poro. No entanto, com relação a uma membrana cerâmica densa, o princípio de permeação e de separação são mais complexos.

As membranas cerâmicas foram desenvolvidas a partir de 1940 em aplicações nucleares para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do hexafluoreto de urânio (UF₆). Nestes casos eram utilizadas membranas de alumina e de zircônia (GILLOT, 1991 & HSIEH, 1996).

Somente em 1978 as membranas cerâmicas apareceram em aplicações comerciais (HOWELL, SANCHEZ e FIELD, 1993).

As membranas cerâmicas também podem ser constituídas de uma ou várias camadas de um ou mais diferentes materiais exclusivamente cerâmicos. As de várias camadas geralmente têm uma sustentação macroporosa, uma ou duas camadas intermediárias e uma camada superior microporosa ou densa. A camada inferior fornece o suporte mecânico, enquanto que as camadas intermediárias fazem uma ponte entre o apoio e a camada superficial que é onde ocorre efetivamente a separação (LI, 2007).

Estas membranas cerâmicas com várias camadas somente podem ser conseguidas através de múltiplas etapas de processamento. Cada etapa envolvendo altas temperaturas de sinterização, fazendo com que a fabricação destas membranas se torne extremamente onerosas. Obviamente, o que se deseja é combinar as etapas múltiplas em uma única, diminuindo o tempo e os custos de produção, com conseqüente queda de preço das membranas (LI, TAN e LIU, 2006).

A maioria das membranas cerâmicas comerciais é confeccionada em forma de disco, de placa ou em configuração tubular. As membranas em forma de discos ou placas, normalmente são montadas como um módulo plano, enquanto que as membranas tubulares são montadas a partir de módulos tubulares. Elementos tubulares com vários canais feitos com alumina têm sido desenvolvidos a fim de aumentar a área superficial por unidade de volume, permitindo assim elementos de membranas mais compactos com grandes áreas de separação por unidade de volume (LI, 2007).

Os elementos de membranas cerâmicas podem ser combinados dentro de módulos. A área superficial em relação ao volume fica por volta de 30-250 m²/m³ para os tubos, 130-400 m²/m³ para multicanais únicos e até 800 m²/m³ para uma série de elementos multicanais combinados em forma de favo de mel (HSIEH, 1996).

3.3.2. Características das Membranas Cerâmicas

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de membranas cerâmicas tem passado por grandes avanços, principalmente em aplicações onde as membranas poliméricas sofrem mudanças em sua estrutura durante o processo de separação.

Existem muitas possibilidades do uso de membranas cerâmicas. Estão sendo utilizadas desde a filtragem de líquidos até a permeação de gases (BURGGRAAF e COT, 1996). Estudos estão sendo realizados sobre transporte e separação de gases como o hidrogênio e hélio através do uso de membranas cerâmicas (SALIM, BORGES e ALVES, 2003).

O consumo deste tipo de membrana vem crescendo consideravelmente ao longo dos anos. Este crescimento de mercado se dá em virtude de uma série de vantagens que estas membranas vêm apresentando, tanto em relação aos processos clássicos de separação, como destilação, centrifugação, entre outros, quanto em relação às membranas poliméricas. As membranas cerâmicas estão se tornando mais competitivas por apresentarem as seguintes características:

- estabilidade térmica;
- inércia química;
- estabilidade biológica;
- resistência mecânica;
- facilidade de limpeza;
- vida útil longa;
- economia de energia;
- seletividade;
- separação de substâncias termolábeis;
- simplicidade de operação;
- ocupação de pouco espaço físico.

Estabilidade Térmica

O emprego de membranas poliméricas é limitado à temperaturas inferiores à 250 °C (SANTOS et al, 2005), enquanto que as membranas inorgânicas, principalmente as de cerâmica, podem ser utilizadas em temperaturas bem mais elevadas.

Processos de separação submetidos a altas temperaturas são utilizados para separação de gases, especialmente em combinação com reações químicas, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes formados (BHAVE, 1991).

A combinação de elevadas temperaturas e de reações químicas durante o processo de separação terá importante aplicação no futuro, principalmente em recuperação de proteínas, eliminação de traços orgânicos, tratamentos de água, entre outros.

Inércia Química

Embora haja resistência nos materiais poliméricos, a estabilidade química dos materiais cerâmicos é superior. As membranas cerâmicas podem ser aplicadas em variados pH, bem como, para vários solventes orgânicos. Por isto, no campo da microfiltração e da ultrafiltração pode-se esperar um aumento com relação ao número de aplicações, especialmente em condições não aquosas.

As tradicionais membranas poliméricas sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou na presença de solventes orgânicos (SANTOS et al, 1996).

Estabilidade Biológica

Alguns microorganismos que ficam incrustados nas membranas poliméricas atacam sua superfície degradando-as. Com as membranas cerâmicas esta degradação não acontece, pois são imunes a ataques

biológicos. Além disso, as membranas podem ser lavadas tanto com ácidos fortes como por soluções alcalinas.

Resistência Mecânica

A resistência mecânica não é prioridade essencial na escolha da membrana. Somente em algumas aplicações, onde se envolvem pressões elevadas (em torno de 90 bar), este parâmetro deve ser considerado (MULDER, 1991). Nestes casos, utilizam-se membranas cerâmicas. Porém deve-se ter atenção quanto à montagem e manuseio, já que estas membranas são extremamente frágeis.

Facilidade de Limpeza

As membranas cerâmicas são fáceis de limpar, principalmente em aplicações onde ocorre o fenômeno de “*fouling*” (entupimento) envolvendo microfiltração e ultrafiltração. Estas obstruções nos poros das membranas provocam um decréscimo rápido no fluxo, fazendo-se necessárias limpezas constantes através de processos como retrolavagem, que consiste em direcionar o fluxo no sentido contrário ao do processo normal de funcionamento do sistema. Para as membranas cerâmicas todos os tipos de agentes de limpeza podem ser utilizados (BURGGRAAF e COT, 1996)

Vida Útil Longa

O tempo de vida útil das membranas cerâmicas é maior que os das membranas poliméricas (MULDER, 1991). Porém, a vida útil da membrana cerâmica vai depender de uma manutenção preventiva adequada. Por ser muito frágil, deve-se manuseá-la adequadamente, evitando pancadas e quedas. Durante a montagem de equipamentos envolvendo membranas cerâmicas, devem-se promover os apertos com cuidado, utilizando torquímetros para evitar excessos.

Durante a operação de separação de espécies, uma retrolavagem pode ser utilizada, de modo que se evitem incrustações e, conseqüentemente, perda de rendimento. Deve-se também monitorar as pressões do sistema. Uma pressão excessivamente elevada pode danificar as membranas. Em condições normais de operação as membranas cerâmicas têm uma longa vida útil (SILVA, 2006).

Economia de Energia

Os processos de separação por membranas, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis. Esta é uma das razões pela qual seu desenvolvimento coincide com a crise energética dos anos 70, devido ao elevado preço do petróleo na época (BHAVE, 1991).

Seletividade

A seletividade é outra característica importante dos processos com membranas. Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. No entanto, na maioria dos casos, os processos híbridos envolvendo os clássicos e com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e eficiente de separação (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Separação de Substâncias Termolábeis

A maioria dos processos com membranas são operados à temperatura ambiente. São aplicados principalmente no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termo sensíveis. Por este motivo eles têm sido largamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos. Nestes processos são utilizadas membranas cerâmicas, pois a limpeza após o uso

deve ser feita por esterilização e, neste caso, as membranas poliméricas não suportariam temperaturas em níveis de esterilização (GEFILTRATION, 2008).

Simplicidade de Operação

Ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos com membranas apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra (GEFILTRATION, 2009).

Ocupação de Pouco Espaço Físico

Os processos convencionais de separação, principalmente as estações de tratamento de água, necessitam de vários equipamentos, filtros de areia e reservatórios para manter um adequado sistema de funcionamento. Todos estes acessórios ocupam grandes espaços físicos. Um sistema compacto utilizando membranas cerâmicas diminui bastante o espaço físico e permite manter a mesma eficiência do sistema (HSIEH, 1996).

3.3.3. Matérias-Primas para Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas

A região Nordeste do Brasil é bastante rica em recursos minerais para desenvolvimento de produtos cerâmicos. Dentre estes, os mais importantes são: argila, caulim, quartzo, feldspato, etc. O Estado da Paraíba contém todos estes minérios. Na região litorânea existem jazidas de argilas *ball clay*. Já a região do Cariri é beneficiada com vários tipos de argilominerais, tendo como destaque as jazidas de caulim.

Todos estes minérios possuem potencial de aplicação na obtenção de membranas cerâmicas, podendo ser submetidos ou não a um beneficiamento visando alterar suas características físicas.

3.3.3.1. Argila

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros (ABC, 2008).

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação e tixotropia, as quais explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectita ou montmorilonita.

Em função principalmente das possibilidades de emprego tecnológico, que são influenciadas pela gênese e pela composição mineralógica do material, em muitos casos as argilas recebem designações como: *ball clays*, caulins, bentonitas, refratárias e flint-clays (ABC, 2008).

Argila *Ball Clay*

Trata-se de uma argila com predomínio de caulinita acompanhada de outros argilominerais (illita, esmectita e clorita), além de quantidades subordinadas de quartzo, feldspato potássico e calcita. Apresenta alta plasticidade, às vezes, refratária, comumente caracterizada pela associação com matéria orgânica e tonalidades que variam do amarelo claro

até vários matizes de cinza. É largamente usada na indústria de produtos cerâmicos finos (louças, porcelanas, etc.) (GEOGRAL, 2009).

Caulim

O termo caulim, originado da palavra chinesa “Kao Ling” (colina alta), define um grupo de argilominerais de composição aproximada $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ no qual se incluem caulinita, nacrita, dickita e anauxita.

Trata-se de uma matéria-prima de peso específico $2,6 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão $1785 \text{ }^\circ\text{C}$, cor branca, com variações entre o creme e amarelo até o róseo, macia, e não abrasiva, em geral quimicamente inerte, dentro de uma ampla faixa de pH e apresentando baixa condutividade de calor e eletricidade. No segmento industrial é largamente empregado em papel, cerâmica, tinta, borracha, plástico, cimento, inseticida, medicamento, produto alimentício, fertilizante, abrasivo, defensivo agrícola, vidro, cosmético, ração, catalisador, absorvente, gesso, detergente, etc. No mercado nacional 95% do consumo de caulim destina-se às indústrias de papel e de cerâmica (GEOGRAL, 2009).

O caulim foi bem estudado em décadas passadas para uso em cerâmicas convencionais. Entretanto, interesses atuais têm sido renovados no sentido de converter o caulim em mulita para preparação de materiais para membranas devido ao baixo custo, além de se utilizar para esta conversão temperaturas relativamente baixas na etapa de sinterização (BELOUATEK, et al, 2005).

3.3.3.2. Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto formado por alumínio e oxigênio. Também é conhecido como alumina, um nome usado frequentemente pelos ceramistas e pela ciência dos materiais. Trata-se de um material químico sintético de peso específico $3,98 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão acima

de 2000 °C e de cor branca. É um abrasivo de alta dureza, apresentando baixa condutividade térmica e elétrica (CALLISTER, 2008)

Na prática comercial existe uma grande variedade de tipos de alumina que recebem uma série de adjetivos, tais como: calcinada, baixa soda, hidratada, gama, tabular, eletrofundida e outras. A base para a produção dessas aluminas é principalmente o processo Bayer, que consiste resumidamente em:

- tratamento do bauxito com hidróxido de sódio em tanques pressurizados e aquecidos a 145 °C (digestores), resultando numa solução de aluminato de sódio e uma lama vermelha insolúvel, onde se concentram as impurezas. A lama vermelha é decantada e filtrada e a solução de aluminato de sódio é nucleada com cristais de gibbsita e resfriada, obtendo dessa forma a gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A gibbsita é calcinada em fornos rotativos à temperatura de aproximadamente 1000 °C.

A alumina produzida pelo processo Bayer pode ser destinada tanto para produção de alumínio metálico como para matéria-prima em cerâmica. Na produção de alumina para cerâmica há necessidade de se introduzir algumas modificações no processo Bayer e no tratamento térmico, (temperaturas que variam de 1250 a 1500 °C), visando principalmente reduzir o teor de Na_2O e controlar o tamanho e forma dos cristais que tem influência sobre as propriedades finais do produto cerâmico. Dessa forma são obtidos inúmeros tipos de óxidos de alumínio, cada um com determinadas características e campo de aplicações (ABC, 2009).

A alumina pode ser empregada para fabricação de refratários, fibras cerâmicas e de inúmeros produtos classificados como cerâmica técnica, tais como: isoladores elétricos de porcelana, placas para revestimento de moinhos e silos, elementos moedores (esferas e cilindros), guia-fios para a indústria têxtil, camisas e pistões de bombas, bicos de pulverização agrícola, tubos de proteção de termopar, selos mecânicos, parte cerâmica da vela de ignição dos automóveis, substratos para microeletrônica (ABC, 2009).

No caso de aplicações que exigem aluminas isentas de impurezas, granulometria extremamente fina, tamanho e forma de grãos rigorosamente controlados, utilizam-se outras aluminas, obtidas por processos químicos não convencionais. Exemplos de aplicações: tubos de alumina translúcida para lâmpada de vapor de sódio, peças para implantes, etc. (ABC, 2009).

3.3.3.3. Outros Materiais

As membranas cerâmicas podem ser preparadas basicamente a partir de quatro óxidos: óxido de silício (SiO_2), óxido de titânio (TiO_2), óxido de zircônio (ZrO_2) e, como já foi mencionado, óxido de alumínio (Al_2O_3) (PATERSON, 1995). Muitos outros materiais como mulita e cordierita também têm sido citados na preparação de membranas cerâmicas (BURGGRAAF e COT, 1996 & ZHOU et al, 2005).

Estudos recentes mostram membranas de alumina e de zircônia que passaram por processo de modificação com objetivo de torná-las densas e permeáveis e assim, utilizá-las em processos de pervaporação para separação de álcool/água. Para isto foram utilizados dois polímeros: o polidimetilsiloxano e o polimetacrilato de metila. As membranas assim modificadas apresentaram características hidrofílicas (TAVARES, 2000).

3.3.4. Técnicas para o Preparo de Membranas Cerâmicas

Várias técnicas podem ser utilizadas no preparo de membranas cerâmicas. As mais importantes são: processo sol-gel, oxidação anódica e sinterização.

3.3.4.1. Processo Sol-Gel

Membranas cerâmicas obtidas pelo método sol-gel apresentam propriedades únicas, tais como, distribuição uniforme de poros e estrutura controlada.

O processo sol-gel envolve a obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol e sua transformação em um gel úmido, que após a retirada do líquido forma o gel seco e poroso que pode ser sinterizado em um sólido denso e amorfo. Aditivos químicos de controle da secagem são adicionados ao sol a fim de se reduzir o tempo de processamento e de se evitar o aparecimento de trincas nas membranas durante a etapa da secagem (LENZA e VASCONCELOS, 2002).

Um exemplo são as membranas de zircônia. Elas podem ser produzidas a partir do hidróxido de zircônia precipitado pela adição de uma solução de amônia numa solução clorídrica de zircônio ou pela hidrólise completa de um alcoóxido. O ácido clorídrico é um agente peptizante. O passo da peptização é essencial para obter o estado sol e uma morfologia homogênea da membrana. A estabilidade sol depende do pH e da concentração do eletrólito (LARBOT et al, 1989).

3.3.4.2. Oxidação Anódica

Membranas de alumina anódica têm sido estudadas extensivamente (MARDILOVICH et al, 1995). Durante a oxidação anódica do alumínio uma camada porosa de óxido de alumínio hidratado é formada e adere firmemente ao substrato metálico, tornando-se de difícil remoção.

Normalmente membranas de alumina anódica são feitas a partir da liberação do substrato de alumínio através de ataque químico, tanto por dissolução da folha de alumínio ou por dissolução de um filme de alumina formando uma camada contínua da superfície do alumínio durante o crescimento do filme da alumina. Estas membranas têm uma estrutura planar

com poros uniformes e paralelos de formato hexagonal, sem interseção e altamente reproduzível (LIRA e PATERSON, 2002).

Durante o processo de anodização, alguns íons, provenientes dos eletrólitos são incorporados à membrana como impurezas. Entretanto, verifica-se na literatura a necessidade de estudos que relacionem a influência destes íons no diâmetro dos poros e das células das membranas de alumina anódica (TAVARES, 2002).

3.3.4.3. Sinterização

O processo de preparação de membranas pelo método de sinterização consiste de quatro etapas principais: homogeneização, conformação, secagem e queima.

Homogeneização da Massa Cerâmica

A massa cerâmica é misturada com água e aditivos líquidos até se tornar bem homogênea e adequada ao processo de conformação. A mistura é uma etapa muito importante tendo em vista que a água e os aditivos líquidos devem estar uniformemente distribuídos ao longo de toda a massa cerâmica. É necessária, em alguns casos, a quebra dos aglomerados que são formados. O ideal é que cada partícula sólida fique envolta por uma camada ou filme de água e aditivos líquidos.

Conformação

A conformação pode ser feita através de prensagem ou por extrusão.

Prensagem

Esta operação de conformação é baseada na compactação da massa contida no interior de uma matriz rígida ou flexível, através da aplicação de uma pressão. O objetivo da prensagem é o de produzir peças uniformes de acordo com as dimensões e geometria pré-estabelecidas e contribuir na obtenção de microestruturas adequadas as características finais desejadas.

A prensagem pode ser uniaxial ou isostática. Na prensagem uniaxial ocorre falta de uniformidade de pressão dentro do molde provocando diferenças na densidade ao longo da peça prensada. Em compensação, neste tipo de prensagem há possibilidade de se produzir peças das mais variadas formas, além de ser possível promover automação no sistema e, assim, ter uma alta taxa de produção.

Na prensagem isostática a compactação do pó se dá no interior de uma matriz flexível sobre a qual atua um fluido pressurizado. Neste caso há uma uniformidade de pressão tornando a densidade da peça prensada bem uniforme. Há também possibilidade de se produzir peças com muitos detalhes, porém a taxa de produção é limitada.

A produção de membranas de cerâmica pelo método de pressão isostática é mais viável, pois a uniformidade da densidade causa uma melhor distribuição de poros, além de manter o tamanho dos poros mais uniformes.

Extrusão

É outra técnica de conformação bastante utilizada na indústria cerâmica. Pode ser definida como sendo um processo pelo qual a massa cerâmica, de forma plástica, é forçada a passar através do orifício de uma matriz. Forma-se assim uma peça cerâmica extrudada com controlada área de seção transversal.

A extrusão é uma técnica de conformação bastante produtiva. É aplicada para produção em grande escala, mas também pode ser feita em escala laboratorial. Peças como tijolos e telhas, materiais refratários,

porcelanas elétricas, substratos magnéticos e elétricos, tubos cerâmicos, membranas tubulares, assim como, substratos para membranas tubulares podem ser produzidos por extrusão.

Algumas variáveis devem ser levadas em consideração na moldagem por extrusão, tais como, formato do molde, desenho da hélice, geometria e rotação do parafuso sem-fim, potência aplicada e dimensionamento da câmara de vácuo. Durante este processo é de fundamental importância a retirada de ar do sistema, já que é necessário evitar a formação de vazios proporcionados pelo ar existente dentro da massa. Por isto há necessidade de instalação de uma câmara de vácuo à extrusora.

A Figura 3.7 mostra uma extrusora de parafuso sem-fim simples. A massa cerâmica, previamente preparada e com teor de umidade controlada, é colocada no sistema de alimentação onde é forçada pelo parafuso sem-fim. O ar presente na massa é retirado por uma bomba de vácuo conectada ao sistema. As características reológicas da massa também devem ser levadas em consideração.

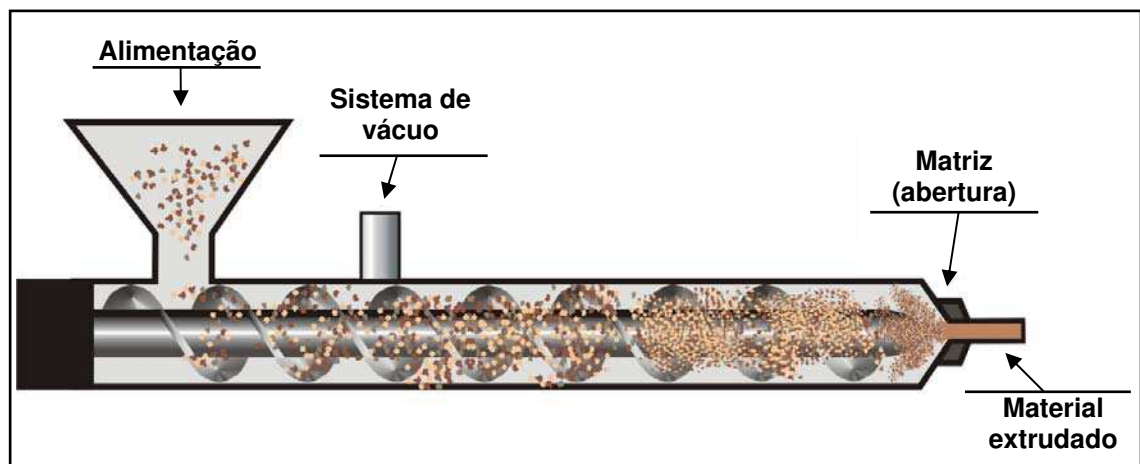


Figura 3.7. Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples. (Fonte: França, 2006).

O processo de extrusão é contínuo, porém, geralmente todo material extrudado, posteriormente é cortado no comprimento desejado, após a secagem. Com este processo se consegue produzir peças tanto de formato simples, como de formatos complexos e o ferramental tem um custo

relativamente baixo. Porém, os equipamentos têm custo elevado e, se os parâmetros de regulação do processo não forem bem controlados, as peças produzidas poderão apresentar uma série de defeitos, como fissuras longitudinais, trincas superficiais, encurvamento, etc. Com este processo se consegue produzir membranas tubulares com os mais variados perfis.

Secagem

Secagem é o processo pelo qual se retiram a água e outros produtos líquidos presentes nos materiais sólidos porosos. Por meio do ar quente ou através da própria temperatura ambiente, o calor penetra no interior da peça e vaporiza a água e os líquidos de suspensão e de interpartículas transportando-os para fora da peça.

Um controle na taxa de secagem é muito importante, pois com a saída dos líquidos em forma de vapor, há uma propensão ao surgimento de vários defeitos, tais como: trincas, deformação, baixa resistência e, até mesmo, quebras. Nesta fase a peça pode ter retração.

Queima

O processo de queima é dividido em três etapas: aquecimento, sinterização e resfriamento.

Etapa de Aquecimento

A etapa de aquecimento é importante e deve ser bem controlada, pois é nesta fase que a peça cerâmica tem as maiores perdas de massa. No início do processo são perdidos os materiais orgânicos, logo após acontece perda das hidroxilas e finalmente os carbonatos. Nesta etapa, se o controle da temperatura não for adequado, podem acontecer defeitos como, deformações, trincas e quebras.

Etapa de Sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo termicamente ativado através do qual um conjunto de partículas apenas em contato mútuo liga-se umas às outras formando um “pescoço”, em decorrência da transferência de átomos de uma partícula à outra por difusão. Na etapa de sinterização podem ocorrer alterações de porosidade, diminuição e/ou remoção de poros entre as partículas e retração dimensional. Observa-se um aumento do nível de densificação e das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos em função do aumento da temperatura final de sinterização (SANTOS et al, 2005).

Mecanismos de Formação do Pescoço Através do Transporte Atômico

O fluxo de átomos entre duas partículas durante o aquecimento em estado sólido pode ocorrer por dois mecanismos predominantes: transporte pela superfície e transporte pela matriz, conforme ilustrados na Figura 3.8.

O mecanismo de transporte pela superfície envolve o movimento atômico por deslocamento superficial não ocasionando uma variação no espaçamento entre as massas envolvidas (sem densificação), pois o fluxo de massa origina e termina sobre a superfície da partícula. Este movimento atômico pode ocorrer por difusão superficial (1), difusão por volume (2 e 4) ou evaporação-condensação (3) (LEE e RAINFORTH, 1994).

No mecanismo de transporte pela matriz ou volume, o crescimento do pescoço se faz por intermédio do movimento atômico pelo interior da partícula, depositando-se na região do pescoço. Dentro desta classe, os principais mecanismos de transporte pela matriz são: difusão por volume (5) e difusão por contorno de grão (6).

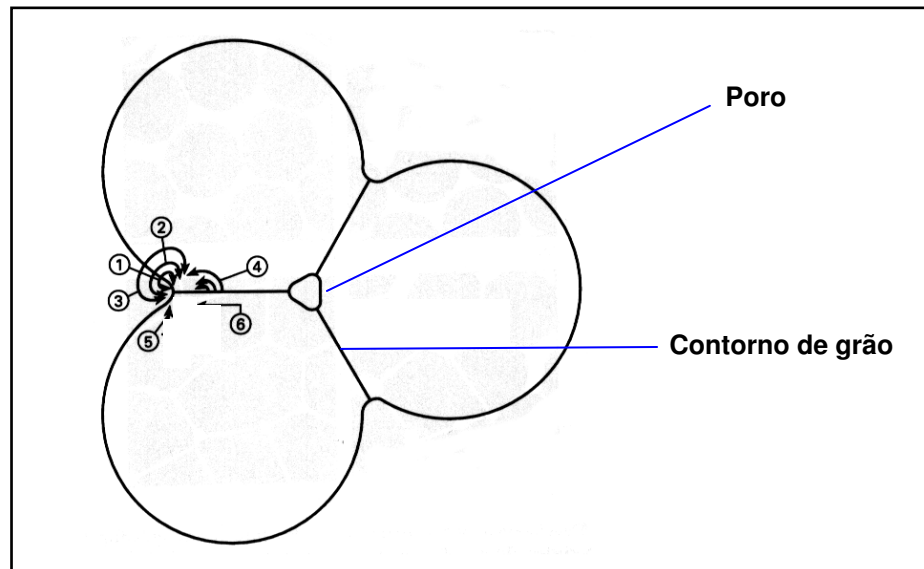


Figura 3.8. Mecanismo de formação do pescoço através do transporte de átomos. (Fonte: adaptado de Lee e Rainforth, 1994).

As mudanças microestruturais que ocorrem durante a etapa de sinterização ocorrem em três estágios, são eles:

Primeiro estágio:

- rearranjo - leve movimento de rotação das partículas adjacentes para aumentar os pontos de contato;
- formação dos pescoços por difusão nos pontos de contato.

Segundo estágio:

- crescimento do pescoço - os tamanhos dos pontos de contato cresce formando os poros. Ao mesmo tempo, a porosidade diminui e partículas se aproximam levando à retração da peça;
- crescimento de grão - partículas maiores agora chamadas de grão crescem consumindo os grãos menores. Este estágio termina quando os poros estão isolados.

Terceiro estágio:

- Sinterização final – diminuição final da porosidade por difusão de vazios ao longo dos contornos de grão. Tamanho de grão aumenta.

A Figura 3.9 ilustra os estágios relativos as mudanças da microestrutura ocorridos durante a etapa de sinterização.

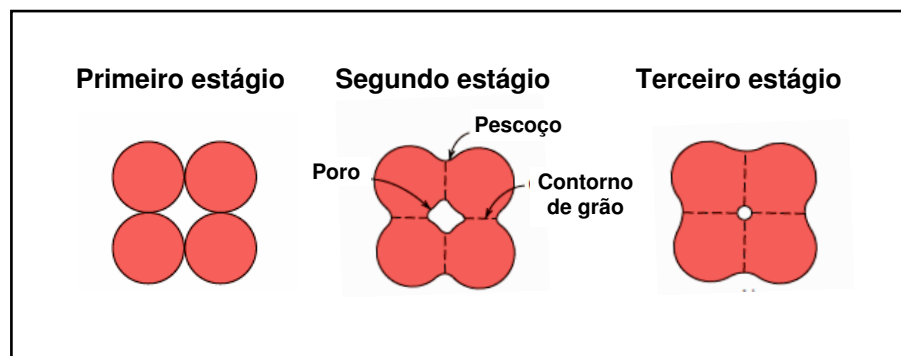


Figura 3.9. Mudanças microestruturais durante o processo de sinterização. (Fonte: adaptado de Callister, 2008).

De uma forma mais ampla, a etapa de sinterização pode ser classificada de duas maneiras: sinterização por fase sólida e sinterização por fase líquida.

Sinterização por Fase Sólida

Neste caso, durante o processo de aquecimento e isoterma, nenhuma das fases do material sob sinterização está presente na forma líquida. O mecanismo de sinterização é a difusão atômica em estado sólido. Deste modo, regiões das partículas que possuem altas áreas superficiais específicas (energia por unidade de massa) devem ter suas formas suavizadas, ou seja, seus perfis tornam-se mais arredondados. Na área de contato entre as duas partículas forma-se o pescoço. Para isto, como já foi mencionado, pela ação da temperatura, através do processo de difusão,

átomos de ambas as partículas migram delas para a região de contato formando o pescoço e assim, o processo de sinterização (THÜMMLER, 1994).

Sinterização por Fase Líquida

Neste tipo de sinterização necessariamente existem, no mínimo, dois diferentes materiais misturados sinterizando. Uma fase líquida surge à determinada temperatura como consequência da fusão de um dos componentes ou de uma reação entre eles. É esta fase líquida a responsável pela queda da energia superficial do sistema e pela diminuição da porosidade, provocando o enrijecimento da estrutura quando a temperatura é abaixada e o líquido é solidificado (LEE e RAINFORTH, 1994).

Assim que o líquido é formado, ele se espalha e molha as partículas sólidas. A quantidade de líquido formada é um parâmetro importante, já que, quanto mais líquido, maior será o efeito de sua penetração pela estrutura porosa.

Outro fenômeno que pode acontecer é quando a fase líquida dissolve a fase sólida. Este processo é dependente do tamanho das partículas. As partículas menores tendem a dissolver mais que as partículas maiores. Existe ainda um tamanho de partícula crítico além do qual, ao invés de serem dissolvidas as partículas recebem materiais e crescem, ou seja, material é reprecipitado sobre elas. Isto faz com que as partículas menores tendam a diminuir de tamanho e serem consumidas pelas partículas maiores que, devido a este fenômeno, tendem a aumentar de tamanho. A Figura 3.10 ilustra este fenômeno (GERMAN, 1996).

Segundo German (1996), durante a etapa de sinterização por fase líquida podem ocorrer progressivas mudanças microestruturais, tais como: crescimento de grãos, aumento da área superficial sólido-líquido, rotação de grãos e coalescência. Trata-se de eventos bem mais complicados do que simplesmente difusão de átomos. De fato, coalescência e crescimento de grãos podem ser eventos importantes e devem ser bem apreciados.

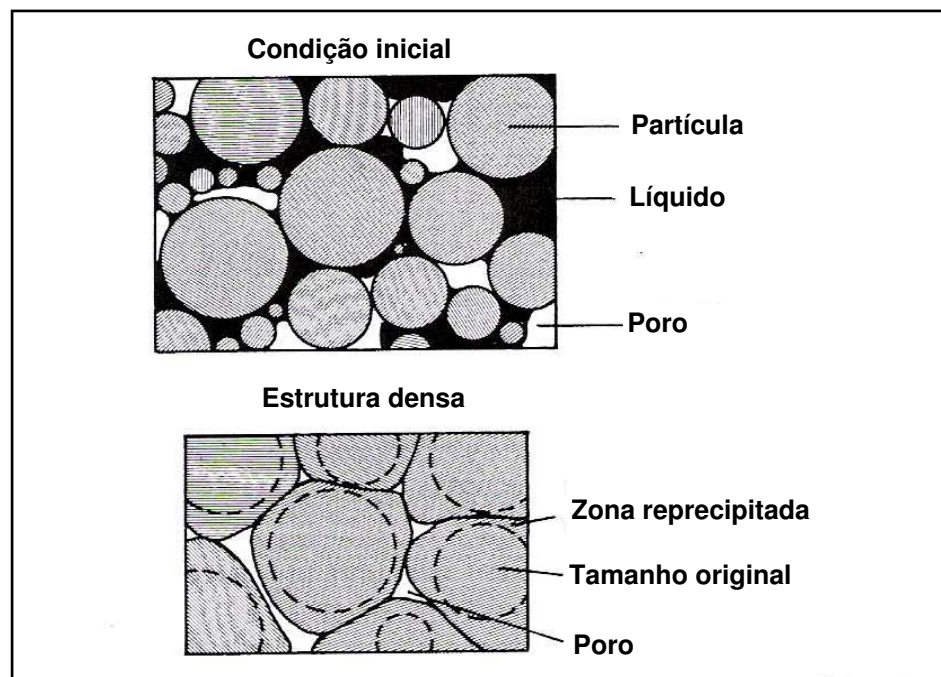


Figura 3.10. Esquema da diminuição dos poros via reprecipitação através do contorno das partículas. (Fonte: adaptado de German, 1996)

Na fase de sinterização por fase líquida existem dois tipos possíveis de solubilidade: solubilidade líquida no sólido e solubilidade sólida no líquido. A solubilidade líquida no sólido leva à uma fase transiente de considerável sensibilidade ao processo e uma migração de líquido favorecendo a formação e aumento do tamanho dos poros durante a queima. No caso de solubilidade sólida no líquido, há um favorecimento a densificação.

A Figura 3.11 mostra os dois possíveis eventos de um pequeno aglomerado de partículas. Para o sistema "a" com solubilidade sólida no líquido há formação de densificação, enquanto que no sistema "b", pode haver formação de poros pela migração do líquido através das partículas.

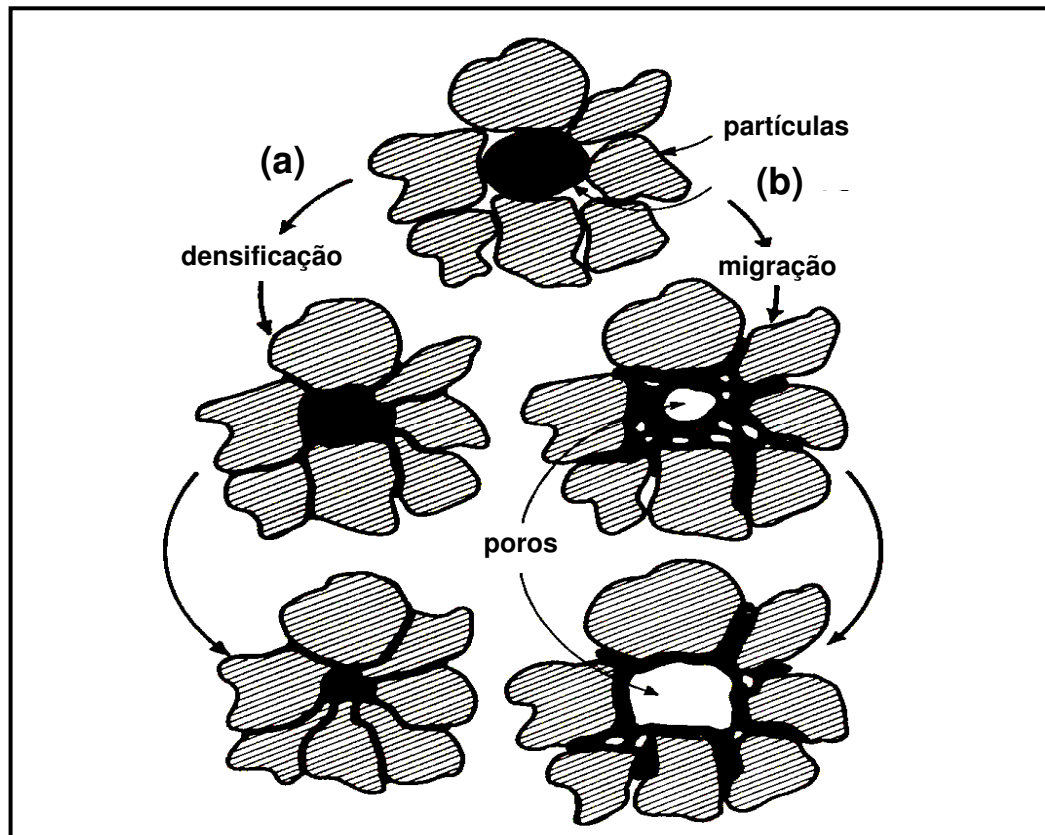


Figura 3.11. Diferença entre densificação e preenchimento de poros versus formação de poros pela migração de líquido. (Fonte: adaptado de German, 1996)

Etapa de Resfriamento

Finalmente, no final do processo de queima, vem a fase de resfriamento onde podem ocorrer algumas transformações de fase. Por isso, a taxa de resfriamento deve ser lenta o suficiente para evitar o surgimento de vários defeitos, tais como, trincas, deformações e até mesmo quebras. Nesta fase a peça também pode sofrer retração.

As membranas produzidas pelo processo de sinterização terão porosidade final e tamanho médio de poros que estão relacionados com a massa e com a curva de queima, ou seja, a temperatura durante todo o processo. Em se tratando da massa, a composição, a densidade, o tamanho das partículas, bem como a sua distribuição e o formato do pó, são os

parâmetros mais importantes. Com relação a temperatura, variáveis como taxas de aquecimento e de resfriamento, além do tempo de permanência à temperatura máxima de sinterização são os pontos mais relevantes. Todos estes parâmetros estão interrelacionados e devem ser considerados isoladamente.

Esta técnica também pode ser utilizada para polímeros e para metais. As principais características das membranas produzidas por processo de sinterização são apresentadas na Figura 3.12.

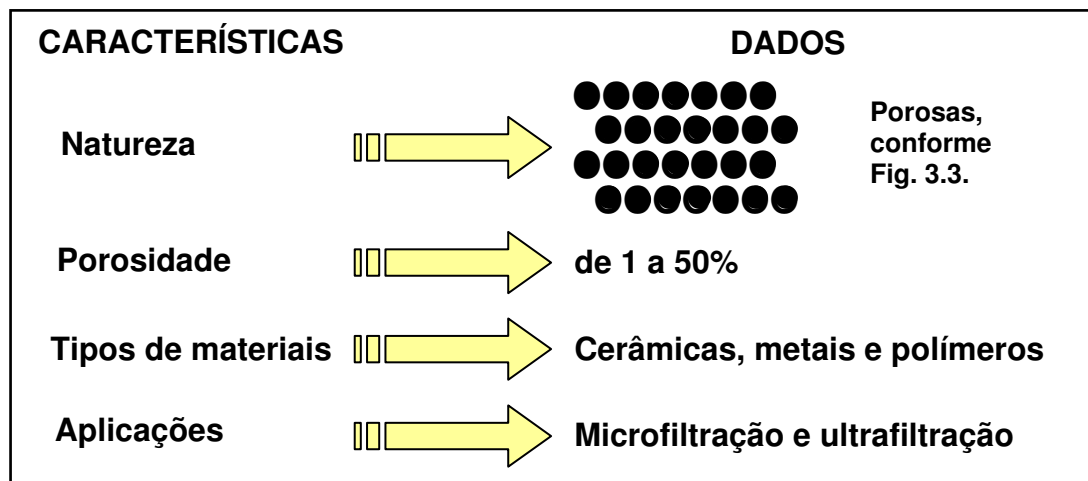


Figura 3.12. Principais características de membranas produzidas pelo processo de sinterização.

3.3.5. Caracterização de Membranas Cerâmicas

Caracterizar uma membrana é determinar um conjunto de propriedades adequadas de modo a prever seu comportamento durante o processamento e uso.

Dependendo da aplicação, estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação. Portanto, qualquer que seja a

técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária a sua caracterização, pois só assim é possível se determinar qual tipo de aplicação a membrana estará apta a ser utilizada (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados nos mais variados ramos de atividades, envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem cada vez mais a utilização de membranas cerâmicas com características específicas.

Atualmente, diferentes técnicas de caracterização são utilizadas no estudo estrutural das membranas (BENITO, CONESA, e RODRIGUEZ, 2004). O que se busca com estas técnicas é relacionar as propriedades estruturais com as características de separação. No caso de membranas porosas, as características importantes são porosidade, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanho de poros, tortuosidade, área superficial específica e espessura. Em relação às membranas densas, a cristalinidade, características físico-químicas, bem como a espessura do filme e volume livre, são parâmetros importantes.

Com relação às membranas cerâmicas compostas, além das características da pele, que é a parte ativa da membrana cerâmica, as características do suporte poroso também devem ser incluídas.

No caso de membranas cerâmicas densas, como o mecanismo de separação ocorre por difusão e/ou sorção, o que vai determinar o poder de retenção ou de passagem, serão as características físico-químicas do material que constitui a membrana.

3.3.5.1. Caracterização de Membranas Cerâmicas Porosas

Diversos métodos têm sido propostos para a caracterização da morfologia de membranas cerâmicas porosas. A observação direta da morfologia da membrana pode ser feita por microscopia eletrônica e, em alguns

casos, por microscopia ótica. Outras técnicas de caracterização são a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio e a permeabilidade.

Microscopia Eletrônica

Dentre as técnicas de microscopia para caracterização de membranas cerâmicas porosas, basicamente se utiliza a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa das membranas, já que, com esta técnica, se consegue mostrar imagens bem definidas de poros na faixa de microns até aproximadamente 10 nm, o que é suficiente para caracterização de membranas de microfiltração e de ultrafiltração (LIRA e PARTERSON, 2002).

Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

A caracterização de meios porosos por intrusão de mercúrio é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana cerâmica seca, em função da pressão aplicada. O método baseia-se na equação de Laplace (Equação 3.1) que fornece uma relação entre o raio do poro (r_p) e a pressão (P) necessária para se vencer a tensão superficial entre o líquido (mercúrio) e o material da membrana, ou seja:

$$r_p = -\frac{2.\sigma.\cos\theta}{P} \quad [3.1]$$

Onde:

σ – Tensão superficial entre o mercúrio e a cerâmica; $\sigma = 0,48$ N/m

θ – Ângulo de contato do mercúrio com a cerâmica, $\theta =$ pode variar entre 130 e 140° (CALLISTER, 2008).

Como geralmente o mercúrio não molha o material da membrana, o ângulo de contato é maior que 90° e, conseqüentemente, o $\cos\theta$ é negativo. Esta é a razão do sinal negativo na Equação 3.1 (CALLISTER, 2008).

Tendo em vista que o volume de mercúrio e a pressão do sistema podem ser medidos com precisão, o método permite uma determinação precisa do tamanho dos poros a da distribuição de tamanho de poros da membrana cerâmica microporosa.

Permeabilidade

Medidas de fluxo permeado através de membranas podem ser utilizadas para se estimar o tamanho dos poros dessas membranas. Assim, admitindo-se que uma membrana apresente poros de forma cilíndrica, o tamanho desses poros pode ser estimado com o auxílio da equação de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{\varepsilon \times r^2}{8 \times \eta \times \tau} \times \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad [3.2]$$

Onde:

J – Fluxo permeado;

ε – Porosidade da membrana;

η – Viscosidade do líquido penetrante;

τ – Tortuosidade;

ΔP – Gradiente de pressão;

Δx – Espessura da membrana.

De acordo com a Equação 3.2, tem-se que o aumento de ΔP e a diminuição de Δx levam ao aumento de fluxo. Porém, isto impõe uma elevada resistência mecânica à membrana.

Considerando-se as membranas como tendo poros exclusivamente cilíndricos, a porosidade da membrana é dada por:

$$\varepsilon = \frac{n \times \pi \times r^2}{A} \quad [3.3]$$

Onde:

n – número de poros;

r – raio dos poros;

A – Área da membrana.

A permeabilidade P da membrana para o líquido em questão é definida por:

$$P = \frac{\varepsilon \times r^2}{8 \times \eta \times \tau \times \Delta x} \quad [3.4]$$

Substituindo “ ε ” (equação 3.3) na equação 3.4, tem-se:

$$P = \frac{\pi \times n \times r^4}{8 \times \eta \times \tau \times A \times \Delta x} \quad [3.5]$$

Esta abordagem depende do modelo escolhido e do valor estimado para os parâmetros utilizados. Além disso, o modelo fornece um valor único para o produto ($n.r^4$) o que deixa o problema indeterminado, mesmo que a membrana apresente uma distribuição uniforme de poros, uma vez que, um mesmo resultado pode ser obtido para um número grande de poros pequenos ou um pequeno número de poros grandes.

O fluxo ideal é, portanto, aquele que combina elevada permeabilidade com capacidade de separação do filtrado. Ao se reduzir o diâmetro do poro filtrante diminui-se a vazão de acordo com a lei de Poiseuille, isto com a quarta potência do seu diâmetro (KITAO, ISHIZAKI e ASAEDA, 1991). Conseqüentemente é necessário que a membrana filtrante tenha elevada porosidade e seja constituída de um sistema de poros percolados.

Para que a membrana cerâmica atinja suas finalidades, a distribuição do diâmetro de poros deve ser estreita e unimodal. Poros de pequeno diâmetro com estrutura uniforme exigem o uso de pós de baixa granulometria com uma adequada distribuição de tamanho de partículas. Devido à alta capacidade de sinterização desses pós finos o controle da

porosidade é atingido através do controle da temperatura na etapa de sinterização e do tempo de permanência a esta temperatura.

As medidas de fluxo permeado através de membranas cerâmicas também podem ser utilizadas para verificar a produtividade, geralmente dada por unidade de volume ou peso, por tempo, por área da membrana (kg/h.m^2).

Existem, ainda, outros métodos para caracterização de membranas porosas, são eles: adsorção e dessorção de gás, ponto de bolha, rejeição de solutos polidispersos e permeação de gás-líquido. Todos estes métodos são bastante utilizados, porém em menor intensidade dos mencionados anteriormente.

3.3.6. Desvantagens das Membranas Cerâmicas

Apesar de todas as características apresentadas, as membranas cerâmicas apresentam algumas desvantagens. A primeira está relacionada ao alto custo para implantação do sistema em virtude do alto preço das membranas (COT, 1991), se requerendo, portanto, um alto investimento inicial.

O alto custo das membranas se deve às matérias-primas que são importadas e sintéticas. Esforços significativos estão sendo feitos nestes últimos anos no campo da tecnologia de membranas para encontrar novos materiais cerâmicos a preços mais competitivos (MUKASYAN et al, 2001 & LI, ZHANG e WANG, 2001). Um outro ponto a ressaltar é a dificuldade de processamento das membranas cerâmicas.

3.3.7. Aplicações das Membranas Cerâmicas

Como mencionado anteriormente, o número de aplicações das membranas cerâmicas tem crescido cerca de 15% ao ano, apesar dos conhecimentos detalhados sobre aplicações comerciais ainda serem restritos.

As aplicações desta tecnologia são essencialmente dirigidas pela razão entre custo e benefício. Baseando-se nesta linha de pensamento, as aplicações das membranas cerâmicas estão classificadas em três grandes grupos (BURGGRAAF e COT, 1996): no tratamento de resíduos no estado líquido para possibilitar seu descarte; na reciclagem, para possibilitar o reuso do material e em processos de produção.

3.3.7.1. Tratamento de Resíduos

A crescente preocupação mundial com a preservação ambiental vem impondo mudanças no gerenciamento de resíduos industriais, o que vem contribuindo na busca por novas tecnologias para o tratamento destes resíduos. Processos que vem recebendo crescente atenção devido a sua eficiência energética e facilidade de operação são os que utilizam membranas cerâmicas como princípio ativo de seu funcionamento (FRANÇA, 2006). Alguns exemplos são citados a seguir.

Efluentes de Compressores

Na geração de ar comprimido através de compressores forma-se uma mistura de água e óleo lubrificante denominada de condensado. Este condensado contém 0,5% de óleo lubrificante. Em alguns países o descarte deste produto no meio-ambiente é proibido por lei se a concentração estiver acima de 10 ppm. Ao se utilizar membranas cerâmicas (tamanho de poro de 0,2 μm) este limite legal é facilmente obtido (WOUTERS, 1994).

Tratamento de Emulsões Industriais

Em muitos países industrializados resíduos oleosos são coletados e tratados em centros de tratamento privados ou públicos. Estas emulsões são tratadas com sucesso através de membranas de cerâmica.

Tratamento de Efluentes de Navios

Estes efluentes são oriundos de misturas dos resíduos de água do mar, combustíveis, óleos, gorduras e detergentes encontrados na casa de máquinas dos navios. A descarga desta mistura no mar é proibida por lei, pois causa danos ao meio-ambiente. Esta mistura pode ser tratada utilizando membranas de cerâmica (tamanho de poro de 0,2 μm) juntamente com alguns detergentes, a bordo do próprio navio (BURGGRAAF e COT, 1996).

Efluentes Provenientes da Produção de Produtos Naturais

Na produção de óleo de oliva, por exemplo, é formada uma grande quantidade de mistura de água e resíduos oleosos. Um tratamento de microfiltração utilizando membranas de cerâmica seguidas de ultrafiltração e osmose inversa produz bons resultados (BURGGRAAF e COT, 1996),

Processamento de Peixes

No processamento de peixes, uma grande quantidade de água é usada tanto na limpeza quanto no transporte. A água se torna poluída com gorduras, proteínas, espinhas e sangue. Utilizando-se a microfiltração com membranas de cerâmica consegue-se minimizar a presença de gorduras nas mãos dos operários durante o manuseio dos peixes (QUEMENEUR e JAOUEN, 1991). Além disso, o material do concentrado pode ser comercializado (BURGGRAAF e COT, 1996).

Separação de Água / Óleo

A presença da mistura de óleo e água produzida durante a extração de petróleo causa sérios problemas tanto ao ser descartada no meio-ambiente como ao ser reinjetada nos poços produtores de petróleo. Os

métodos convencionais utilizados na separação óleo/água não conseguem limpar toda água com eficiência e baixo custo.

Sendo assim já existem estudos com membranas tubulares de alumina recoberta com uma fina camada de zircônia utilizadas para separação da mistura água/óleo. A água permeada através da membrana se enquadra nas especificações para uso na reinjeção e no descarte (MAIA, 2006).

3.3.7.2. Reciclagem

Indústria Cerâmica

Um bom exemplo de filtração de partículas sólidas e materiais abrasivos é a aplicação de membranas cerâmicas na limpeza de águas da indústria cerâmica (NETZSCH, 1993). A água durante o processamento contamina-se com argilas, sílica, esmaltes, etc. O uso da microfiltração permite o retorno dos sólidos para o processo de produção e o reuso da água no processo produtivo.

Pinturas e Tintas

Na produção de tintas e no processo de pintura três tipos diferentes de uso da água são observados: como solventes nas operações de limpeza, como matéria-prima na produção de tintas e como cortina de água para captura de partículas de tinta durante o processo de pintura.

A aplicação de membranas cerâmicas no processamento de tintas e pinturas é importante, pois elas retêm os pigmentos da tinta permitindo o reuso destes pigmentos no processo e, ao mesmo tempo, produz água com menos de 0,1% de pigmentos, permitindo assim, o reuso da água. Dependendo da qualidade da água requerida, esta ainda pode ser tratada por osmose inversa (BURGGRAAF e COT, 1996).

Lavanderias

Nas lavanderias grandes quantidades de água e detergentes são usados. No processo de lavagem esta solução se contamina com gorduras, proteínas, metais, etc., causando uma alta demanda de oxigenação química e de metais. O uso de membranas de cerâmica torna-se necessário, nestes casos, onde existe um risco de contaminação química. A água pode ser reciclada através da microfiltração seguida da osmose inversa.

Banhos Galvânicos

Os banhos de níquel são enxaguados com água. O enxágüe pode conter até 150 ppm de níquel. O tratamento com membranas de cerâmica reduz a concentração de níquel para 0,2 ppm, permitindo assim, o descarte no meio-ambiente (BURGGRAAF e COT, 1996).

3.3.7.3. Processos de Produção

Sucos de Fruta

A aplicação de membranas cerâmicas na produção de sucos de fruta é uma técnica bem utilizada (BHAVE, 1991 & CRULL, 1991). Uma grande variedade de sucos de fruta, como maçã, pêra, pêsego, laranja, uva, abacaxi, kiwi, morango, cenoura e beterraba são processados com membranas de cerâmica.

Produção de Cerveja

Durante o processo de produção, 90% da mistura é de cerveja e 10% de materiais sólidos. Utilizando-se membranas de cerâmica para microfiltração consegue-se reter até 62% dos sólidos.

Clarificação de Vinhos e Cervejas

Nestes processos, as vantagens do uso das membranas cerâmicas em relação aos métodos clássicos de separação são as seguintes: redução dos custos operacionais (redução na quantidade de filtros e diminuição da perda de produto) e uma melhor clarificação.

Água Potável

A tecnologia convencional de tratamento de água geralmente envolve coagulação com sais de ferro ou alumínio, sedimentação, filtração e desinfecção final com cloro, ou seja, o tratamento consiste numa combinação de filtração/desinfecção (SCHNEIDER, 2001).

No caso da remoção de material particulado e coloidal por filtros convencionais, seja por retenção física, adsorção, sedimentação, floculação, etc., não apresentam barreiras absolutas para as partículas. Além disso, sua eficiência é limitada devido ao acúmulo de material no seu interior, necessitando de ciclos de retrolavagem em períodos muito curtos.

Estudos realizados com membranas cerâmicas revestidas com pós de óxido de titânio (TiO₂) obtidos pelo método Pechini, para tratamento de água, apresentaram boa seletividade, com valores de turbidez inferiores aos exigidos pela legislação vigente (VILAR, 2004).

As membranas cerâmicas de microfiltração têm uma eficiência muito superior na remoção de partículas em relação aos filtros convencionais pois além de oferecerem as características já mencionadas anteriormente, apresentam ainda as seguintes vantagens:

- não há necessidade de produtos químicos no tratamento da água;
- o mecanismo de filtração é por exclusão física das partículas maiores que o tamanho dos poros da membrana, ou seja, não há possibilidade de passagem de partículas maiores que o diâmetro dos poros da membrana;

-
- a qualidade da água tratada é constante, independente de variações climáticas e da qualidade de alimentação;
 - possibilidade de se aumentar as instalações sem afetar a produção de água tratada ou a integridade da planta.

Proteínas

A maioria dos processamentos de proteínas com membranas cerâmicas é no campo da indústria de laticínios. A produção da caseína é um bom exemplo de processamento de proteínas com membranas cerâmicas (SUREL e FAMELART, 1991).

Açúcar

Somente o processo de microfiltração não é suficiente para completar a purificação do açúcar. Entretanto, a microfiltração remove quase 100% da turbidez, além de clarificar a solução em torno de 50% (DECLoux, MESSAOUD e LAMELOISE 1992).

Papel

Devido a crescente consciência ecológica, além da própria legislação vigente, as indústrias de papel e celulose são forçadas a reduzir o consumo de água. Normalmente a água utilizada neste tipo de planta industrial é tratada biologicamente, para que o efluente se torne adequado ao descarte ou possa ser reutilizado como água de processamento.

Um método para tratar esta água é através do processo de separação por membranas. Os tipos de processos que podem ser aplicados são: microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Já existe alguma experiência com utilização de membranas cerâmicas, em decorrência da facilidade de limpeza através do processo de retrolavagem (LAITINEN et al, 2001).

3.3.7.4. Biotecnologia

Em se tratando de biotecnologia, o uso de membranas cerâmicas para separação de enzimas e proteínas está sendo freqüentemente discutido. Membranas cerâmicas estão sendo usadas também para separação de células através de microfiltração (BURGGRAAF e COT, 1996).

Cultura de células ou recuperação de biomassa é um passo importante em qualquer processo de fermentação, especialmente em medicamentos. A filtração por membranas cerâmicas substituiu com sucesso métodos de separação como filtros rotativos a vácuo ou centrifugação em muitas plantas, com um significativo aumento no rendimento do produto, redução de mão-de-obra e de custos de manutenção. Membranas cerâmicas são também utilizadas na produção industrial para concentração de enzimas (GEAFILTRATION, 2009).

Outras aplicações em biotecnologia incluem: purificação e concentração de aminoácidos, purificação e recuperação de proteínas, concentração e desmineralização do plasma sangüíneo, concentração peptídica, produção de ácido láctico, produção de ácido butírico, produção de ácido cítrico e produção de ácido acético (GEAFILTRATION, 2009).

3.3.8. Revisão Específica Sobre Membranas Cerâmicas

Esta revisão específica foi feita baseando-se em trabalhos feitos por pesquisadores que vem utilizando diversas matérias-primas para desenvolvimento de suportes e de membranas cerâmicas.

A ciência da confecção de membranas cerâmicas tem passado por um rápido crescimento durante as duas últimas décadas (FALAMAKI, AFARANI e AGHAIE, 2004). O interesse nas membranas cerâmicas tem aumentado em concordância com novos processos e novas aplicações. As mudanças rápidas na legislação ambiental no que se refere ao uso de produtos

químicos e de reagentes também fazem com que as membranas se tornem muito atrativas (CHAN, 1991).

Falamaki, Afarani e Aghaie (2004) estudaram o mecanismo de crescimento de poros no estágio inicial da sinterização e aplicaram estes conhecimentos na fabricação de suporte de membranas de alumina e de zircônia conformadas por compactação uniaxial. O efeito da temperatura de sinterização (1200 a 1500 °C) na densidade, porosidade, permeabilidade, fluxo médio, tamanho de poro e tortuosidade foram analisados. Nas membranas de alumina há uma zona de transição entre as temperaturas de 1350 e 1400 °C, em que a densificação sofre um processo de aceleração, alterando os valores bruscamente neste intervalo. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de sinterização provocou o seguinte: diminuição da porosidade tanto da membrana de alumina como na de zircônia; aumento da retração de ambas as composições; as membranas de alumina apresentaram até 1350 °C, permeabilidade praticamente constante, acima desta, até 1375 °C, foi observado um grande aumento na permeabilidade, logo após 1375 °C, foi observada uma forte queda. Quanto às membranas de zirconia observou-se valores praticamente constantes.

Belouatek et al (2005) prepararam suportes inorgânicos para tratamento de efluentes. Os suportes foram preparados a partir de uma barbotina constituída de argila (21%), vários tipos de caulim (35%), feldspato (20%) e quartzo (24%). Quatro diferentes suportes de membranas tubulares foram preparados: misturando a barbotina com 1% de carvão ativado, misturando a barbotina com 3% de alumina, depositando uma camada de material da própria barbotina no suporte e depositando uma segunda camada da mistura da barbotina com 3% de óxido de titânio. Todos os suportes foram queimados em temperatura de 1150 °C. O ensaio de fluxo foi feito em operação de filtração em escoamento tangencial por 3 h a uma pressão de 3,5 bar. O suporte com carvão ativado apresentou a mais alta porosidade (46,79%) em virtude da volatilização do carvão ativado durante a queima. O ensaio de fluxo com água destilada mostrou que o fluxo variou diretamente proporcional com a porosidade para todos os materiais estudados.

Silva (2006) desenvolveu membranas tubulares de cordierita conformadas pelo processo de extrusão, utilizando quatro temperaturas de sinterização diferentes (1150, 1200, 1250 e 1280 °C), com um patamar constante de 60 min e observou que a elevação da temperatura de sinterização, provocou diminuição da porosidade e aumento no tamanho dos poros das membranas. A diminuição da porosidade ocorreu porque a elevação da temperatura de sinterização provocou, além de crescimento de grãos, formação de fase líquida, conferindo uma maior densificação. Por outro lado, o aumento no diâmetro médio dos poros das membranas se deveu provavelmente ao escoamento da fase líquida formada, preenchendo os poros menores e conseqüentemente aumentando os poros maiores. Quanto ao ensaio de fluxo tangencial com água destilada, as membranas sinterizadas a 1280 °C obteve o maior fluxo, seguindo-se das de 1250, 1200 e, finalmente, as de 1150 °C, isto porque o fluxo é mais influenciado pelo tamanho do poro do que pela porosidade.

Saffaj et al (2006) prepararam e caracterizou diversos tipos de suportes para membranas cerâmicas de microfiltração e ultrafiltração a partir de argila marroquina natural. Pós de argila misturados com alguns aditivos orgânicos foram extrudados para formar um suporte tubular poroso e, em seguida foram queimados em várias temperaturas de sinterização. Este tubo cerâmico poroso foi usado como suporte para preparo de membranas de microfiltração e ultrafiltração, as quais foram usadas para filtração de eletrólitos e de soluções com corantes. No intervalo entre 1100 e 1175 °C ocorreu aumento no diâmetro dos poros. Neste mesmo intervalo a porosidade diminuiu. Já no intervalo de 1175 até 1225 °C ocorreu fenômeno contrário, ou seja, diminuição do diâmetro dos poros. Quanto à porosidade, continuou diminuindo. Esta publicação não explica a causa do aumento no diâmetro dos poros no primeiro intervalo, nem comenta sobre a queda da porosidade, explica apenas que no segundo intervalo a diminuição do diâmetro dos poros foi causado pela densificação do material.

França (2006) demonstrou que as membranas cerâmicas tubulares assimétricas confeccionadas a partir de aluminas nacionais

(brasileiras) quando utilizadas no tratamento de efluentes sintéticos apresentou elevada eficiência com relação a turbidez, reduzindo os valores para próximos de zero, principalmente com as membranas cerâmicas que apresentaram menor espessura da camada ativa e maior uniformidade da alumina.

Maia (2006) preparou membranas cerâmicas tubulares confeccionadas com alumina de diferentes tamanhos de poros e também com camada ativa de zircônia, para separação de água/óleo (proporção de 1000 ppm na alimentação) mostrou que em todas as membranas estudadas, o líquido permeado apresentou concentração abaixo de 7 ppm, apresentando especificações para uso na rejeição e no descarte.

Chen et al (2008) prepararam suportes macroporosos para membranas utilizando caulim, aditivo $\text{Al}(\text{OH})_3$ e alumina. Foram feitas várias composições e sinterizadas em várias temperaturas para formação de mulita. Foram estudados os efeitos das composições e das temperaturas de sinterização na morfologia, na estrutura do poro e na porosidade. Foi observado que o excesso de SiO_2 no caulim foi consumido rapidamente pela adição da alumina com a formação da mulita secundária em temperaturas de sinterização variando de 1300 a 1500 °C. Durante o processo de queima, na etapa de sinterização, as formas agulhadas da mulita resultaram numa boa estrutura de poros com boa resistência mecânica. Sendo assim, o suporte é adequado para preparação de membranas cerâmicas assimétricas. A estrutura dos poros e a morfologia do suporte podem ser controlados pelo ajuste da composição (50 a 72% de alumina) e pela temperatura de sinterização entre 1300 e 1550 °C.

Dong et al (2009) desenvolveram mulita porosa para uso em suportes de membrana cerâmica utilizando, além da mulita, uma mistura de resíduos industriais, cinzas e bauxita, por prensagem a seco, seguida de queima com temperaturas na etapa de sinterização variando de 1200 a 1550 °C. Foi observado que o diâmetro máximo dos poros e o diâmetro médio dos poros diminuíram um pouco no intervalo entre 1200 e 1250 °C. Isto foi atribuído, provavelmente, a uma menor densificação no primeiro estágio da sinterização. De 1250 a 1500 °C, tanto o diâmetro máximo como o médio cresceram

gradualmente, já que durante a sinterização, as partículas maiores receberam materiais e cresceram (reprecipitação). Quando a temperatura de sinterização aumentou de 1500 para 1550 °C, o diâmetro máximo do poro continuou aumentando, mas o diâmetro médio dos poros diminuiu, isto porque a amostra se tornou muito densa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Tomando como base a composição de uma massa cerâmica utilizada por uma indústria local, foi desenvolvida uma composição para produzir as membranas cerâmicas, a qual é composta com as seguintes matérias-primas:

- argila *ball clay*, proveniente de Alhandra, PB, cedida por uma indústria local → 44%;
- caulim, proveniente do Junco do Seridó, PB, também cedido por uma indústria local → 21%;
- chamote, obtido após calcinação da argila *ball clay* a 1300 °C, também cedido por uma indústria local → 35%.

A composição acima foi denominada como sendo composição 1. Baseando-se na composição 1, foi desenvolvida outra formulação, denominada de composição 2, composta com as matérias-primas abaixo:

- argila *ball clay*, proveniente de Alhandra, PB, coletada no Laboratório de Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG) → 44%;
- caulim, proveniente do Junco do Seridó, PB, também coletado no Laboratório de Processamento (UAEMa/UFCG) → 21%;
- óxido de alumínio, proveniente da Alcoa, PE, também coletado no Laboratório de Processamento (UAEMa/UFCG) → 35%.

Vale salientar que a argila *ball clay* e o caulim, apesar de serem da mesma região da Paraíba (Alhandra e Junco do Seridó respectivamente),

foram coletados de jazidas e em épocas diferentes, apresentando desta maneira, características diferentes como discutidas no capítulo 5 (Resultados e Discussão).

Comparando-se as duas composições, pode-se verificar que os mesmos percentuais de argila *ball clay* e de caulim foram mantidos para permitir trabalhabilidade na massa cerâmica, uma vez que, estes materiais fornecem plasticidade à massa cerâmica possibilitando o processamento via extrusão.

4.2. Metodologia

4.2.1. Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização

As massas cerâmicas (composições 1 e 2) antes da sinterização foram submetidas às caracterizações física e mineralógica.

4.2.1.1. Caracterização Física

A caracterização física das duas composições foi feita através da análise granulométrica por difração de laser.

Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos.

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de

partículas. A análise foi determinada por via úmida com material peneirado em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074 mm) e dispersas em 15 ml de água destilada em dispersor ultra sônico por 10 min. Para facilitar a dispersão, foram colocadas duas gotas de pirofosfato de sódio (agente dispersante). Em seguida, este material foi colocado num sistema analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro), marca Cilas, modelo 1064 LD, que possui faixa analítica de 0,04 a 500 µm e emissores de laser secundários para uma melhor precisão na faixa do sub-micron. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

4.2.1.2. Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica das duas massas cerâmicas, antes da sinterização, foi feita através da análise termogravimétrica, análise química e difração de raios X.

Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) são úteis em processos de produção de cerâmica, pois indicam as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem as transformações endotérmicas e exotérmicas. Outro ponto importante é com relação a interpretação das transições físicas e reações químicas que ocorrem na massa cerâmica antes de sua sinterização.

Com estes dados determina-se a curva de queima ideal, definindo as taxas de aquecimento e os patamares para a etapa de sinterização, evitando assim, não conformidades como trincas e quebras nas membranas durante o processo de queima.

As amostras das massas, composições 1 e 2, foram peneiradas em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074 mm) e submetidas à análise térmica através do Analisador Térmico, modelo RB – 3000 – 20, fabricado pela empresa BP Engenharia, com taxa de aquecimento de 12,5 °C/min. A temperatura máxima utilizada foi de 1000 °C. Os dois ensaios foram feitos no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

Análise Química

A análise química trata-se de uma das análises mais importantes e de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas.

Numa análise química clássica normalmente se determinam: teor de umidade, perda ao fogo, matéria orgânica e óxidos presentes, tais como, Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O e Na_2O . Neste trabalho foram determinados os teores de perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , CaO e resíduos insolúveis.

As duas massas cerâmicas foram submetidas à análise química, segundo técnicas clássicas, instrumentais e complexiométricas, seguindo as normas do Laboratório de Análises de Minerais (LAM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) (LAM, 2000).

Difração de Raios X

Para identificação das fases cristalinas nas massas cerâmicas, composições 1 e 2, antes da sinterização, foram feitos os ensaios de difração de raios X no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

O equipamento utilizado foi o Difratorômetro de raios X modelo XRD-6000 fabricado pela empresa Shimadzu. Os dados básicos para o processamento destes ensaios foram os seguintes:

- radiação k_{α} do Cobre;
- tensão de 40 kV;
- corrente de 30 mA;
- faixa de varredura – ângulo 2θ variando de 2 a 60°;
- velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°.

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

Para este ensaio, as amostras das massas cerâmicas, antes da queima, foram preparadas da seguinte maneira (para cada composição): coletou-se uma amostra da massa, em seguida, a amostra foi submetida ao processo de secagem em estufa com temperatura controlada em 95 °C onde ficou durante 24 h. Após a secagem, a massa foi peneirada em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074 mm) e acondicionada em porta amostra de alumínio.

4.2.2. Preparação das Membranas Cerâmicas

O processo para produção das membranas cerâmicas e sua caracterização seguiram os passos conforme a seguir:

Preparo da Massa Cerâmica

As matérias-primas devidamente secas foram pesadas de acordo com os percentuais, tanto da composição 1 como da composição 2, discriminados no item 4.1 deste capítulo. O peso total de cada composição foi fixado em 3,0 kg.

As composições 1 e 2 foram submetidas à moagem a seco em moinho de bolas para minérios, tipo Bond, marca Marconi, modelo MA 701/21,

localizado no Laboratório de Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG). O tempo de moagem para cada composição foi de 6 horas a uma rotação de 40 rpm. Após a moagem, cada composição transformou-se numa massa homogênea, em forma de pó, sendo logo depois, submetida a peneiramento em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074mm).

As massas peneiradas foram levadas até um misturador planetário, modelo BAM.12, fabricado pela empresa METVISA – Metalúrgica Visa Ltda, instalado no Laboratório de Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG). Junto a cada massa, adicionou-se água e aditivos líquidos até a obtenção de massas homogêneas com plasticidade e umidade adequadas ao processo de extrusão. A umidade de processamento para as duas composições ficou em 19%, medida por diferença de peso entre massa úmida e massa seca.

Extrusão à Vácuo

A extrusão das duas massas foi realizada numa extrusora a vácuo, modelo 051, fabricada pela empresa Verdés, instalada no Laboratório de Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

O ferramental utilizado foi confeccionado em aço VC 131, temperado. A matriz tem formato anelar, com diâmetro externo do anel medindo 10,9 mm e com um pino cilíndrico no centro, de diâmetro 7,7 mm. Sendo por isto que as peças extrudadas adquirem formato tubular.

Secagem e Corte

As peças extrudadas de ambas as massas foram submetidas a duas etapas de secagem. Na primeira etapa as peças foram submetidas à uma

secagem natural, durante cinco dias. Na segunda etapa foram levadas a uma estufa com temperatura controlada em 95 °C onde ficaram durante 24 h.

Após a secagem, as peças cerâmicas tubulares das duas composições foram serradas com comprimento de 87 e 93 mm, respectivamente, em virtude da retração diferenciada para as duas composições estudadas.

Queima

As peças produzidas a partir das duas composições foram queimadas obedecendo a quatro curvas de queima diferentes. As queimas foram realizadas em forno elétrico fabricado pela empresa MAITEC – Materiais Industriais Técnicos Ltda, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

A fase de aquecimento durante o processo de queima das membranas foi feita baseando-se na curva da análise termogravimétrica (TG) das duas massas cerâmicas. As taxas de aquecimento foram as seguintes: 2 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 400 °C; 1 °C/min, de 400 °C até 700 °C e 3 °C/min, de 700 °C até atingir as seguintes temperaturas máximas (TM):

- a) 1ª curva – 1150 °C;
- b) 2ª curva – 1200 °C;
- c) 3ª curva – 1250 °C;
- d) 4ª curva – 1300 °C;

O tempo no patamar de sinterização de cada curva foi de 1 h. Após o patamar da etapa de sinterização o forno foi desligado automaticamente, resfriando-se naturalmente, por um período de 12 h, atingindo assim, 40 °C, quando então, as membranas foram retiradas do forno e deixadas em repouso até a temperatura ambiente. A Figura 4.1 mostra a curva de queima identificando a temperatura máxima de sinterização.

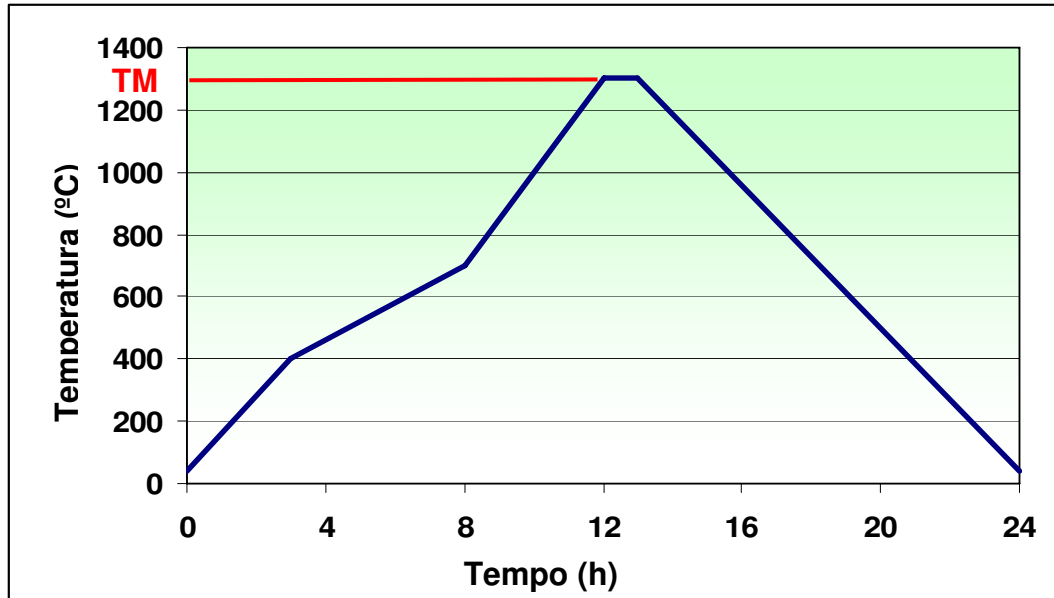


Figura 4.1. Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas.

Todo processo de produção das membranas cerâmicas está descrito no fluxograma da Figura 4.2.

4.2.3. Caracterização Física e Morfológica das Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas das duas formulações foram caracterizadas por análise dimensional, microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio e medidas de fluxo.

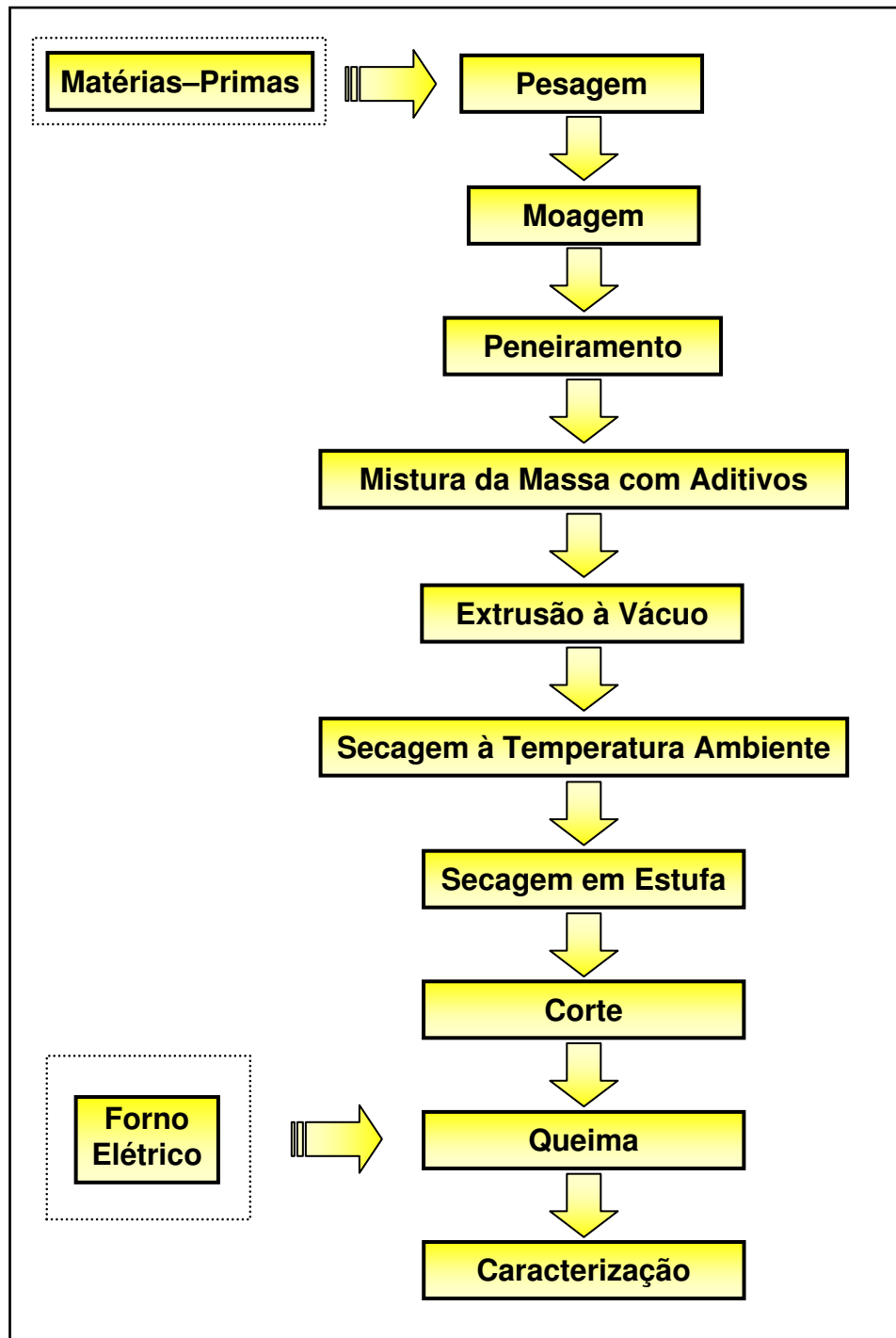


Figura 4.2. Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas.

Análise Dimensional

As análises dimensionais das membranas cerâmicas, composições 1 e 2, foram feitas utilizando um paquímetro quadrimensional, com escala de zero a 150 mm. As medidas foram efetuadas após a fase de secagem em estufa (antes da queima) e logo após a queima. Foram feitas medidas do comprimento, bem como, do diâmetro externo e do diâmetro interno das membranas.

A fórmula para cálculo da retração do comprimento e dos diâmetros foi a seguinte:

$$R = \left(\frac{D_a}{D_q} - 1 \right) \times 100 \% \quad [4.1]$$

Onde:

R – retração da membrana (%).

D_a – dimensão do comprimento ou do diâmetro da membrana após a secagem em estufa (antes da queima) (em mm).

D_q – dimensão do comprimento ou do diâmetro da membrana após a queima (em mm).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural das membranas cerâmicas, bem como, a distribuição e tamanho de poros foi realizada por meio das micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura LEO 1430 com as seguintes características:

- resolução de 3,5 nm a 30 kV (tungstênio);
- faixa de magnificação: de 15 a 300000 X.

O recobrimento nas amostras de cerâmica foi feito por pulverização de carbono pelo equipamento Emitech 550X. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica que permite a análise de uma ampla faixa de poros (0,003 μ m a 360 μ m), além disso, fornece outras informações relativas à estrutura da amostra, permitindo assim, uma caracterização física precisa. Entre os dados resultantes da porosimetria, os principais são: porosidade percentual, volume total dos poros e distribuição do tamanho dos poros de acordo com o volume ocupado pelo mercúrio.

O ensaio de porosimetria de mercúrio nas membranas, composições 1 e 2, sinterizadas à 1150, 1200, 1250 e 1300 °C foi realizado no Laboratório de Cerâmica, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. O equipamento utilizado para o ensaio foi o Porosímetro de mercúrio, marca Aminco-USA, modelo 5000 PSI.

Medidas de Fluxo das Membranas Cerâmicas

Este ensaio foi feito por meio de fluxo com escoamento tangencial utilizando água dessalinizada. O sistema foi montado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Metodologia do ensaio: para cada composição, foram coletadas amostras de membranas cerâmicas, sendo três de cada temperatura de sinterização, 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

O sistema (ver Figura 4.3) consiste de uma bancada contendo os seguintes componentes:

- reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;
- bomba centrífuga, marca Procon, série 5, 1725 rpm, pressão máxima de 250 psi (17 bar), com vazão ajustada em 300 l/h, acionada por motor elétrico monofásico com potência de 1/2 CV,
- um reator de aço inoxidável, com vedações de anéis “o’ring”, para colocação da membrana cerâmica em seu interior;

-
- dois manômetros, com escalas de 0 a 14 Bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema;
 - um becker de 100 mL para coletar a água permeada pela membrana cerâmica;
 - uma balança digital, marca Gehaka, modelo BG.1000, com precisão de 0,01 g, para pesar a água permeada pela membrana;
 - um cronômetro digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas;

A metodologia para funcionamento do sistema e coleta da água permeada pela membrana foi a seguinte:

1. encheu-se o reservatório com água dessalinizada;
2. foi colocada uma amostra de membrana dentro do reator para ajustes no sistema;
3. acionou-se a bomba centrífuga;
4. aguardou-se tempo necessário até o surgimento da água permeada pela membrana;
5. através do controle da abertura das três válvulas de esfera instaladas no sistema, foi ajustada a pressão em 5,0 bar e a vazão em 300 l/h. Estes valores de pressão e vazão foram escolhidos em função do fluxo permeado pelas membranas, já que os ensaios efetuados com pressões inferiores obtiveram fluxos muito baixos, inviabilizando os dados obtidos.
6. a água permeada foi coletada utilizando o becker de 100 mL durante o período de 60 seg;
7. decorridos 60 seg, o becker de 100 mL (com a água permeada) foi recolhido e, em seu lugar, foi colocado um becker de 150 mL. O becker de 100 mL foi levado até a balança digital, onde foi pesado;
8. o valor do peso do conjunto becker/água permeada foi anotado numa planilha, assim como, o tempo da coleta;

9. a água permeada foi devolvida ao reservatório do sistema e o becker de 100 mL foi submetido a secagem;
10. a coleta de nova água permeada pela membrana aconteceu exatamente no tempo de 4 min, permanecendo até os 5 min. Para isto, o becker de 100 mL foi colocado no lugar do becker de 150 mL para uma nova coleta;
11. este procedimento de coleta de água permeada foi mantido obedecendo aos mesmos intervalos de tempo, ou seja, entre 8 e 9 min, 12 e 13 min, e assim sucessivamente, até que o peso das coletas do conjunto becker/água permeada se mantivessem praticamente constante, demonstrando que, a partir deste momento, o fluxo permaneceu praticamente estabilizado.

A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática do sistema de fluxo com escoamento tangencial utilizado para medir a quantidade de água permeada pela membrana cerâmica.

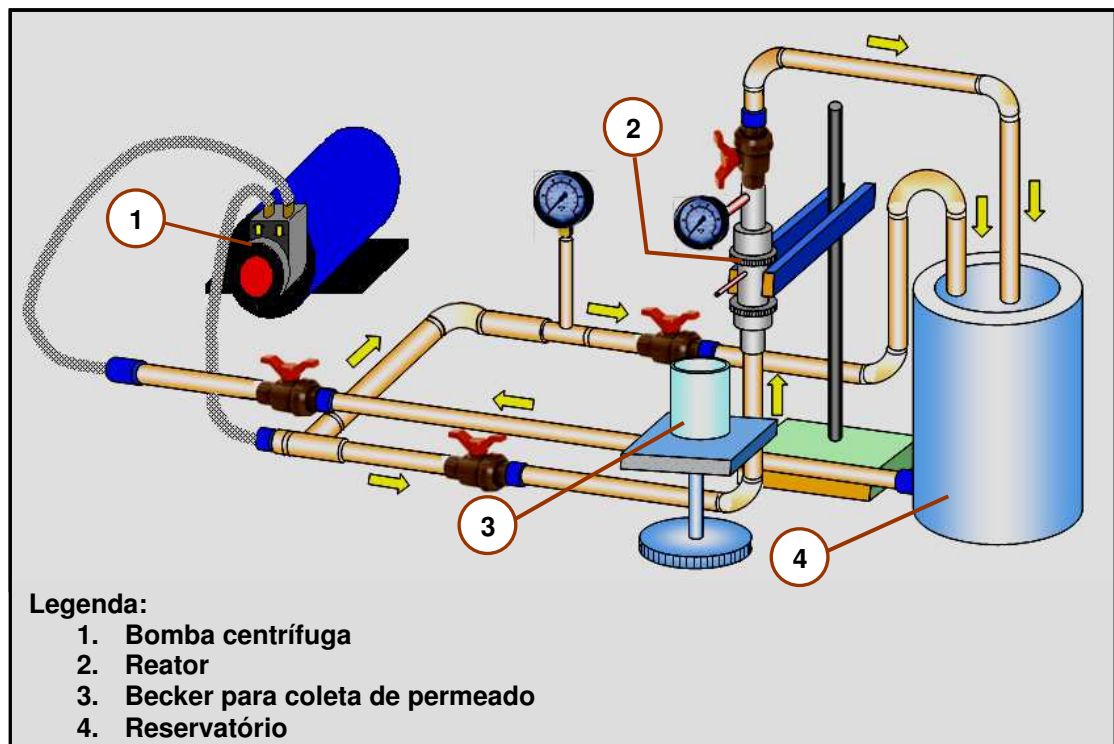


Figura 4.3. Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo com escoamento tangencial.

Para o ensaio de medida de fluxo, foi feita uma impermeabilização nas duas extremidades das membranas cerâmicas utilizando um adesivo epóxi. Este procedimento é importante, pois evita a penetração da água pela secção transversal da membrana, o que alteraria o resultado da análise.

Para determinação do fluxo permeado em função do tempo foi considerada a área interna da membrana, sendo descontada a parte impermeabilizada, conforme desenho da Figura 4.4. O cálculo da área útil das membranas (A) foi feito conforme equação abaixo:

$$A = \pi \times d \times l \quad [4.2]$$

Onde:

d – diâmetro interno da membrana (m).

l – comprimento útil da membrana: $l = 50 \text{ mm}$ ou $0,05 \text{ m}$ (Figura 4.4).

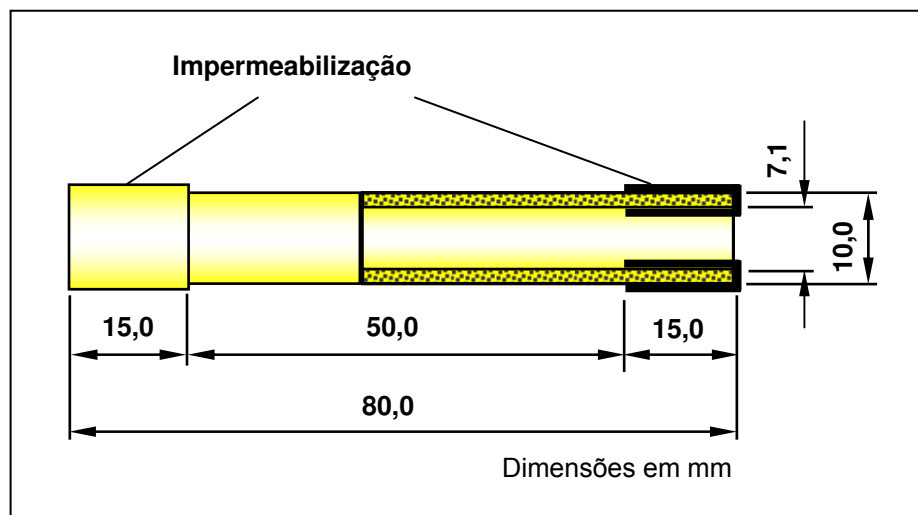


Figura 4.4. Principais dimensões da membrana cerâmica.

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

$$J_0 = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \times A} \quad [4.3]$$

Onde:

$m_{\text{água}}$ – 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.

Os valores dos fluxos permeados foram calculados por planilhas eletrônicas usando o programa Excel. As Tabelas de 1 a 4, em anexo, mostram os resultados.

4.2.4. Aplicação das Membranas Cerâmicas Desenvolvidas

Para aplicação das membranas desenvolvidas neste estudo foi escolhida amostra de água proveniente do açude Epitácio Pessoa, localizado no Cariri paraibano, município de Boqueirão, a 166 km de João Pessoa. O açude Epitácio Pessoa é o segundo maior reservatório da Paraíba. Sua bacia se estende pelos municípios de Boqueirão, Cabaceiras e São Miguel.

A represa abastece as cidades de Campina Grande, Boqueirão, Queimadas, Pocinhos, Caturité, Riacho de Santo Antônio e Barra de São Miguel. Na época de sua construção, a capacidade de armazenamento do açude inicialmente era de 536000000 de m³, mas, com o assoreamento, hoje esta capacidade foi reduzida para 411686287 m³. A sua lâmina d'água abrange uma superfície em torno de 2700 ha (AESAs, 2009).

4.2.4.1. Análises da Água do Açude Epitácio Pessoa

A amostra da água do açude Epitácio Pessoa foi submetida à análise granulométrica e análise físico-química antes da passagem pelas membranas de cerâmica. Os resultados foram comparados e discutidos.

Análise Granulométrica

A análise granulométrica das partículas em suspensão na água do açude foi feita por intermédio do mesmo sistema analisador de tamanho de partículas por difração a laser, descrito no item 4.2.1.1.

Análise Físico-química

A análise físico-química da água do açude foi feita no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Os ensaios realizados foram os seguintes:

- condutividade elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- potencial hidrogeniônico, pH;
- turbidez, (UTN);
- cor;
- odor;
- sabor;
- dureza em cálcio (Ca^{++}), mg/L;
- dureza em magnésio (Mg^{++}), mg/L;
- dureza total (CaCO_3), mg/L;
- sódio (Na^+), mg/L;
- potássio (K^+), mg/L;
- ferro total, mg/L;
- alcalinidade em hidróxidos, mg/L (CaCO_3);
- alcalinidade em carbonatos, mg/L (CaCO_3);
- alcalinidade em bicarbonatos, mg/L (CaCO_3);
- alcalinidade total, mg/L (CaCO_3);
- sulfato (SO_4^-), mg/L;
- cloreto (Cl^-), mg/L;

-
- nitrato (NO_3^-), mg/L;
 - nitrito (NO_2^-), mg/L;
 - sílica, mg/L (SiO_2);
 - ILS (Índice de Saturação de Langelier);
 - total de sólidos dissolvidos secos a 180°C , mg/L;

4.2.4.2. Medidas de Fluxo das Membranas Utilizando a Água do Açude Epitácio Pessoa

Este ensaio foi feito por meio de fluxo com escoamento tangencial utilizando a mesma metodologia feita para água dessalinizada, conforme já descrito no item 4.2.3.

A água foi coletada no dia 12 de maio de 2009, na sangria do açude, após um período chuvoso, o que provocou um aumento na turbidez da água.

4.2.5. Fluxo Relativo das Membranas Cerâmicas

O fluxo relativo das membranas feitas a partir das duas composições foi determinado comparando-se o fluxo das membranas em água dessalinizada e na água do açude, conforme equação abaixo:

$$J_R = \frac{J}{J_0} \quad [4.4]$$

Onde:

J_R – Fluxo relativo;

J – Fluxo utilizando a água do açude Epitácio Pessoa permeada pelas membranas (kg/h.m^2);

J_0 – Valor médio do fluxo permeado pelas membranas utilizando a água dessalinizada (kg/h.m^2), após atingir o estado estável.

4.2.6. Variação da Turbidez e Taxa de Rejeição das Membranas Cerâmicas

A variação da turbidez em função da aplicação das membranas, assim como, a taxa de rejeição foram determinados em função da retenção das partículas sólidas em suspensão presentes na água do açude Epitácio Pessoa.

A retenção das partículas é mensurada de acordo com os valores obtidos da turbidez da água antes e depois da passagem pelas membranas cerâmicas. Assim sendo, o registro da diminuição da turbidez da água permeada pelas membranas é indicativo de que os materiais que estavam em suspensão na água foram retidos pelas membranas cerâmicas.

Com relação a taxa de rejeição das membranas cerâmicas, a fórmula utilizada para o cálculo foi a seguinte:

$$T = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad [4.5]$$

Onde:

T – taxa de rejeição da membrana (%);

C – concentração das partículas sólidas em suspensão da água do açude Epitácio Pessoa após permeação pelas membranas;

C₀ – concentração das partículas sólidas em suspensão da água bruta do açude Epitácio Pessoa.

A concentração de partículas foi relacionada com a turbidez da água por serem grandezas lineares, ou seja, o aumento da concentração de partículas em suspensão na água eleva a turbidez na mesma proporção.

O equipamento utilizado para medir a turbidez foi o turbidímetro portátil, marca Hach, modelo 2100P instalado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Queima

5.1.1. Caracterização Física

Análise Granulométrica

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam a distribuição granulométrica das partículas das massas cerâmicas, composições 1 e 2, respectivamente, antes da sinterização. Na Figura 5.1 observa-se que cerca de 36% da massa acumulada tem diâmetro médio equivalente abaixo de 3 μm e cerca de 73% da massa acumulada tem diâmetro médio equivalente abaixo de 9 μm . Já na Figura 5.2, cerca de 36% da massa acumulada tem diâmetro médio equivalente abaixo de 3 μm e cerca de 88% da massa acumulada tem diâmetro médio equivalente abaixo de 20 μm .

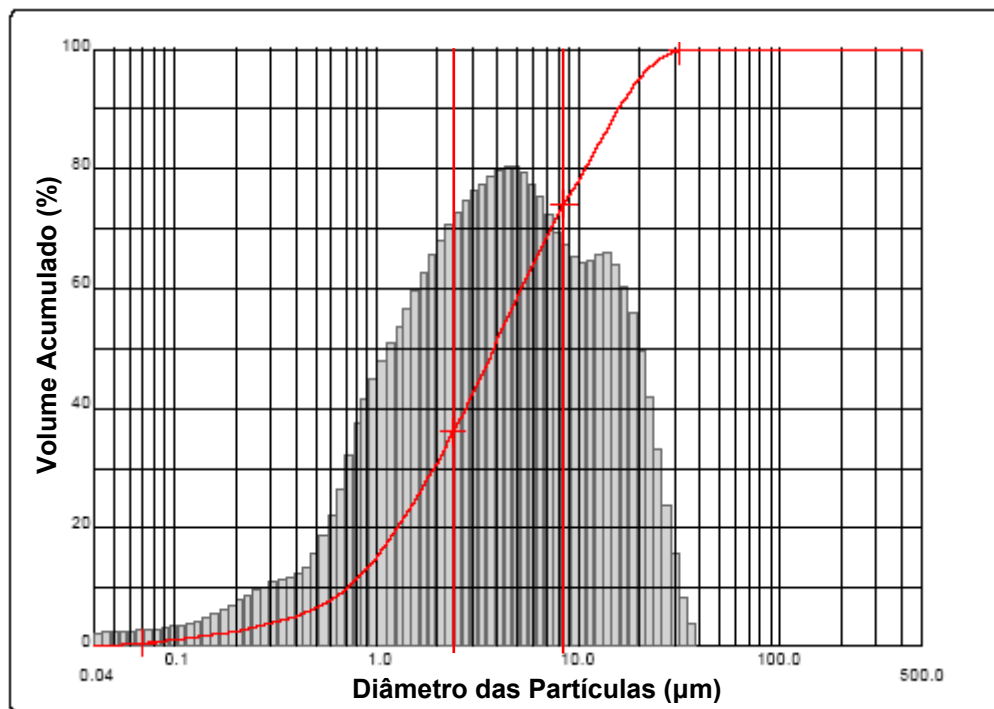


Figura 5.1. Distribuição granulométrica da massa cerâmica, composição 1, antes da sinterização.

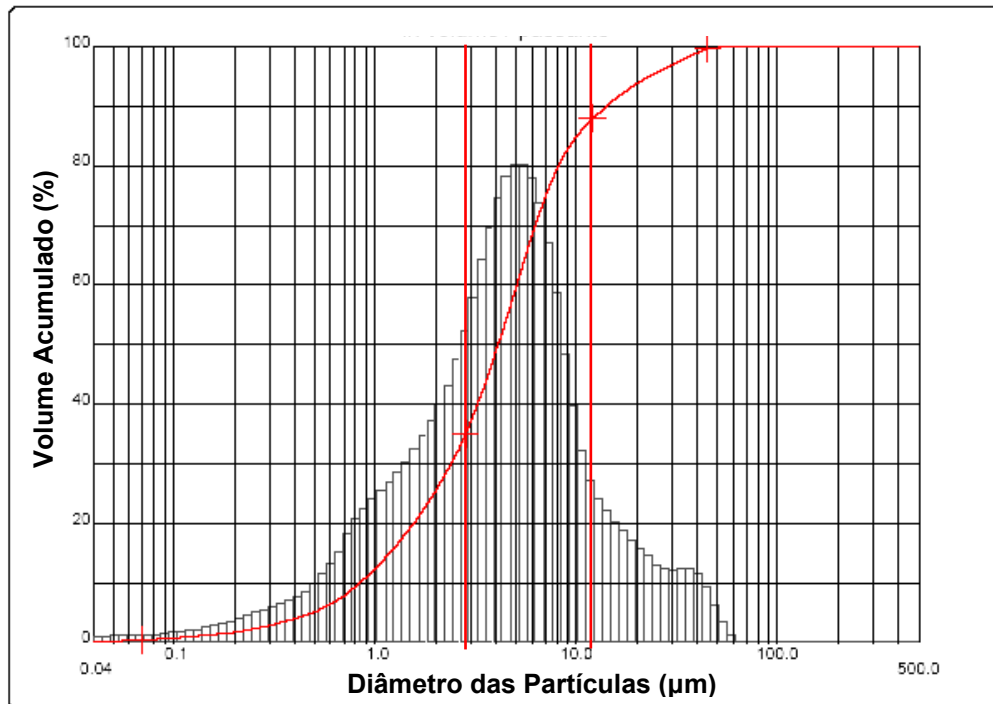


Figura 5.2. Distribuição granulométrica da massa cerâmica, composição 2, antes da sinterização.

A Tabela 5.1 mostra os dados das análises da distribuição granulométrica das massas das composições 1 e 2 antes do processo de queima.

Tabela 5.1. Dados da distribuição granulométrica das massas cerâmicas, antes da queima.

Composição	Diâmetro das Partículas (µm)			
	D 10%	D 50%	D 90%	D Médio
1	0,72	3,80	15,80	6,21
2	0,84	4,08	14,00	6,34

Comparando-se as Figuras 5.1 e 5.2 percebe-se que a distribuição granulométrica da composição 2 é mais estreita que a da composição 1, isto porque o óxido de alumínio adicionado na composição 2,

tem tamanho de partículas mais uniforme do que as partículas presentes no chamote da composição 1.

Baseando-se nestes valores e sabendo que há uma relação entre tamanho de poro e diâmetro de partícula (BURGGRAAF e COT, 1996), observa-se que há um indicativo de que as membranas feitas a partir das massas cerâmicas terão poros dentro da faixa de microfiltração.

5.1.2. Caracterização Mineralógica

Análise Termogravimétrica (TG)

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram as curvas das análises termogravimétricas feitas nas massas cerâmicas antes da queima. Na composição 1 observa-se uma perda de massa de 0,6% até 200 °C, proveniente da perda de massa da água existente. De 200 à 400 °C observa-se uma pequena perda de massa, em torno de 1,4%, em consequência de perda de matéria orgânica. No intervalo entre 400 e 700 °C ocorre a maior perda de massa em todo o processo, cerca de 7,7%, proveniente da perda de hidroxilas. A partir dos 700 °C até o final do ensaio ocorre uma perda de massa de 1,5%. A perda total de massa foi de aproximadamente 11%.

Com relação a composição 2, houve uma perda de massa de 1,5% até 200 °C, de 2,5% no intervalo de 200 a 400 °C, de 10,4% entre 400 e 700 °C, também a maior perda durante o processo, e de 4,9% a partir dos 700 °C até o final do ensaio. A perda de massa da composição 2 até 1000 °C foi de aproximadamente 17%.

Comparando-se as composições, verifica-se que ocorre menor perda de massa na composição 1, isto porque a argila *ball clay* e o caulim presentes na composição 1 têm menos matéria orgânica e hidroxilas que a argila *ball clay* e caulim da composição 2, pois, como já foi dito, estes materiais foram coletados de jazidas diferentes, com conseqüente características mineralógicas também diferentes.

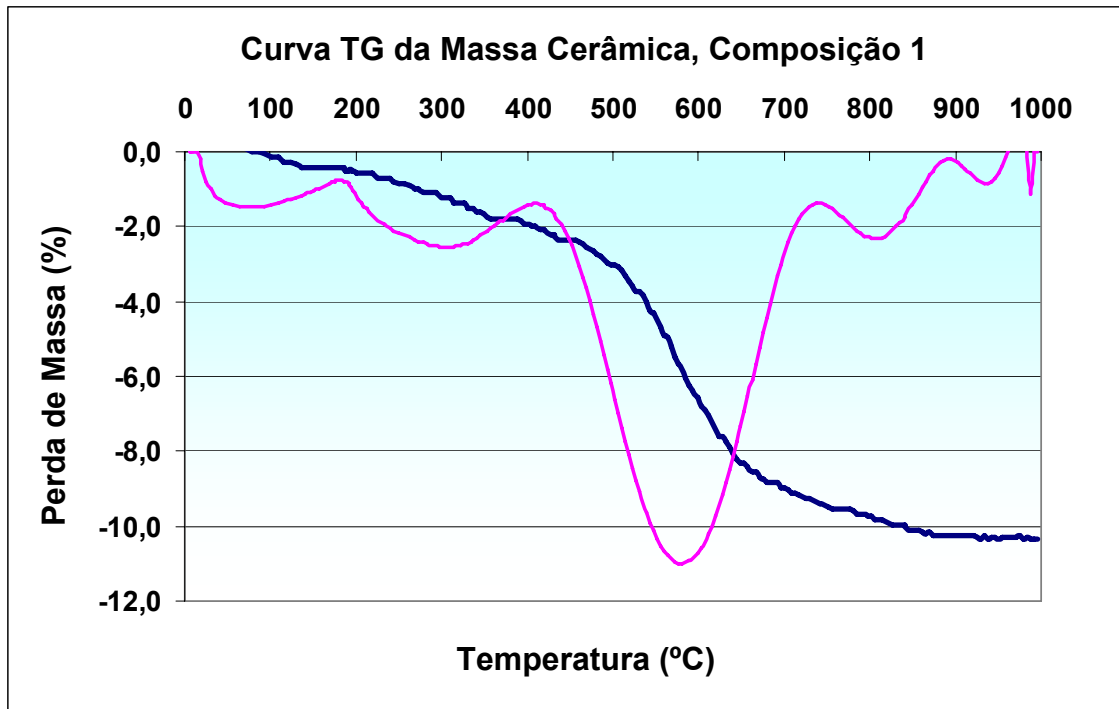


Figura 5.3. Curva TG da composição 1 antes da sinterização.

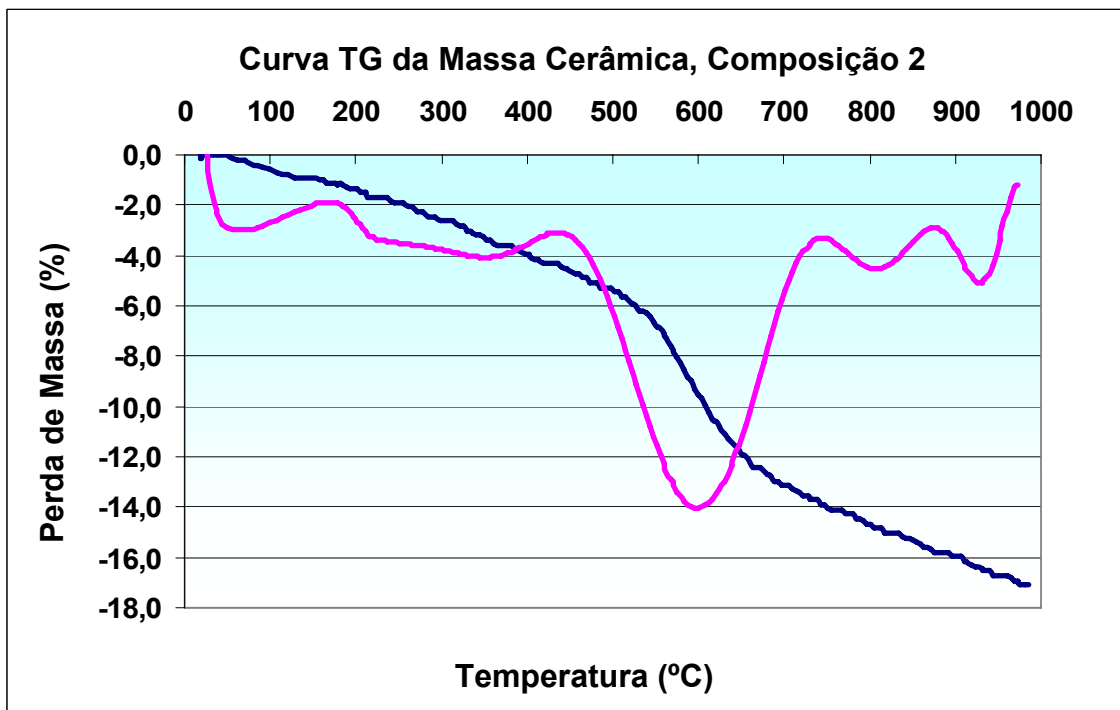


Figura 5.4. Curva TG da composição 2 antes da sinterização.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram ainda as derivadas das curvas TG. Estas curvas confirmam a ocorrência das perdas mais acentuadas no intervalo entre 400 e 700 °C nos dois gráficos.

De acordo com este ensaio, a curva para queima das membranas de cerâmica deverá ter aquecimento lento no intervalo entre 400 e 700 °C para evitar defeitos durante a etapa de aquecimento, tais como, formação de trincas, deformações ou até mesmo quebras.

Análise Química

A Tabela 5.2 apresenta as composições químicas das massas cerâmicas antes da queima. Com base nestes dados verifica-se que as composições químicas têm altos teores de SiO₂ e Al₂O₃, típica de massas que podem ser submetidas a altas temperaturas de queima. O pequeno percentual de óxido de ferro (Fe₂O₃) presentes nas duas composições é o responsável pela coloração clara após o processo de queima, sendo um pouco mais acentuada na composição 2.

Tabela 5.2. Composições químicas das massas cerâmicas antes da queima.

ÓXIDOS	Percentual em peso	
	Composição 1	Composição 2
Perda ao fogo (PF)	8,46	8,09
Resíduos insolúveis (RI)	4,40	3,42
Óxido de Silício (SiO ₂)	58,85	31,94
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	26,00	49,19
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	1,36	2,40
Óxido de cálcio (CaO)	Traços	Traços
Óxido de Magnésio (MgO)	0,50	Traços
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,30	1,90
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,06	3,00

Outro ponto a destacar são os percentuais dos óxidos de potássio e de sódio, ambos provenientes da argila *ball clay* e do caulim, bem mais elevados na composição 2 em comparação com a composição 1. A presença destes óxidos na composição 2 favorece à formação de fase líquida na etapa de sinterização durante o processo de queima.

Difração de Raios X

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram os resultados das difrações de raios X das massas cerâmicas antes do processo de queima.

Observa-se que o difratograma da composição 1 (Figura 5.5) registra a presença de caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,15, 4,455, 3,57, 2,486, 2,331 e 2,243 Å ; de quartzo, caracterizado por 4,26, 3,343, 2,458, 2,282, 2,128, 1,817 e 1,672 Å ; de mica, caracterizado por 4,11 Å e de óxido de alumínio, caracterizado por 2,5509, 2,38 e 1,9645 Å .

Com relação a composição 2 (Figura 5.6), observa-se que o difratograma registra a presença de caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,15, 4,455, 3,57, 2,486, 2,331, 2,243, e 1,985 Å ; de quartzo, caracterizado por 4,34, 4,26, 3,343, 2,458, 2,282, 2,128, 1,817 e 1,672 Å ; de mica, caracterizado por 9,99, 4,98, 3,87 e 3,72 Å e de óxido de alumínio, caracterizado por 3,4804, 2,5509, 2,38, 2,0857, 1,7402 e 1,6015 Å .

Comparando-se os dois difratogramas, percebe-se que os picos de óxidos de alumínio são bem mais acentuados na massa da composição 2, isto porque nesta composição houve o incremento deste material na formulação.

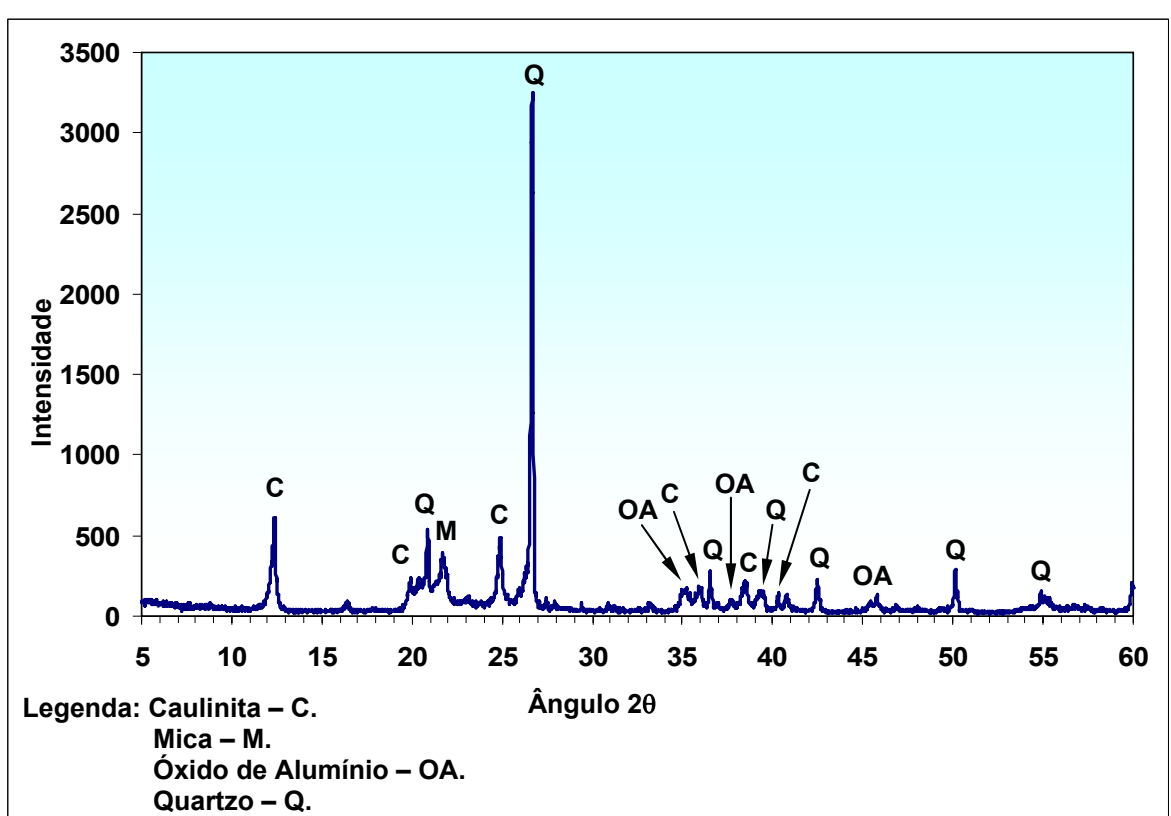


Figura 5.5. Difração de raios X da massa cerâmica, composição 1, antes da queima.

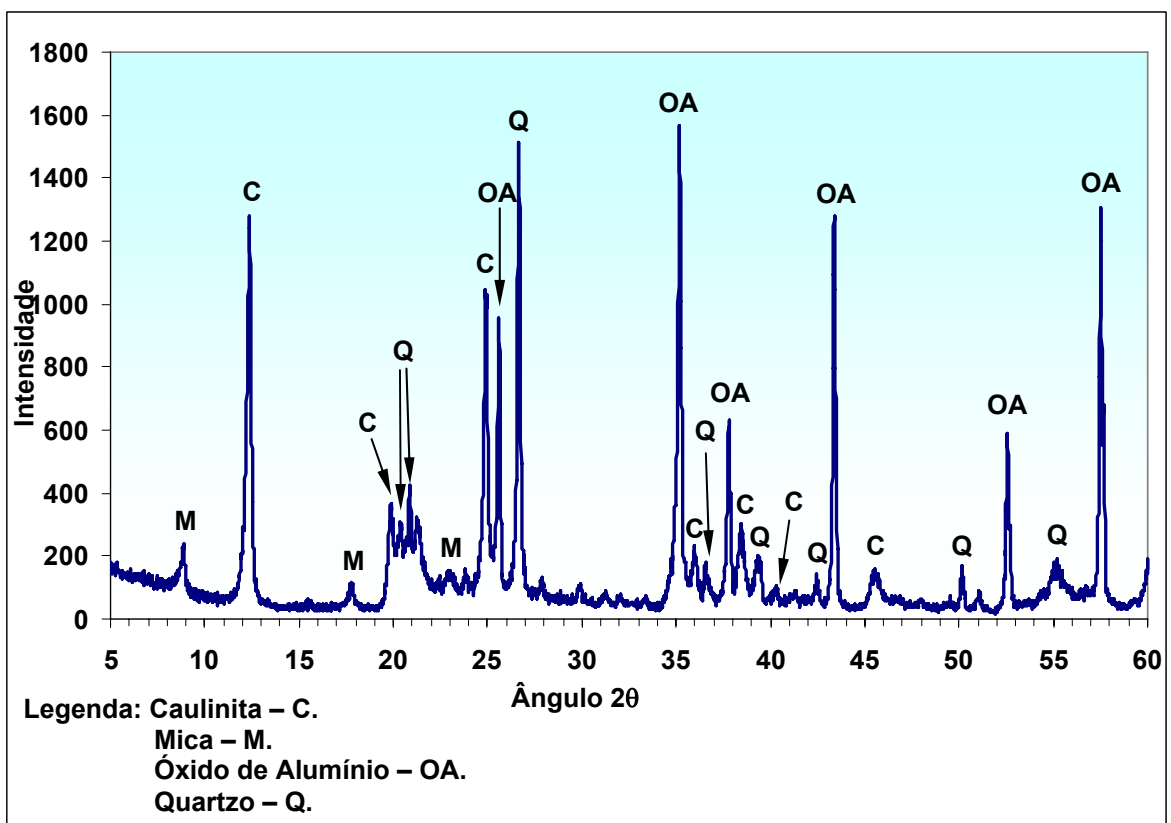


Figura 5.6. Difração de raios X da massa cerâmica, composição 2, antes da queima.

5.2. Caracterização da Massa Cerâmica Após a Queima

5.2.1. Caracterização Mineralógica

Difração de Raios X

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os resultados das difrações de raios X das massas cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300 °C das composições 1 e 2, respectivamente.

Observa-se que o difratograma da composição 1 (Figura 5.7) registra a presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,26, 3,343, 2,500, 2,282, 2,128 e 1,672 Å; de cristobalita, caracterizado pela distancia interplanar de 4,0818 Å; de óxido de alumínio, caracterizado por 2,5509, 2,0857, 1,9645 e 1,6015 Å e de mulita, caracterizado por 5,400, 3,4012, 2,700, 2,5481, 2,4292, 2,2023, 1,8642, 1,8409 e 1,8002 Å.

Com relação a composição 2 (Figura 5.8), observa-se que o difratograma registra a presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,26, 3,343, 2,282 e 2,128 Å; de óxido de alumínio, caracterizado por 3,4804, 2,5509, 2,38, 2,0857, 1,7402 e 1,6015 Å e de mulita, caracterizado por 5,400, 3,4305, 3,4012, 2,8900, 2,700, 2,5481, 2,4292 e 2,2023 Å.

Em ambas as Figuras observa-se que a elevação da temperatura de sinterização nas massas cerâmicas, de 1150 até 1300 °C provocou aumento dos picos da mulita e diminuição dos picos do quartzo e do óxido de alumínio. Isto decorreu em função de que o aumento da temperatura na etapa de sinterização durante o processo de queima provoca uma reação da sílica (SiO₂), presente nas matérias-primas, com o óxido de alumínio (Al₂O₃) formando a mulita (3Al₂O₃2SiO₂). Consequentemente há uma diminuição dos teores de quartzo e de óxido de alumínio e acréscimo no teor de mulita em ambas as massas cerâmicas sinterizadas.

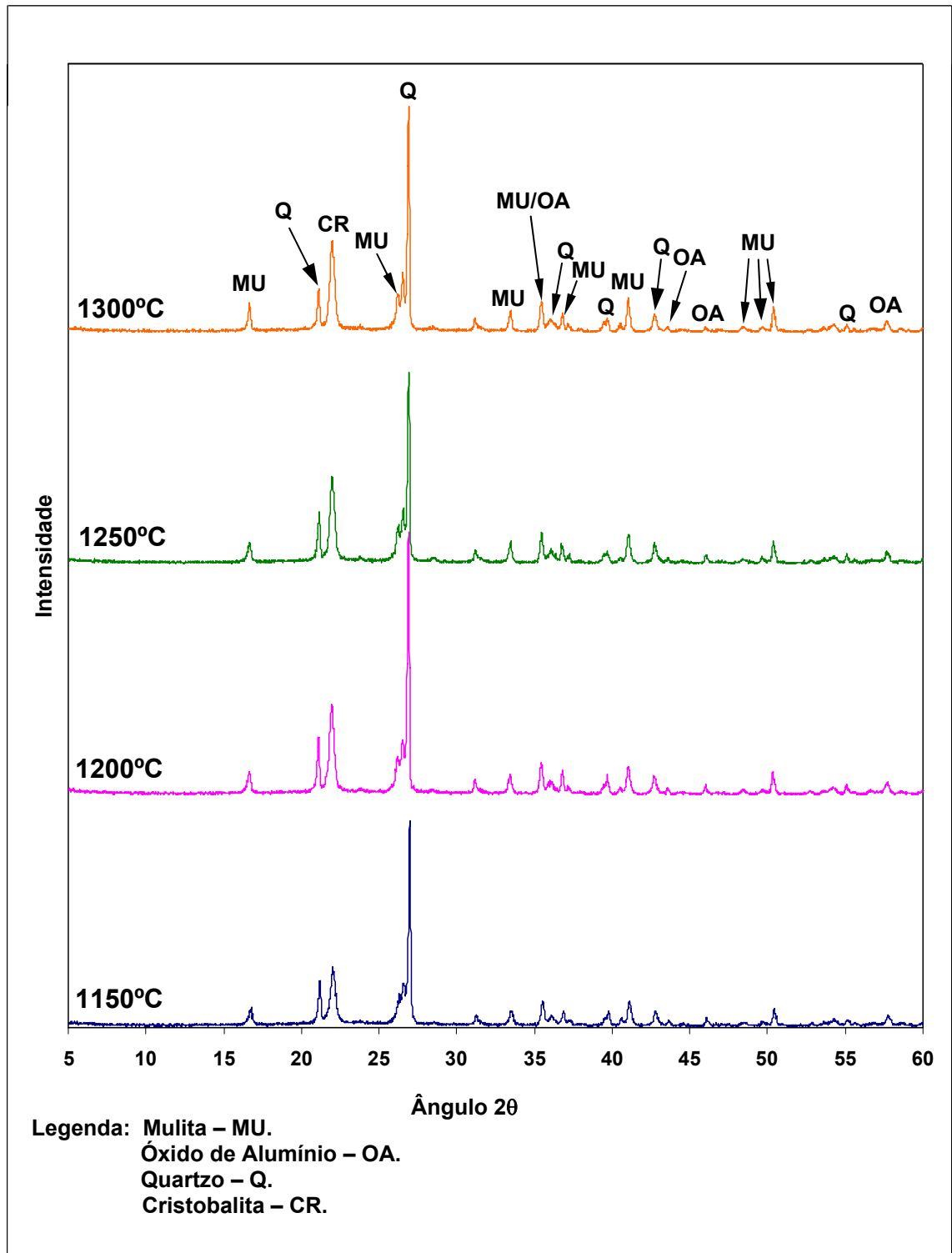


Figura 5.7. Difração de raios X da massa cerâmica, composição 1, sinterizada a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

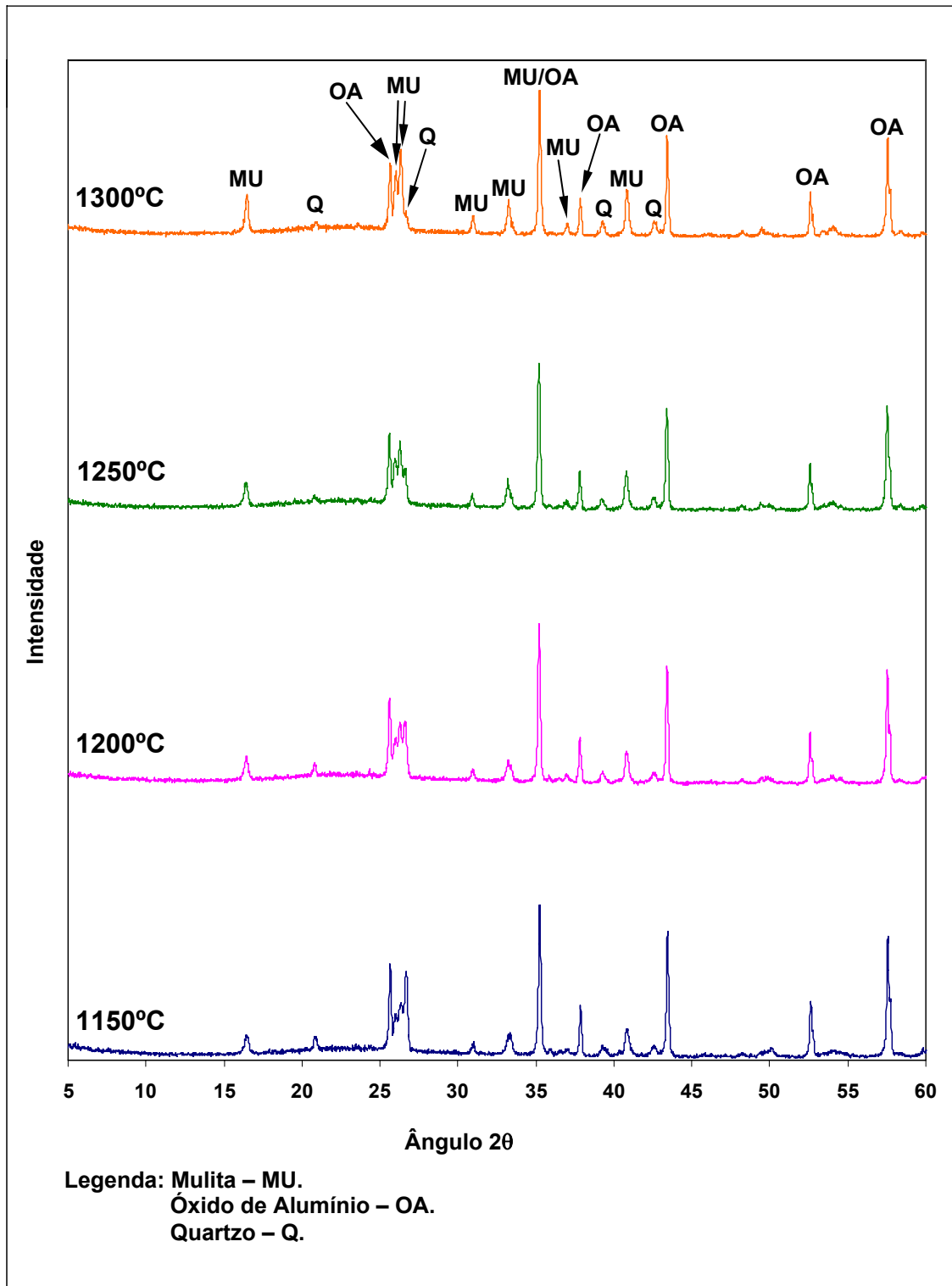


Figura 5.8. Difração de raios X da massa cerâmica, composição 2, sinterizada a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Comparando-se as duas composições, percebe-se picos de maior intensidade de óxido de alumínio no difratograma da composição 2, isto porque o percentual deste material na composição 2 é bem maior que na composição 1, fazendo com que parte deste material seja consumido na formação da mulita.

5.3. Caracterização Física das Membranas Cerâmicas

A Figura 5.9 mostra as imagens obtidas através de câmera fotográfica das membranas produzidas com as composições 1 e 2, nas quatro temperaturas de sinterização.



Figura 5.9. Imagem das membranas de cerâmica em função das composições e das temperaturas de sinterização.

Observou-se nas membranas cerâmicas feitas a partir da composição 1, que o aumento da temperatura de sinterização não provocou variações acentuadas na coloração, uma vez que, o teor de Fe_2O_3 presente nesta massa, que é um dos responsáveis pelo escurecimento da cerâmica, é relativamente baixo.

Já com relação as membranas cerâmicas feitas com a massa da composição 2, observou-se uma pequena variação de cor na membrana sinterizada a 1150 °C em relação as de 1200, 1250 e 1300 °C, também provocado pelo teor de Fe₂O₃.

As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram dados referentes às dimensões das membranas cerâmicas antes e depois da queima confeccionadas a partir das composições 1 e 2.

Tabela 5.3. Dimensões e retração das membranas cerâmicas, composição 1, antes e após a sinterização à 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	DIMENSÕES ANTES DA QUEIMA (mm)			DIMENSÕES APÓS A QUEIMA (mm)			RETRAÇÃO (%)	
	COMPRI-MENTO	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	COMPRI-MENTO	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	COMPRI-MENTO.	DIÂME-TRO
1150	75,84	10,72	7,52	73,50	10,34	7,26	3,2	3,6
1200	75,36	10,72	7,56	72,50	10,26	7,24	3,9	4,4
1250	75,82	10,74	7,58	72,60	10,26	7,24	4,4	4,7
1300	76,00	10,74	7,56	71,98	10,06	7,08	5,6	6,7

Tabela 5.4. Dimensões e retração das membranas cerâmicas, composição 2, antes e após sinterização à 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	DIMENSÕES ANTES DA QUEIMA (mm)			DIMENSÕES APÓS A QUEIMA (mm)			RETRAÇÃO (%)	
	COMPRI-MENTO	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	COMPRI-MENTO	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	COMPRI-MENTO.	DIÂME-TRO
1150	76,82	10,68	7,50	71,00	9,68	6,80	8,2	10,3
1200	77,14	10,70	7,50	70,40	9,56	6,70	9,6	11,9
1250	77,16	10,70	7,50	70,18	9,46	6,66	9,9	13,0
1300	76,86	10,70	7,50	69,90	9,44	6,62	10,0	13,3

As dimensões das membranas cerâmicas antes da queima observadas nas Tabelas 5.3 e 5.4 foram obtidas logo após a secagem em

estufa. Verifica-se que, nesta etapa, houve mais retração nas membranas feitas com a composição 2, pois os diâmetros externos e internos são menores.

Observando-se a Tabela 5.3, composição 1 após a queima, as membranas sofreram retração, tanto com relação ao comprimento quanto em relação ao diâmetro, sendo mais acentuada na temperatura de sinterização de 1300 °C.

Com relação as membranas de cerâmica feitas com a composição 2, observa-se na Tabela 5.4 um acréscimo na retração com a elevação da temperatura de sinterização de 1150 a 1300 °C. Para as duas composições, o aumento da temperatura de sinterização provocou a elevação da retração das membranas cerâmicas.

Comparando-se as duas composições em relação a mesma temperatura na etapa de sinterização, percebe-se que a retração da composição 1 é menor que a retração da composição 2, isto porque os óxidos de potássio, de sódio e de ferro presentes em maior quantidade na composição 2 favorecem a mais formação de fase líquida durante a etapa de sinterização, provocando assim, aumento na retração.

Após o processo de queima, todas as membranas, tanto da composição 1 como da composição 2, foram serradas com o mesmo comprimento, ficando assim, com as dimensões definitivas de acordo com o desenho mostrado na Figura 5.10.

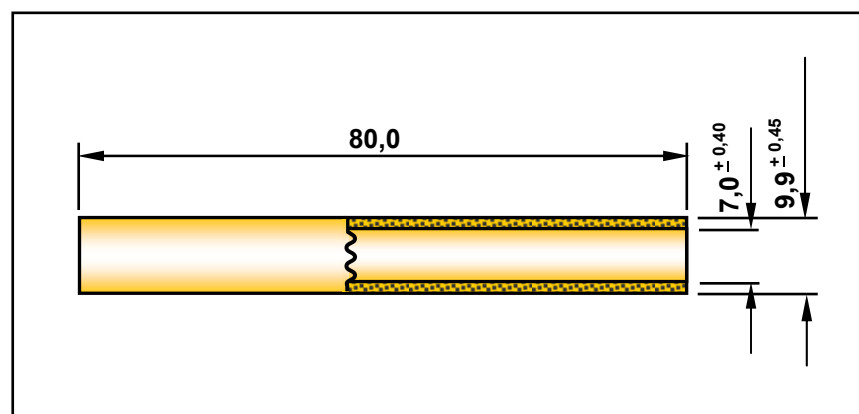


Figura 5.10. Dimensões (em mm) da membrana cerâmica após o processo de queima.

5.4. Caracterização Morfológica das Membranas Cerâmicas

5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 mostram as micrografias das membranas cerâmicas feitas a partir da composição 1, sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300 °C respectivamente, tanto da secção transversal quanto da secção longitudinal.

De acordo com os resultados, percebe-se a presença de poros na secção longitudinal, todos possivelmente com dimensões na faixa de microfiltração. Quanto a secção transversal, observa-se grande tortuosidade.

As micrografias não permitem estimar com precisão o tamanho dos poros nas diferentes membranas, no entanto verifica-se uma diferença no aspecto superficial das micrografias com as membranas sinterizadas em temperaturas maiores (1300 °C) apresentando poros maiores e em menor quantidade.

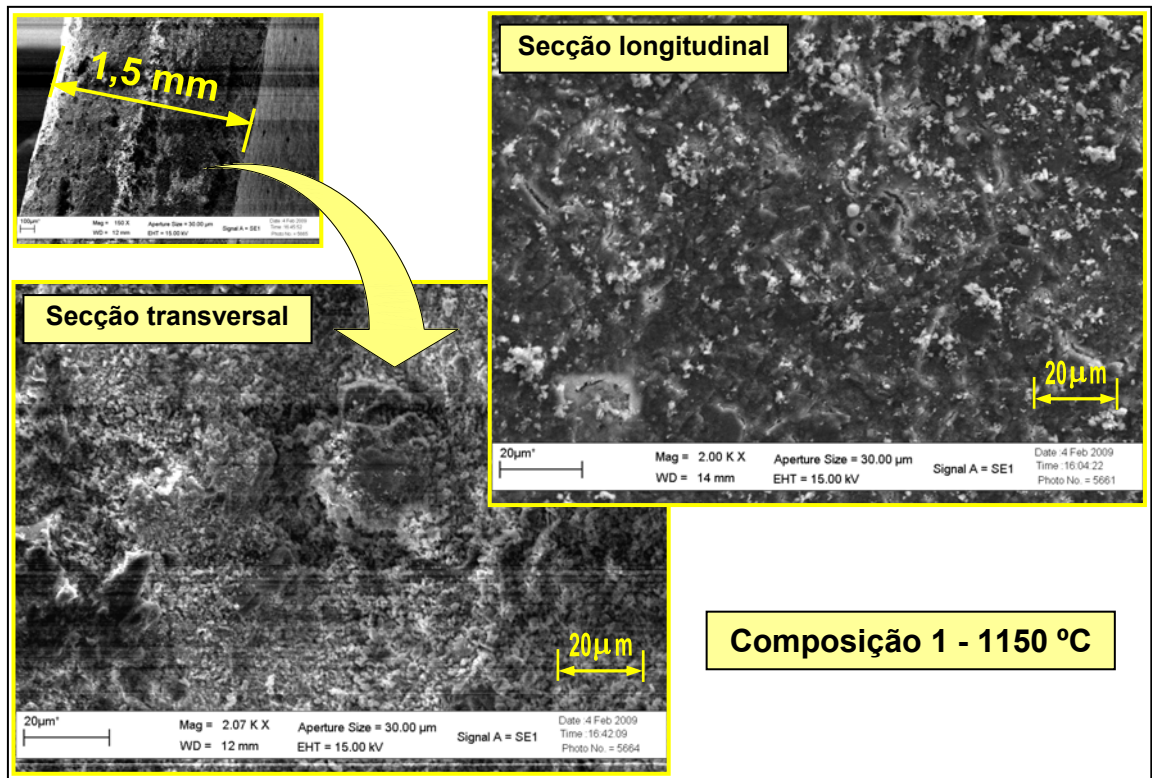


Figura 5.11. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1150 °C.

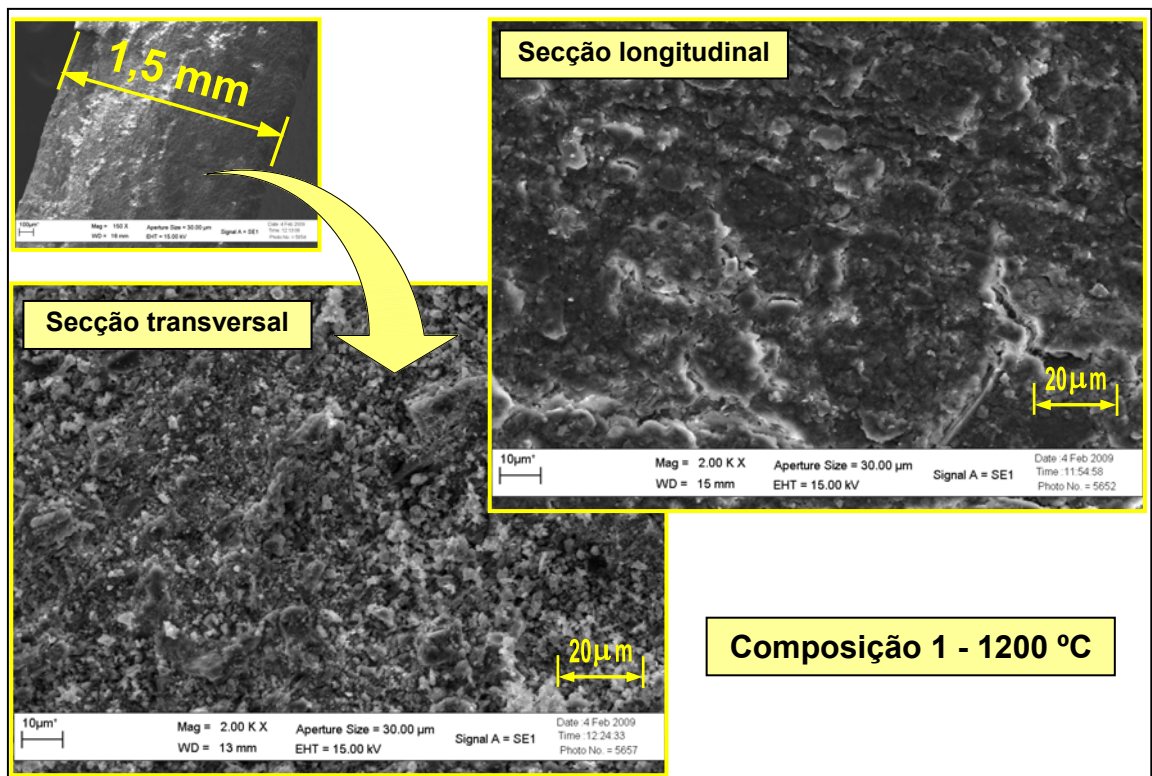


Figura 5.12. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1200 °C.

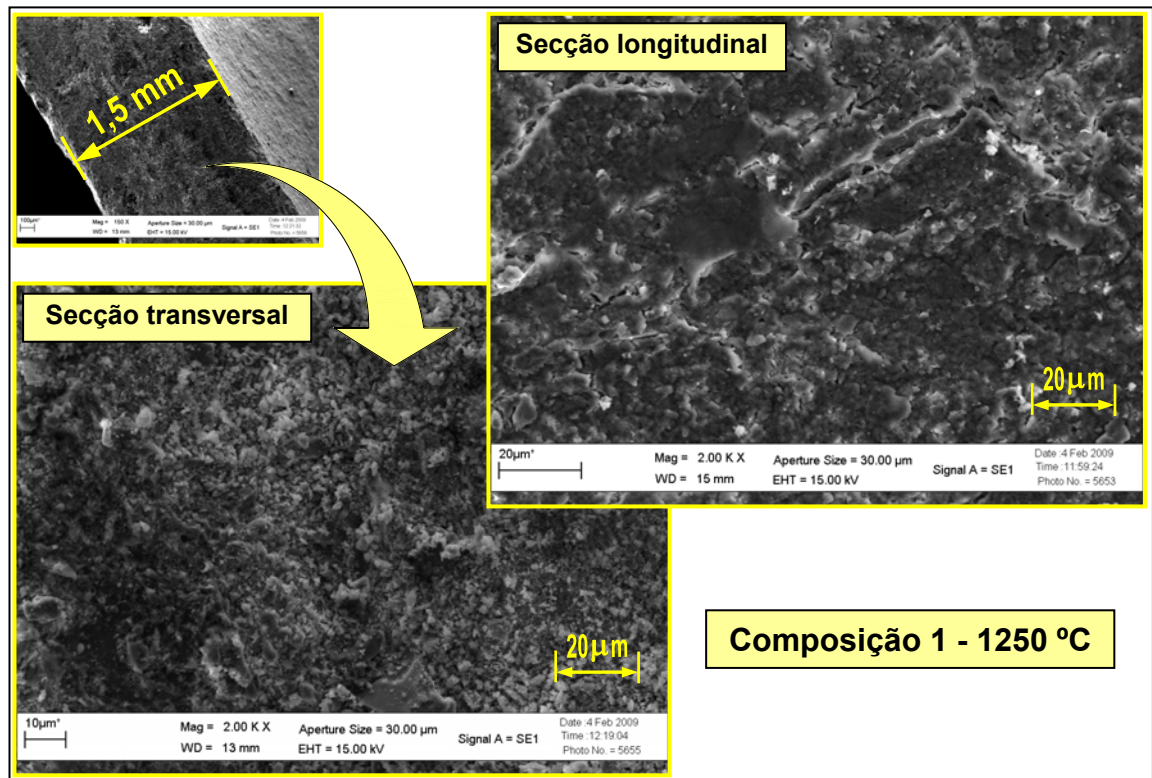


Figura 5.13. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1250 °C.

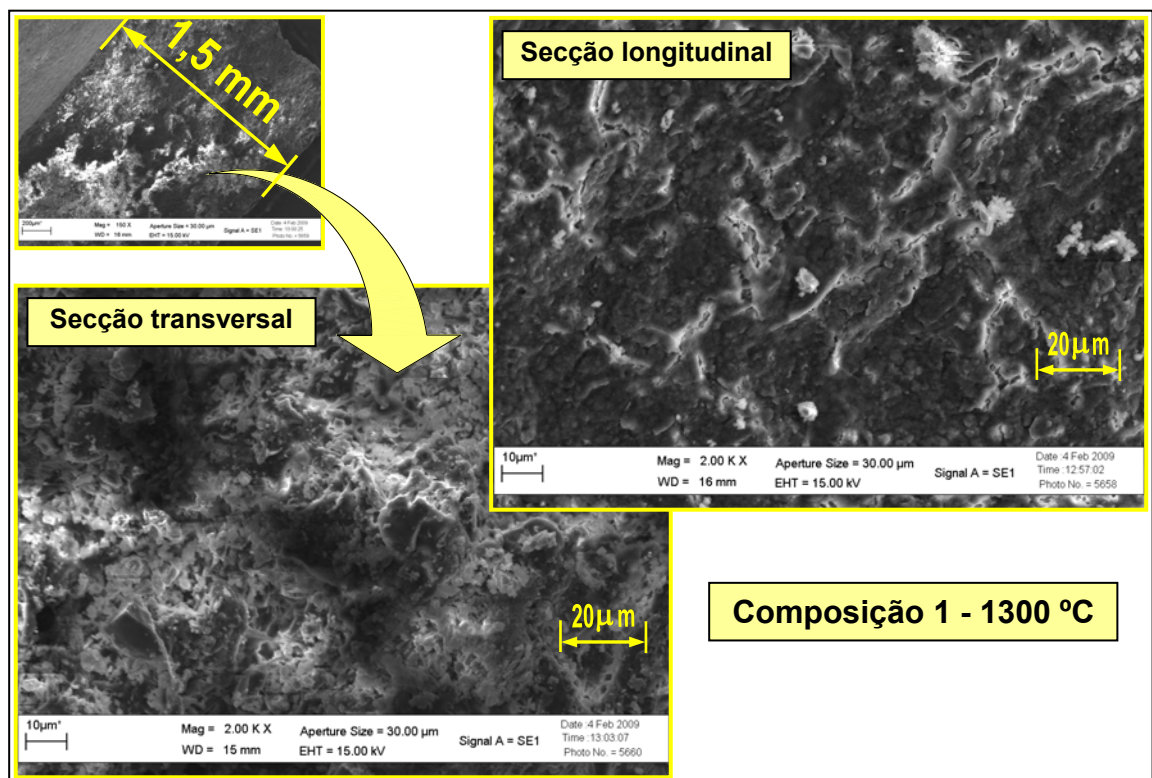


Figura 5.14. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 1, sinterizada a 1300 °C.

As Figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 mostram as micrografias das membranas cerâmicas feitas a partir da composição 2, sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300 °C respectivamente, tanto da secção transversal quanto da secção longitudinal.

Também neste caso, de acordo com os resultados, percebe-se a presença de poros presentes na secção longitudinal, todos com dimensões na faixa de microfiltração. Com relação à secção transversal, também observa-se grande tortuosidade.

Analogamente à composição 1, as micrografias não permitem estimar com precisão o tamanho dos poros nas diferentes membranas, no entanto, verifica-se uma diferença no aspecto superficial das micrografias, com as membranas sinterizadas em temperaturas maiores (1300 °C) apresentando diminuição no tamanho dos poros pela maior formação de fase líquida nesta composição.

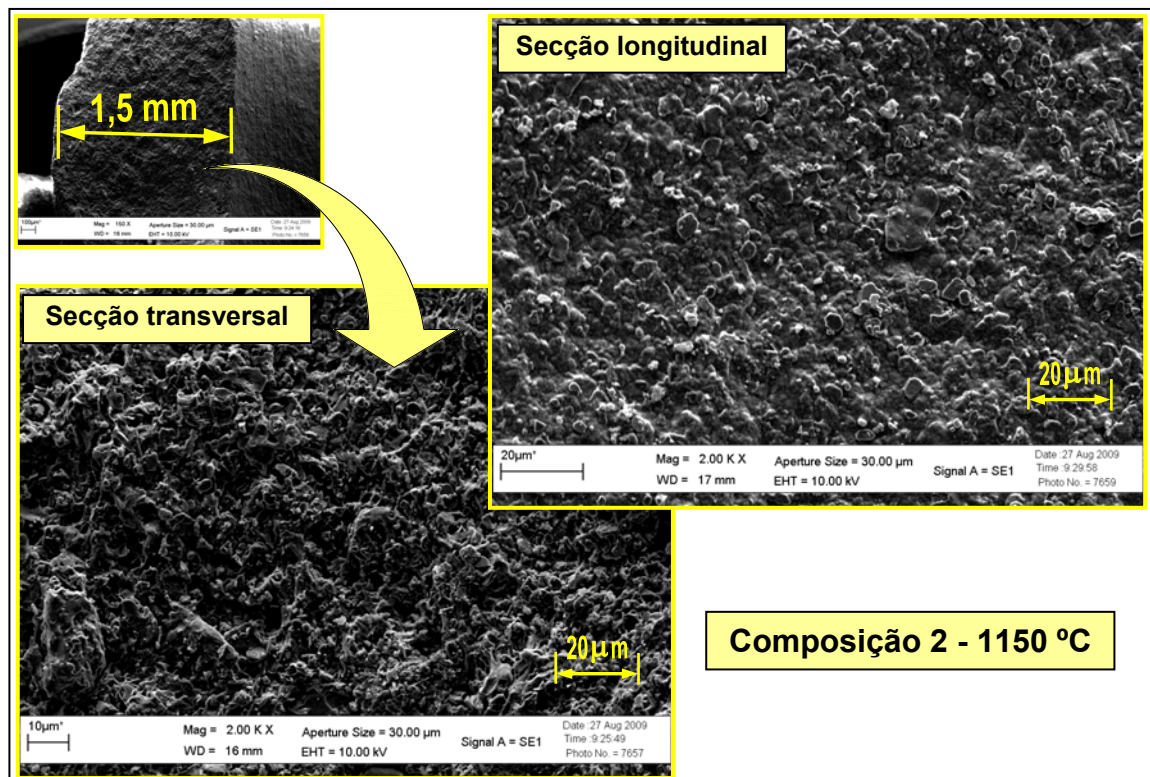


Figura 5.15. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1150 °C.

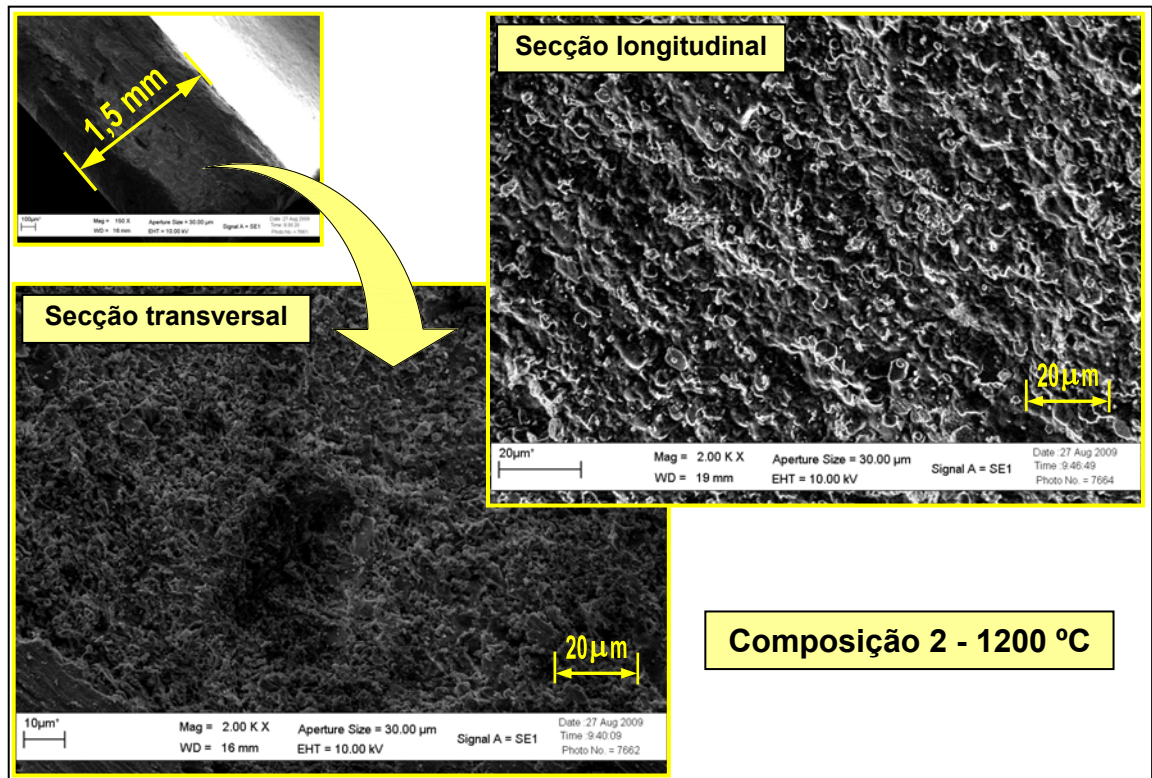


Figura 5.16. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1200 °C.

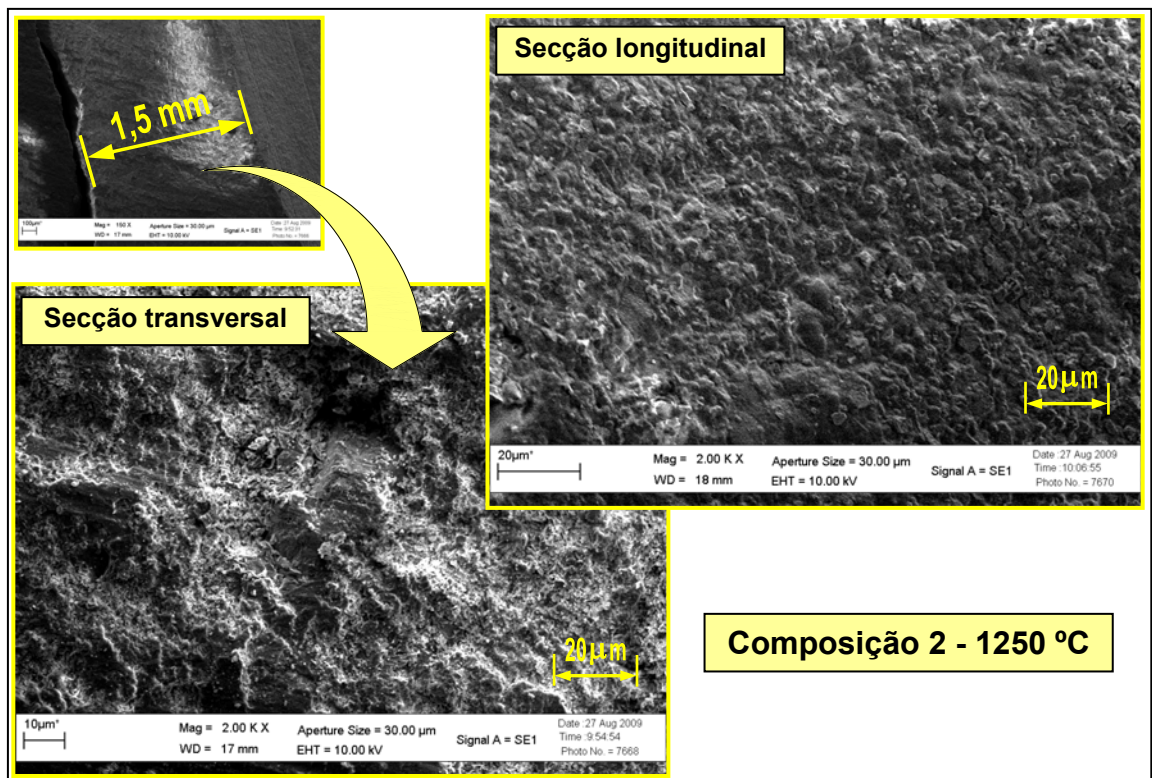


Figura 5.17. Micrografia das secções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1250 °C.

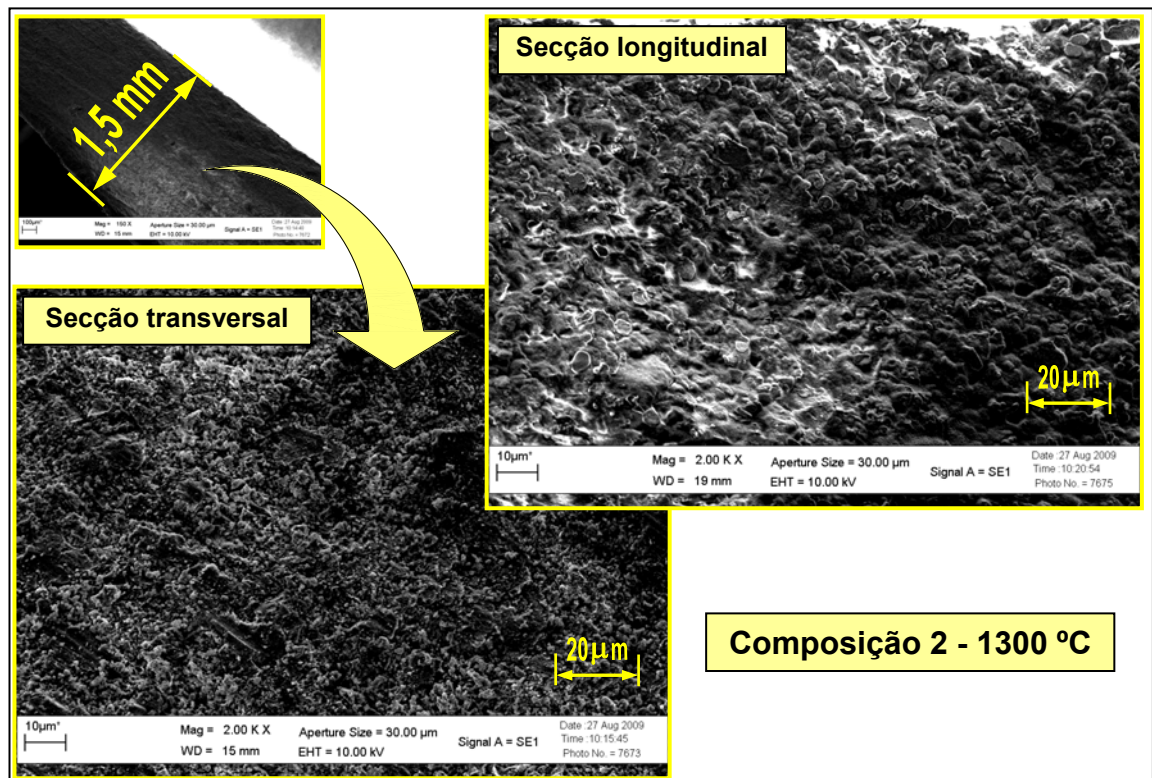


Figura 5.18. Micrografia das seções transversal e longitudinal da membrana cerâmica, composição 2, sinterizada a 1300 °C.

5.4.2. Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam a variação do diâmetro de poros das membranas cerâmicas em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as quatro temperaturas de sinterização efetuadas para as composições 1 e 2, respectivamente.

Na Figura 5.19, ensaio realizado na composição 1, observa-se que as quatro curvas apresentam a grande maioria de poros variando de 0,2 a 1,5 µm, confirmando assim que o tamanho dos poros das membranas cerâmicas estão dentro da faixa da microfiltração.

Já na Figura 5.20, ensaio realizado na composição 2, observa-se que o diâmetro dos poros das quatro curvas variam de 0,4 a 0,8 µm, confirmando também que o tamanho dos poros destas membranas estão dentro da faixa da microfiltração.

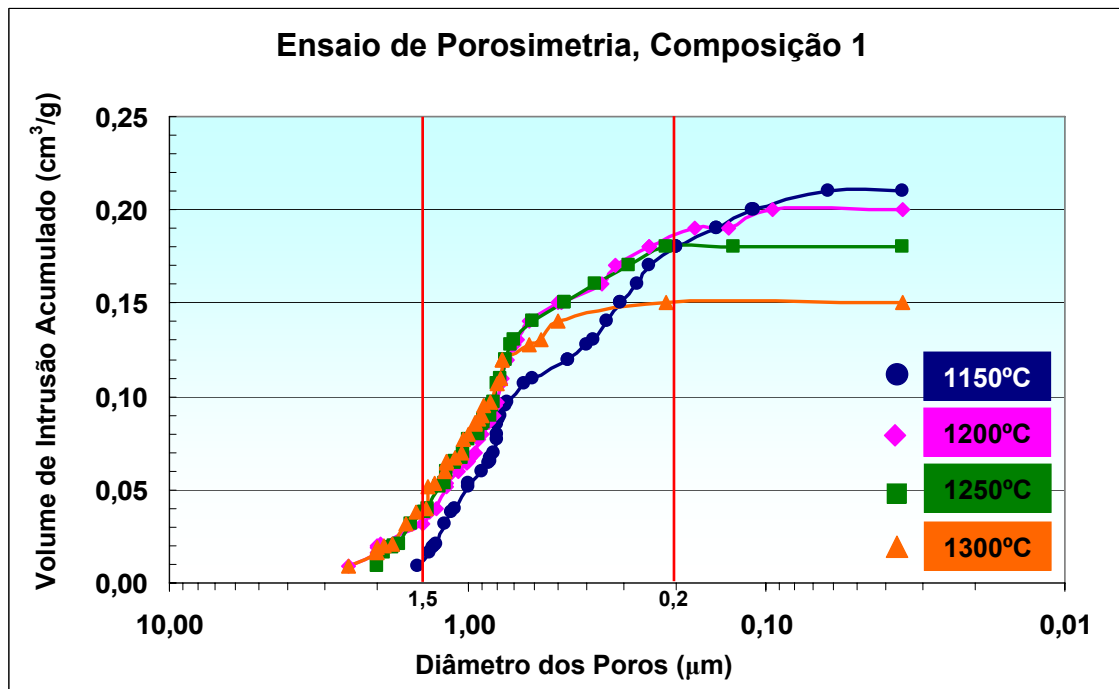


Figura 5.19. Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado nas membranas, composição 1.

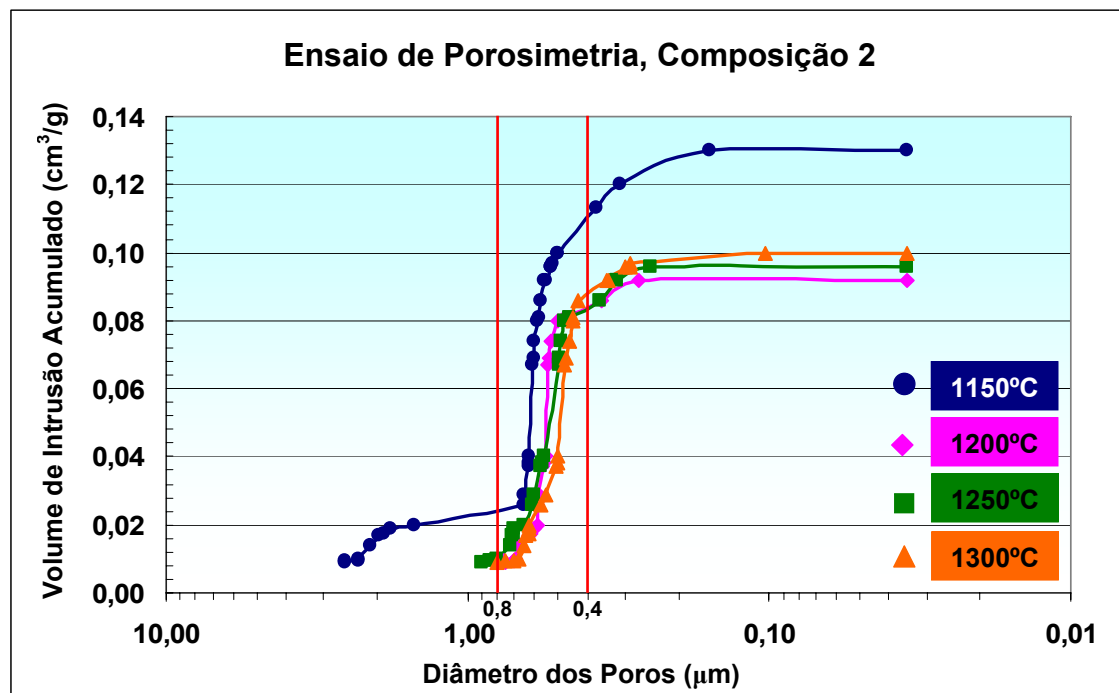


Figura 5.20. Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado nas membranas, composição 2.

Comparando-se as duas composições, percebe-se que a variação do diâmetro dos poros das membranas feitas com a composição 2 é bem menor que a variação do diâmetro dos poros das membranas da composição 1, isto porque, provavelmente, a alumina presente na composição 2 tem forma e tamanho de partículas bem mais uniforme do que o chamote presente na composição 1.

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas cerâmicas, composições 1 e 2 e sua relação com a temperatura na etapa de sinterização são mostrados na Tabela 5.5. Já a Figura 5.21 mostra a relação entre a temperatura de sinterização e o diâmetro médio dos poros. Analogamente, a Figura 5.22 mostra a relação entre temperatura de sinterização e porosidade.

Tabela 5.5. Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas de cerâmica, composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Temperatura de Sinterização (°C)	Diâmetro Médio dos Poros (µm)		Porosidade (%)	
	Composição 1	Composição 2	Composição 1	Composição 2
1150	0,58	0,62	38	30
1200	0,76	0,56	37	23
1250	0,87	0,56	35	23
1300	1,09	0,50	31	24

De acordo com a Tabela 5.5 e com a Figura 5.21, com relação a composição 1, verifica-se que a elevação da temperatura na etapa de sinterização provocou aumento no diâmetro médio dos poros das membranas cerâmicas. Isto se deve provavelmente ao seguinte motivo: durante a etapa de sinterização ocorreu formação de fase líquida. À medida que se aumenta a temperatura de sinterização, mais fase líquida vai sendo formada. Segundo German (1996), a formação de fase líquida leva ao crescimento de grãos e

coalescência de poros. Além disso, pode ter ocorrido solubilidade líquida no sólido levando a um processo de aumento do tamanho dos poros.

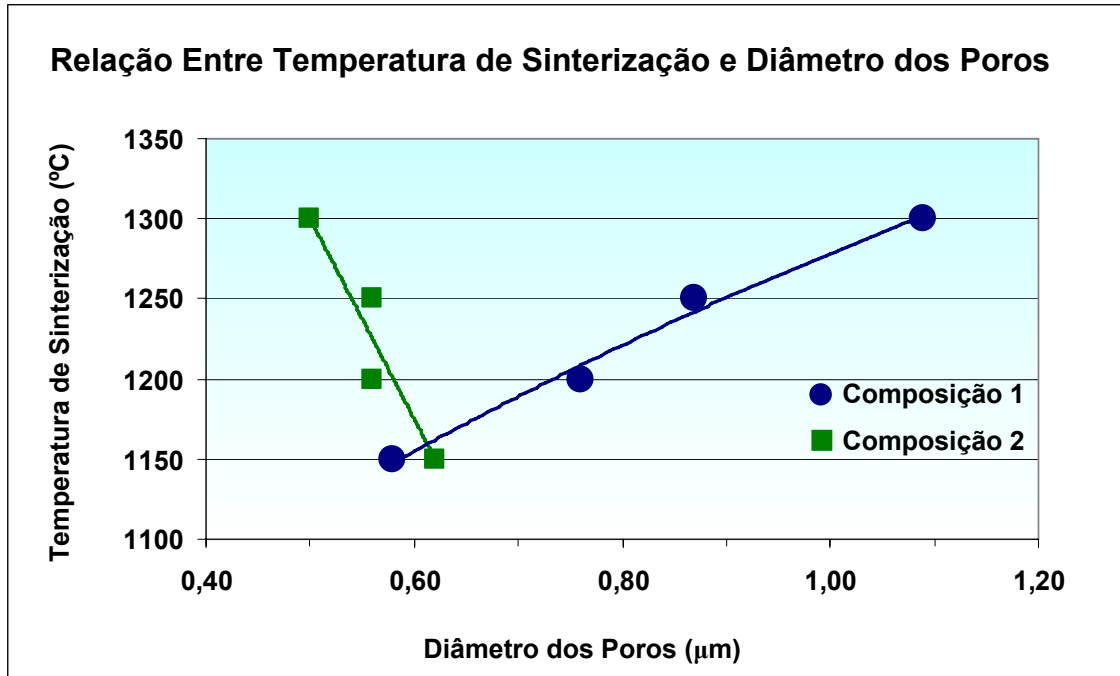


Figura 5.21. Relação entre temperatura de sinterização e diâmetro dos poros nas membranas cerâmicas das composições 1 e 2.

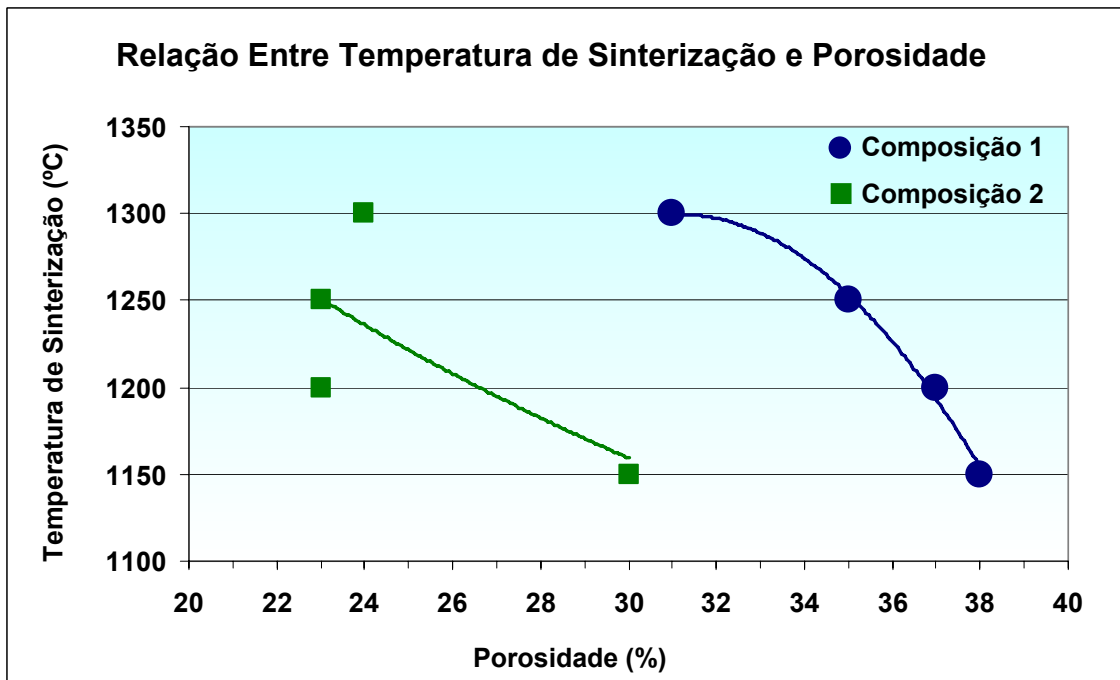


Figura 5.22. Relação entre temperatura de sinterização e porosidade nas membranas cerâmicas das composições 1 e 2.

Com relação a composição 2 (Tabela 5.5 e Figura 5.21), verifica-se que, ao contrário da composição 1, a elevação da temperatura de sinterização provocou diminuição no diâmetro médio dos poros das membranas cerâmicas pelo seguinte motivo: também neste caso, ocorreu formação de fase líquida durante a etapa de sinterização e, da mesma forma, à medida que se aumenta a temperatura de sinterização, mais formação de fase líquida vai acontecendo. Neste caso também se tem a contribuição dos óxidos fundentes (em maior quantidade nesta composição) e que favorece a formação de mais fase líquida. Com isto, aumenta a retração da membrana, levando a uma densificação e, conseqüentemente, diminuição do tamanho dos poros. Além disso, pode ter ocorrido solubilidade sólida no líquido, fenômeno que também leva à densificação (GERMAN, 1996).

A mesma Tabela 5.5, mostra que a porosidade das membranas cerâmicas da composição 1 está entre 31 e 38%, enquanto que para as membranas da composição 2, a variação foi de 23 a 30%.

Observando a Figura 5.22 e comparando-se os valores de porosidade das duas composições, observa-se que as membranas da composição 2 são menos porosas que as da composição 1, isto porque a presença dos óxidos de ferro, de potássio e de sódio presentes em maior quantidade na composição 2 favoreceu a mais formação de fase líquida durante a etapa de sinterização. A fase líquida presente provoca uma eliminação dos pequenos poros com conseqüente diminuição da porosidade.

Outro ponto a considerar é que, ainda de acordo com a Figura 5.22, observa-se que o aumento da temperatura de sinterização também provocou diminuição da porosidade na composição 1, além de uma tendência a diminuição da porosidade na composição 2, já que, à medida que se eleva a temperatura de sinterização ocorre mais formação de fase líquida e, conseqüentemente, mais eliminação dos pequenos poros, levando a diminuição da porosidade.

5.4.3. Medidas de Fluxo das Membranas Cerâmicas Utilizando Água Dessalinizada.

Para determinação dos fluxos permeados (J_0) através das membranas, foram utilizados os seguintes valores:

- A – área útil da membrana (m^2) = $0,15708 \times d$
- d – diâmetro interno da membrana (m) após a queima, conforme Tabelas 5.3 e 5.4.
- l – comprimento útil da membrana. De acordo com a Figura 4.4, $l = 50,0$ mm ou $0,050$ m.

Os resultados dos fluxos de água dessalinizada permeadas pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 , 1200 , 1250 e 1300 °C, nas composições 1 e 2, estão mostrados nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26 respectivamente. Em cada figura são mostrados dois gráficos e em cada gráfico são observadas três curvas, representando as três amostras ensaiadas para cada composição na respectiva temperatura de sinterização.

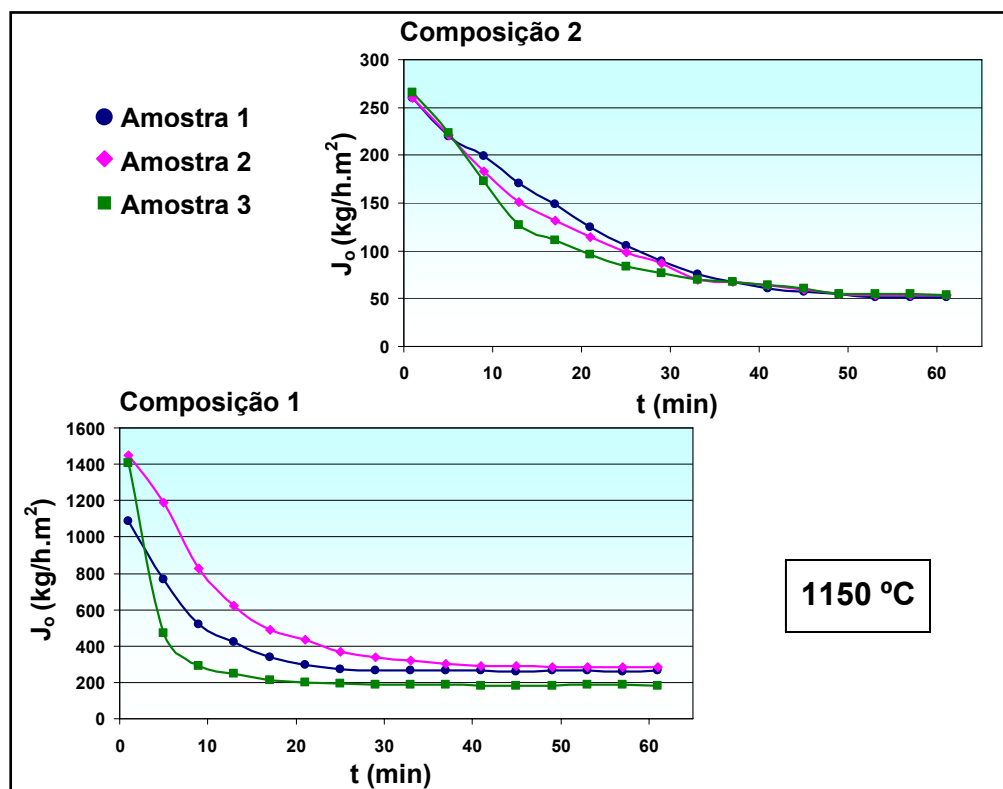


Figura 5.23. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 °C.

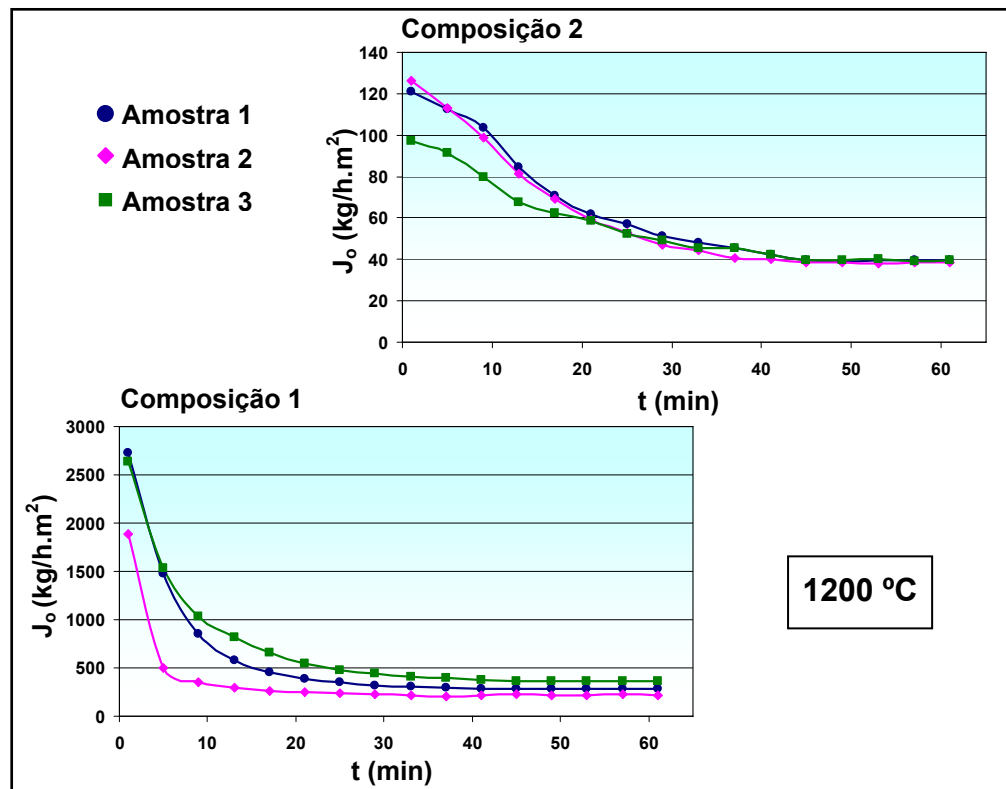


Figura 5.24. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1200 °C.

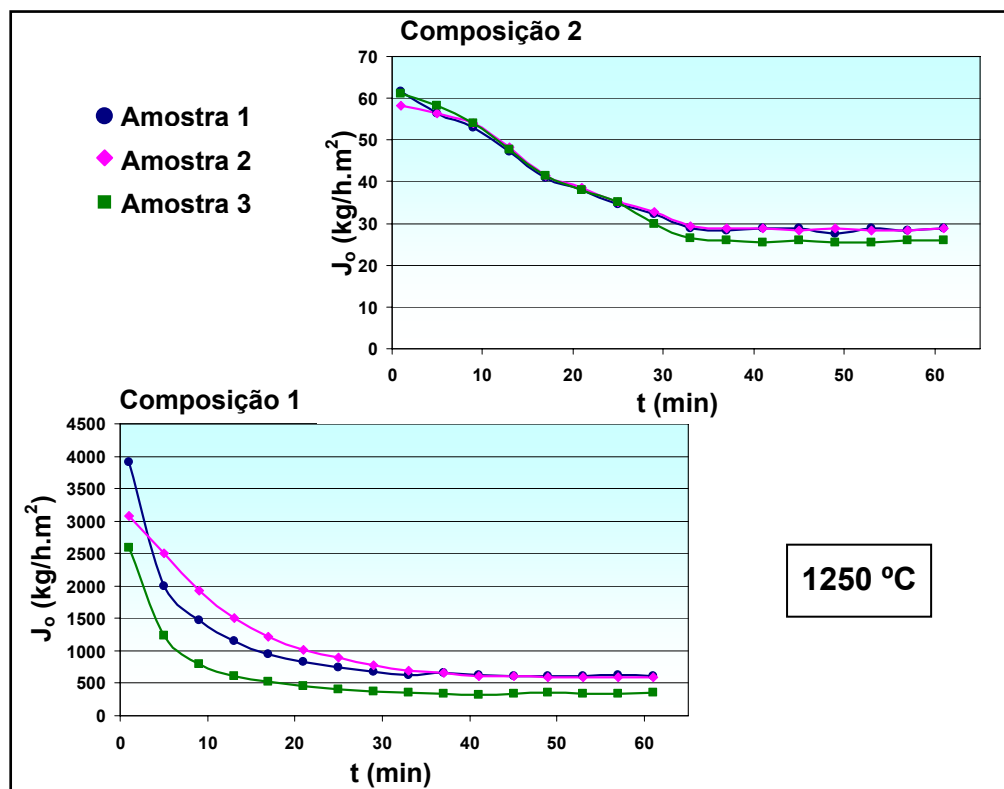


Figura 5.25. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C.

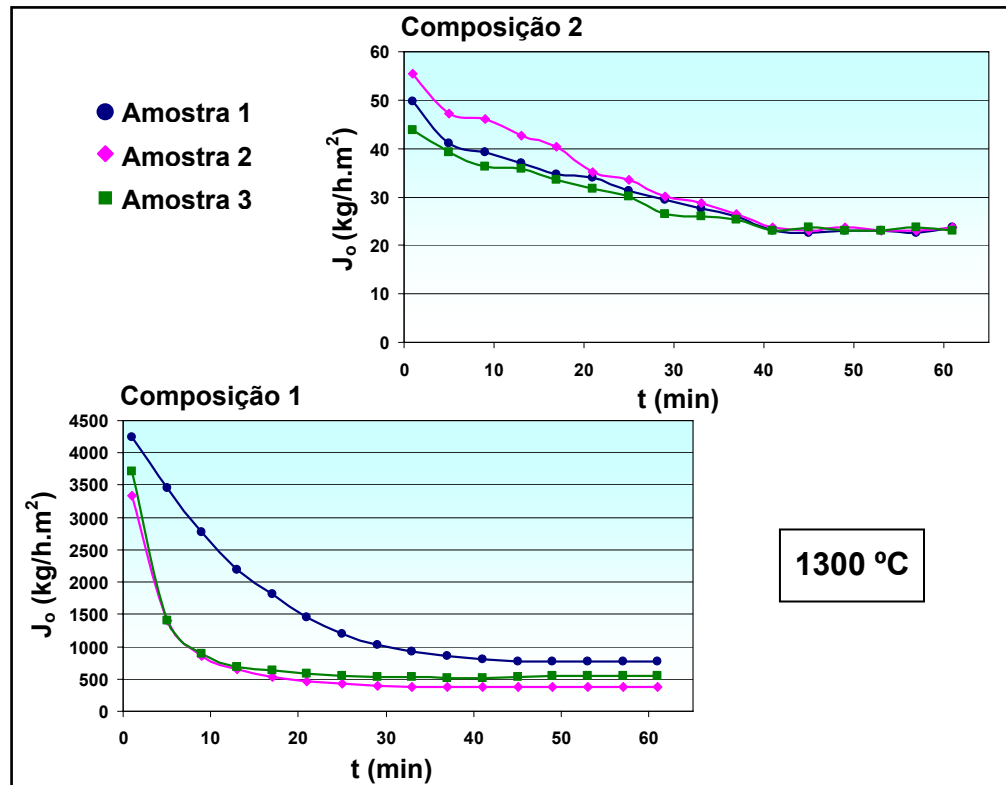


Figura 5.26. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1300 °C.

Os dados destas figuras podem ser vistos nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, em anexo.

Observou-se que, em ambas as composições, os fluxos permeados através das membranas sinterizadas, na mesma temperatura de queima, apresentaram resultados com uma relativa variação entre elas após a estabilização, mostrando assim, certa homogeneidade, principalmente nas membranas da composição 2.

O comportamento do fluxo em relação ao tempo também foi análogo nas duas composições. Inicialmente o fluxo permeado apresentou valores altos. Dentre as membranas obtidas com a massa da composição 1, sinterizadas a 1150 °C (Figura 5.23), por exemplo, o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 02, observando-se um valor de 1450,4 kg/h.m² no primeiro minuto de operação do sistema. Em seguida o fluxo permeado foi diminuindo ao longo do tempo, já que, com o passar do tempo a membrana em

contato direto com a água, vai sendo hidratada, ocorrendo uma diminuição no tamanho dos poros, levando assim, a uma diminuição do fluxo permeado.

Após o período de hidratação da membrana, que neste caso foi de aproximadamente 25 minutos para a composição 1 após o início do funcionamento do sistema, o fluxo se manteve praticamente constante. Neste ponto, o fluxo máximo foi observado na membrana da composição 1, também na amostra 02 (Figura 5.23), atingindo um valor de 338,0 kg/h.m².

Ainda com relação a composição 1, para as membranas sinterizadas à 1200 °C (Figura 5.24), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 01, observando-se um valor de 2725,5 kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 441,59 kg/h.m² observado na amostra 03.

Nas membranas sinterizadas à 1250 °C (Figura 5.25), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 01, observando-se um valor de 3903,8 kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 780,3 kg/h.m² verificado também na amostra 02.

Finalmente, nas membranas sinterizadas à 1300 °C (Figura 5.26), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 01, observando-se um valor de 4243,0 kg/h.m² e valor máximo após a estabilização foi de 1034,9 kg/h.m² observado também na amostra 01.

Quanto às membranas obtidas com a massa da formulação 2, o maior fluxo permeado nas membranas sinterizadas à 1150 °C (Figura 5.23) foi verificado na amostra 03, observando-se um valor de 265,8 kg/h.m² no primeiro minuto de operação do sistema. Já o valor máximo após a estabilização, neste caso, cerca de 40 minutos após o início do funcionamento do sistema, foi observado também na amostra 03, o valor de 64,2 kg/h.m².

Analogamente ao que foi discutido anteriormente, para as membranas sinterizadas à 1200 °C (Figura 5.24), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 02, observando-se um valor de 126,2 kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 42,1 kg/h.m² observado nas amostras 01 e 03.

Nas membranas sinterizadas à 1250 °C (Figura 5.25), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 01, observando-se um valor de 61,5

kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 28,8 kg/h.m² verificado nas amostras 01 e 02.

Finalmente, nas membranas sinterizadas à 1300 °C (Figura 5.26), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 02, observando-se um valor de 55,4 kg/h.m² e valor máximo após a estabilização foi de 23,7 kg/h.m² observado também na amostra 02.

As Figuras 5.27 e 5.28 mostram os valores comparativos dos fluxos medidos das membranas cerâmicas, composições 1 e 2, respectivamente, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C, sendo cada curva, a média das três amostras.

Com relação à composição 1, de acordo com a Figura 5.27, a membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1300 °C, seguindo-se da de 1250 °C, 1200 °C e, finalmente a de 1150 °C.

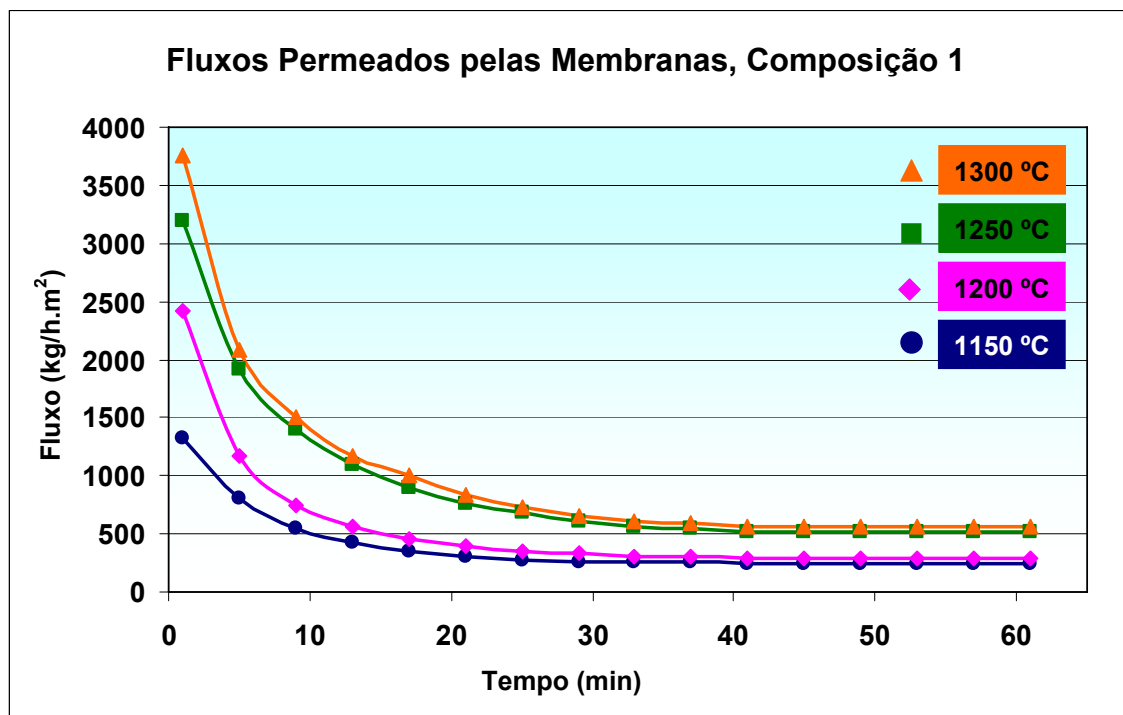


Figura 5.27. Valores comparativos da média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1.

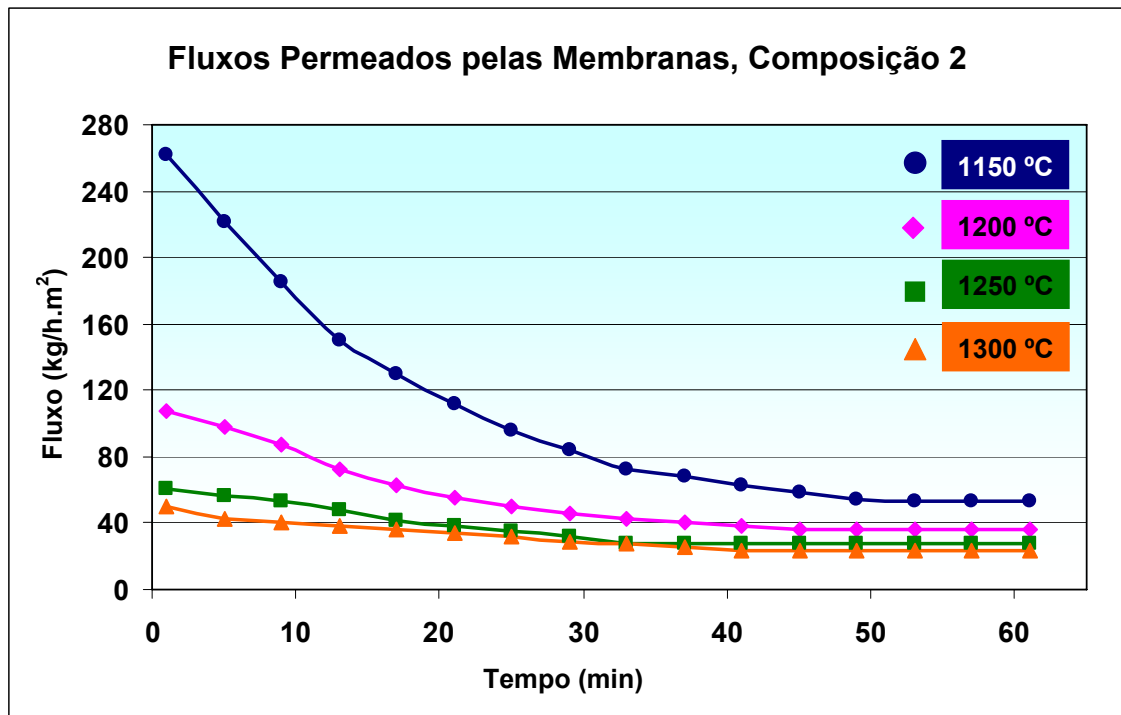


Figura 5.28. Valores comparativos da média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2.

Quanto à composição 2, de acordo com a Figura 5.28, a membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1150 °C, seguindo-se da de 1200 °C, 1250 °C e, finalmente a de 1300 °C.

Conforme comentado anteriormente, todos os fluxos permeados pelas membranas cerâmicas diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de aproximadamente 25 minutos de operação para composição 1 e de 40 minutos para composição 2, atingindo assim, um valor médio. Neste ponto diz-se que o sistema atingiu o “estado estável”, onde o fluxo de água dessalinizada é tomado como referência para a membrana estudada. Sendo assim, os valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas, composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas utilizando água dessalinizada.

Temperatura de Sinterização (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	
	Composição 1	Composição 2
1150	244,1	53,7
1200	290,3	36,5
1250	515,5	27,5
1300	563,6	23,2

Comparando-se os fluxos permeados pelas membranas cerâmicas feitas com as composições 1 e 2 verifica-se que os fluxos da composição 1 são bem superiores aos fluxos da composição 2. Isto ocorreu devido ao tamanho dos poros, onde as membranas da composição 1 tem poros bem maiores que os das membranas da composição 2. Dados estes confirmados pelas análises de porosimetria de mercúrio.

As Figuras 5.29 e 5.30 mostram a relação entre fluxo permeado, temperatura de queima na fase de sinterização e diâmetro médio de poros das membranas cerâmicas das composições 1 e 2 respectivamente.

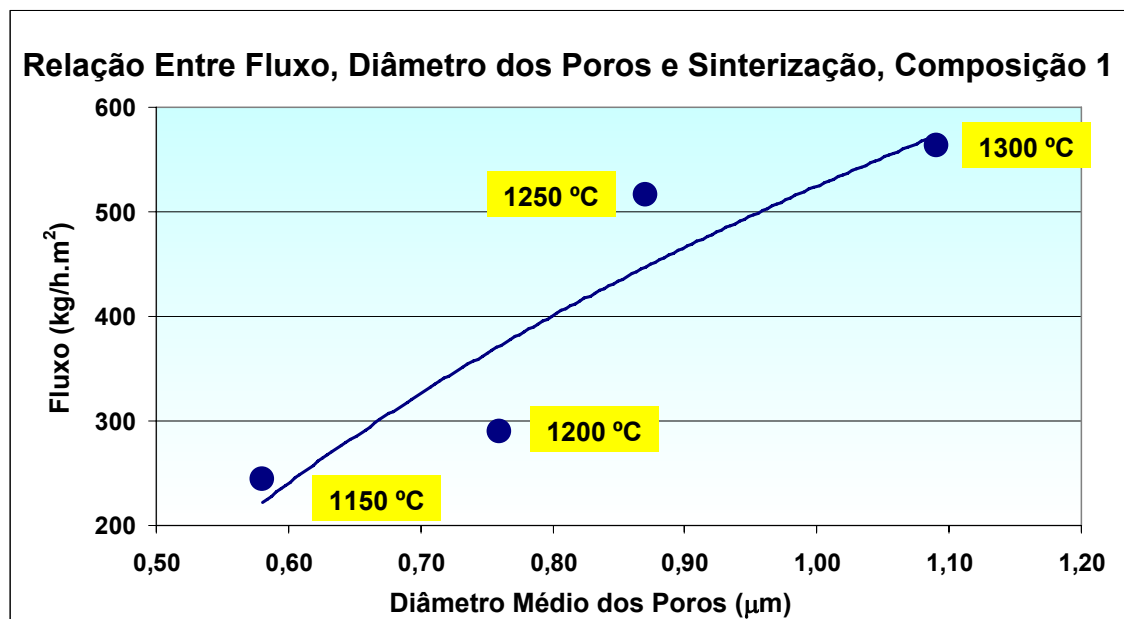


Figura 5.29. Relação entre fluxo permeado, diâmetro médio dos poros e temperatura de sinterização na composição 1.

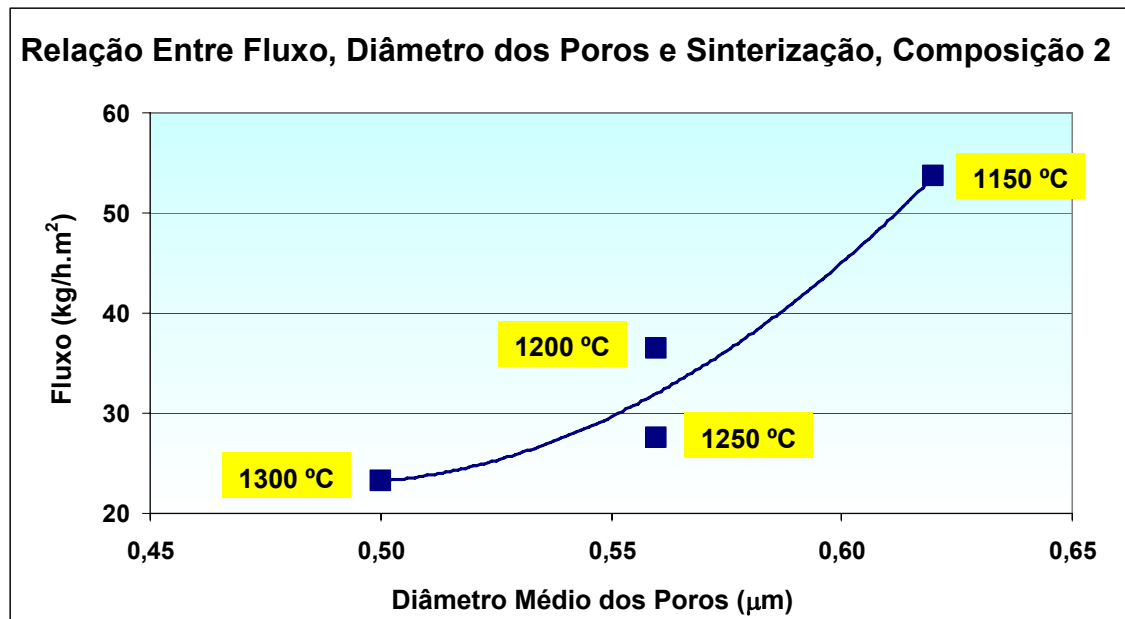


Figura 5.30. Relação entre fluxo permeado, diâmetro médio dos poros e temperatura de sinterização na composição 2.

De acordo com as Figuras 5.29 e 5.30, observa-se que, para as membranas cerâmicas feitas a partir da composição 1, o aumento da temperatura na etapa de sinterização provocou aumento no diâmetro médio dos poros com conseqüente aumento no fluxo permeado.

Com relação a composição 2, observa-se fenômeno contrário, ou seja, o aumento da temperatura de sinterização provocou a diminuição no diâmetro médio dos poros e, conseqüentemente, diminuição no fluxo permeado.

As Figuras 5.31 e 5.32 mostram a relação entre fluxo permeado, temperatura de queima na fase de sinterização e porosidade das membranas cerâmicas das composições 1 e 2, respectivamente.

De acordo com a Figura 5.31, dados referentes a composição 1, o aumento da temperatura na etapa de sinterização provocou diminuição da porosidade, porém aumento do fluxo permeado, mostrando que o fluxo permeado é mais influenciado pelo tamanho dos poros do que pela própria porosidade. Este fenômeno pode ser analisado baseando-se na equação de Hagen-Poiseuille (Equação 3.2, item 3.3.5.1, pág.47) onde mostra que o fluxo é diretamente proporcional a porosidade e ao quadrado do raio do poro,

obviamente levando-se em consideração que os poros são interconectados e com formatos cilíndricos.

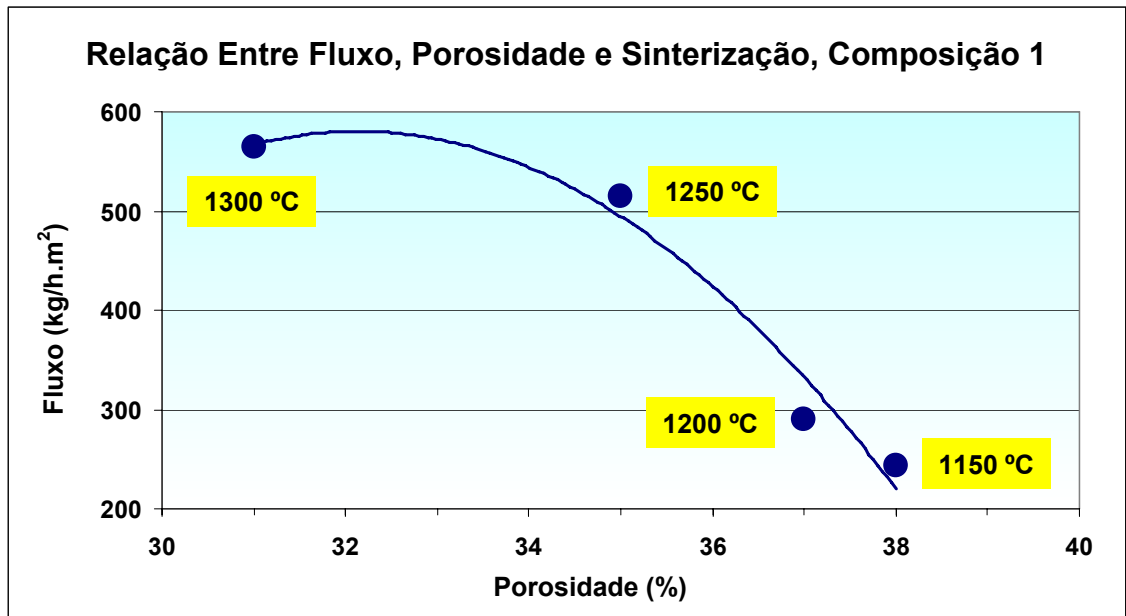


Figura 5.31. Relação entre fluxo permeado, porosidade e temperatura de sinterização na composição 1.

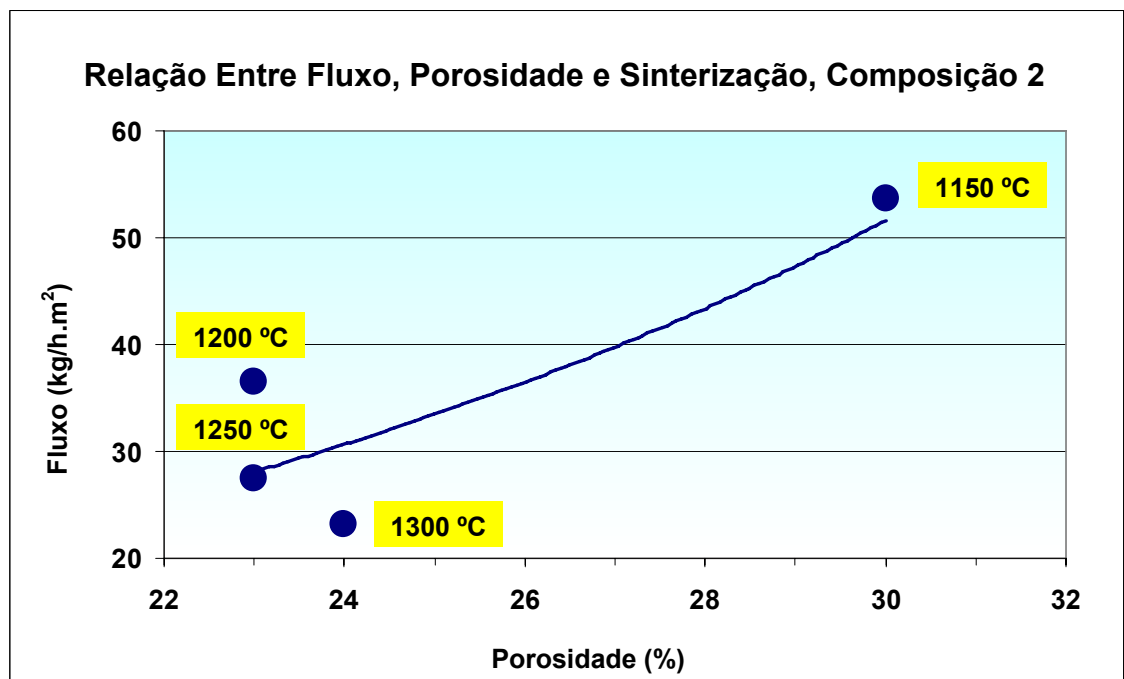


Figura 5.32. Relação entre fluxo permeado, porosidade e temperatura de sinterização na composição 2.

A Figura 5.32, dados referentes à composição 2, mostrou uma tendência a diminuição da porosidade com o aumento da temperatura na etapa de sinterização, assim como, uma diminuição do fluxo permeado. Neste caso observa-se também que o fluxo permeado é mais influenciado pelo tamanho dos poros do que pela porosidade.

5.5. Aplicação das Membranas Cerâmicas

5.5.1. Análises da Água do Açude Epitácio Pessoa

Análise Granulométrica

A Tabela 5.7 mostra os dados da análise granulométrica da água do açude Epitácio Pessoa.

Tabela 5.7. Dados da distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do açude Epitácio Pessoa.

Dados	Diâmetro das partículas (μm)
D 10%	3,48
D 50%	13,35
D 90%	33,84
D Médio	16,62

A Figura 5.33 apresenta a distribuição granulométrica por tamanho de partículas dos sólidos em suspensão encontrados na água do Açude Epitácio Pessoa. De acordo com este ensaio verifica-se que 10% das partículas têm diâmetro de até 3,5 μm e 66% das partículas têm diâmetro de até 19,0 μm .

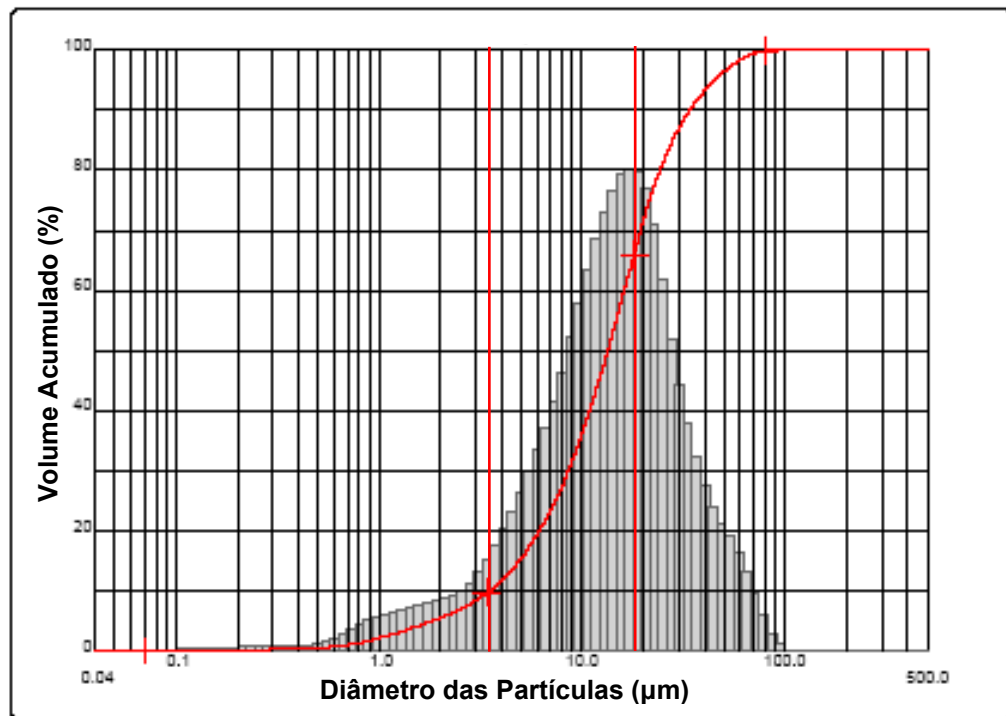


Figura 5.33. Distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do açude Epitácio Pessoa.

Análise Físico-Química

O laudo nº 34/2009, em anexo, mostra o resultado da análise físico-química da água do açude Epitácio Pessoa. Observa-se que a turbidez da água está com 7,1 UTN, valor acima do máximo permissível (5 UTN). O teor de sílica encontrado foi de 8,1 mg/l, também considerado elevado. Outro dado a ser considerado é a cor, cujo resultado foi de 30,0 mg Pt-Co/l, valor bem acima do normal (15,0 mg Pt-Co/l).

Dados elevados de turbidez e de cor indicam a presença de sólidos em suspensão e dissolvidos na água. O laudo mostra ainda que esta água não se encontra dentro dos padrões de potabilidade, no que se refere aos parâmetros físico-químicos.

5.5.2. Medidas de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Açude Epitácio Pessoa

Os resultados dos fluxos de água do açude Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas feitas com as composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C estão mostrados nas Figuras 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37, respectivamente. Os valores podem ser observados nas Tabelas 7 e 8 em anexo.

O comportamento apresentado pelos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas com a água do Açude Epitácio Pessoa foi análogo aos fluxos apresentados com a água dessalinizada. A única diferença verificada foi com relação aos valores encontrados. Na membrana sinterizada a 1150°C, Figura 5.34, por exemplo, o maior fluxo permeado foi de 163,3 kg/h.m², observado na amostra 3 da composição 1, no primeiro minuto de operação do sistema. Em seguida o fluxo permeado foi diminuindo ao longo do tempo, até se manter praticamente constante, neste caso após aproximadamente 30 minutos de funcionamento do sistema. O fluxo máximo observado nesta mesma curva, após a estabilização foi de 59,6 kg/h.m².

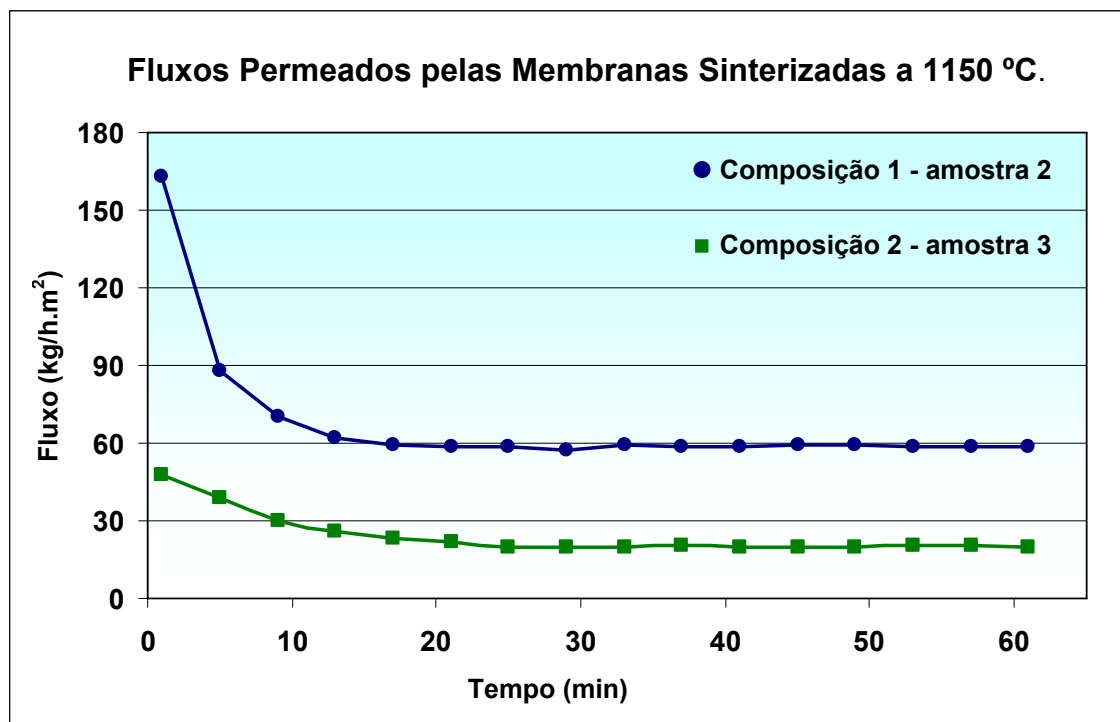


Figura 5.34. Variação dos fluxos da água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 °C.

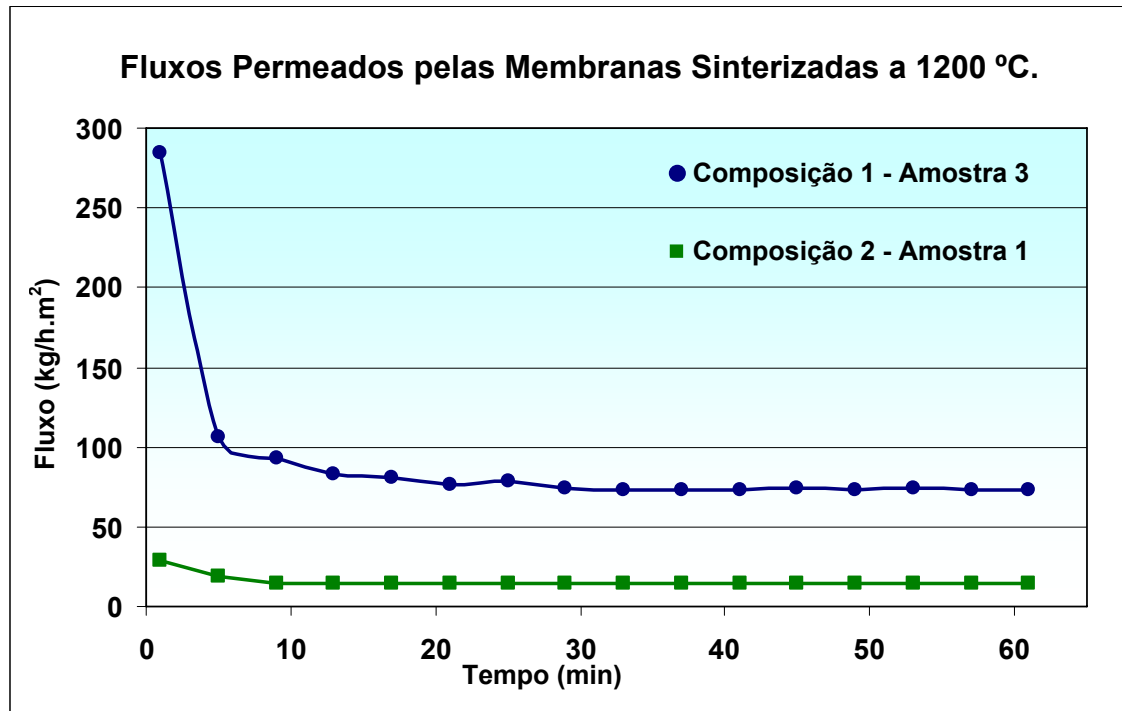


Figura 5.35. Variação dos fluxos da água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1200 °C.

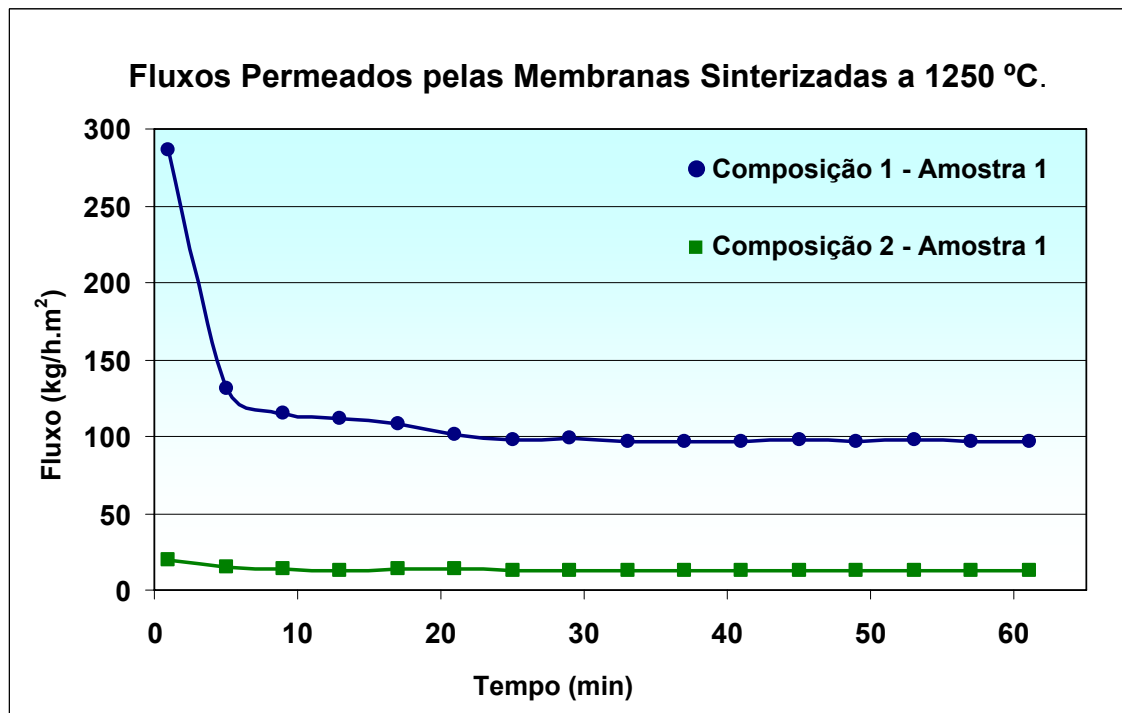


Figura 5.36. Variação dos fluxos da água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C.

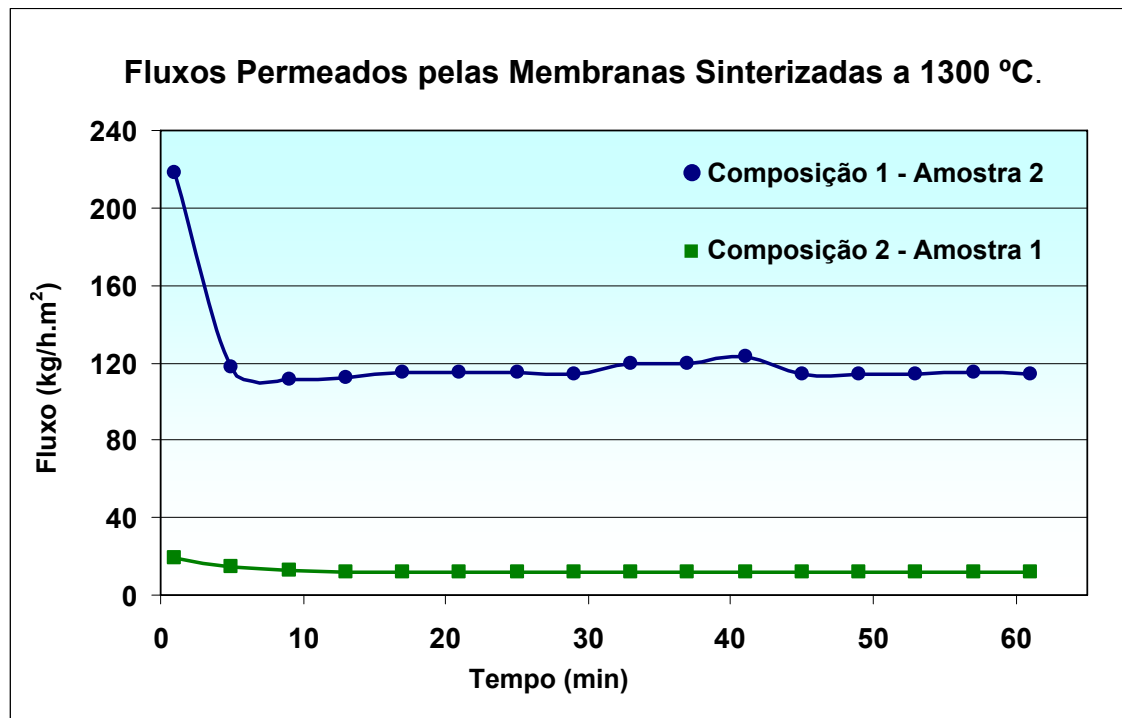


Figura 5.37. Variação dos fluxos da água do açude E. Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1300 °C.

Para a membrana sinterizada à 1200 °C, Figura 5.35, o maior fluxo permeado foi de 284,4 kg/h.m² e o valor máximo após estabilização foi de 73,9 kg/h.m², valores observados na amostra 3 da composição 1. Na membrana sinterizada à 1250 °C, Figura 5.36, o maior fluxo permeado foi de 286,2 kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 97,3 kg/h.m², também na composição 1. Finalmente, na membrana sinterizada à 1300 °C, Figura 5.37, composição 1, o maior fluxo permeado foi de 217,8 kg/h.m² e valor máximo após a estabilização observado foi de 119,1 kg/h.m².

Quanto às membranas feitas com a massa da formulação 2, o maior fluxo permeado nas membranas sinterizadas à 1150 °C (Figura 5.34) foi verificado na amostra 03, observando-se um valor de 48,0 kg/h.m² no primeiro minuto de operação do sistema. Já o valor máximo após a estabilização foi observado também na amostra 03, de 20,7 kg/h.m².

Analogamente ao que foi discutido anteriormente, para as membranas sinterizadas à 1200 °C (Figura 5.35), o maior fluxo permeado foi

verificado na amostra 01, observando-se um valor de 28,4 kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 14,8 kg/h.m². Nas membranas sinterizadas à 1250 °C (Figura 5.36), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 01, observando-se um valor de 19,6 kg/h.m² e o valor máximo após a estabilização foi de 12,6 kg/h.m². Finalmente, nas membranas sinterizadas à 1300 °C (Figura 5.37), o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 02, observando-se um valor de 19,0 kg/h.m² e valor máximo após a estabilização foi de 12,1 kg/h.m².

As Figuras 5.38 e 5.39 mostram os valores comparativos dos fluxos medidos das membranas cerâmicas, composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C, utilizando a água do açude Epitácio Pessoa.

Com relação à composição 1, de acordo com o a Figura 5.38, a membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1300 °C, seguindo-se da de 1250 °C, 1200 °C e, finalmente a de 1150 °C. Verifica-se, portanto, que também neste caso, o aumento da temperatura de sinterização das membranas provocou um aumento no fluxo permeado.

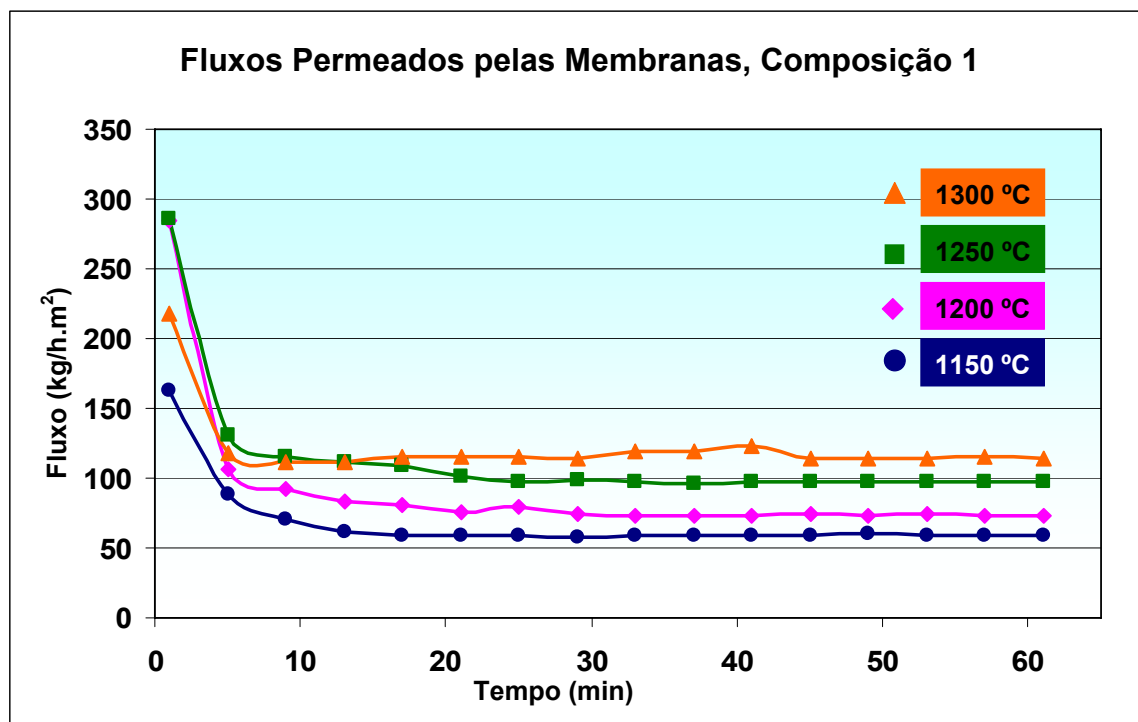


Figura 5.38. Valores comparativos dos fluxos de água do açude Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas feitas a partir da composição 1.

Quanto à composição 2, de acordo com a Figura 5.39, a membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1150 °C, seguindo-se da de 1200 °C, 1250 °C e, finalmente a de 1300 °C. Verifica-se, portanto, que o aumento da temperatura de sinterização das membranas provocou uma diminuição no fluxo permeado, comportamento análogo ao fluxo utilizando água dessalinizada.

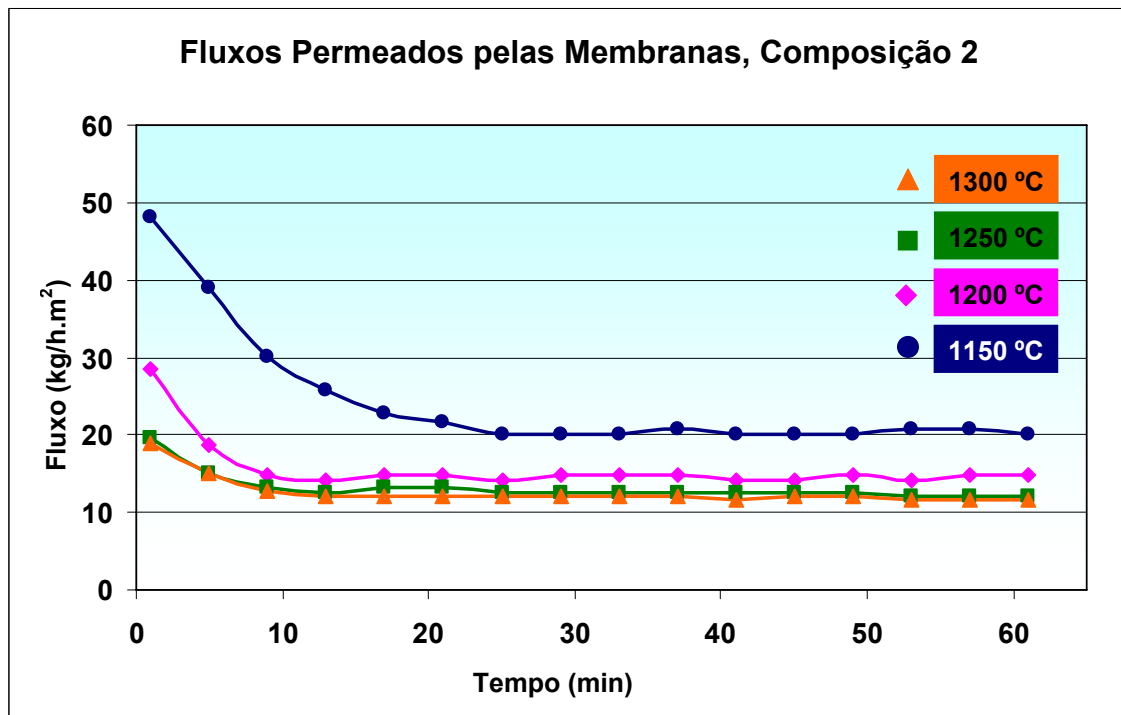


Figura 5.39. Valores comparativos dos fluxos de água do açude Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas feitas a partir da composição 2.

Os valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas utilizando a água do açude Epitácio Pessoa são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas utilizando água do açude Epitácio Pessoa.

Temperatura de Sinterização (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	
	Composição 1	Composição 2
1150	58,9	20,4
1200	73,1	14,6
1250	96,9	12,2
1300	114,4	11,7

Comparando os valores dos fluxos permeados pelas membranas, verifica-se que as membranas da composição 1 apresentam valores bem mais elevados, isto porque o tamanho dos poros são bem maiores que os poros das membranas da composição 2.

A Tabela 5.9 mostra os valores médios comparativos entre os fluxos das membranas cerâmicas utilizando água dessalinizada e utilizando água do açude Epitácio Pessoa de ambas as composições.

Tabela 5.9. Valores comparativos entre os fluxos oriundos da água dessalinizada e da água do açude Epitácio Pessoa.

Temp. de Sinterização (°C)	Composição	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)		Perda de Fluxo (%)
		Água dessalinizada	Água do açude E. Pessoa	
1150	1	244,1	58,9	75,9
1200		290,3	73,1	74,8
1250		515,5	96,9	81,2
1300		563,6	114,4	79,7
1150	2	53,7	20,4	62,0
1200		36,5	14,6	60,0
1250		27,5	12,2	55,6
1300		23,2	11,7	49,6

Observa-se que, para as duas composições, os fluxos com a água do açude ficaram bem menores que os fluxos com água dessalinizada, sendo mais acentuada na composição 1, isto porque as partículas em suspensão provenientes da água do açude têm tamanhos próximos aos diâmetros dos poros das membranas da composição 1 provocando assim, mais obstrução dos poros. Com relação a composição 2, como os diâmetros dos poros são bem menores que o tamanho das partículas, a obstrução dos poros se torna menos evidenciada.

5.5.3. Fluxo Relativo das Membranas Cerâmicas (J/J_0)

Os resultados dos fluxos relativos (fluxo da água do açude Epitácio Pessoa em relação à água dessalinizada - J/J_0) permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C das duas composições estão mostrados nas Figuras 5.40, 5.41, 5.42 e 5.43, respectivamente. Os valores podem ser observados nas Tabelas 9 e 10 em anexo.

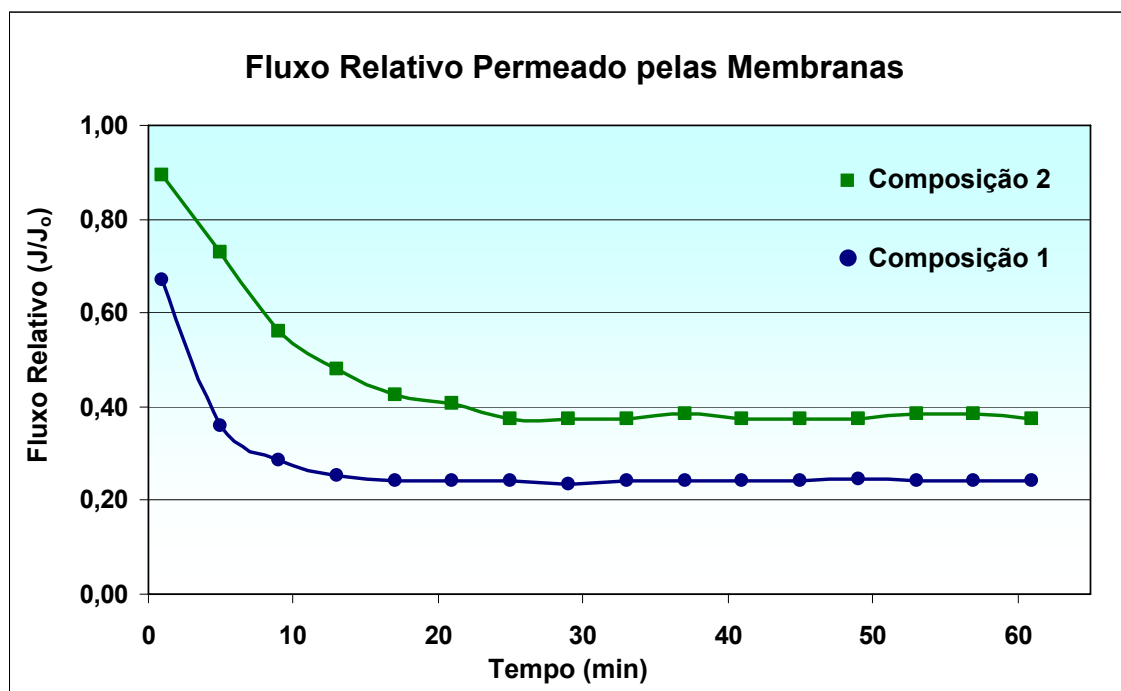


Figura 5.40. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1150 °C.

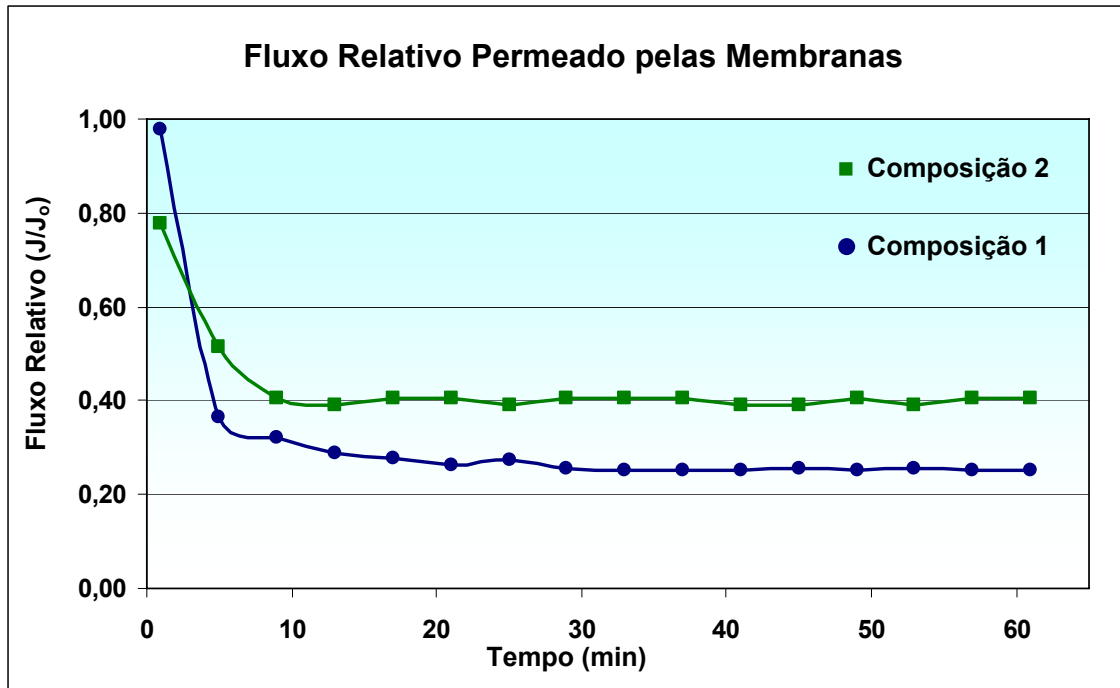


Figura 5.41. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1200 °C.

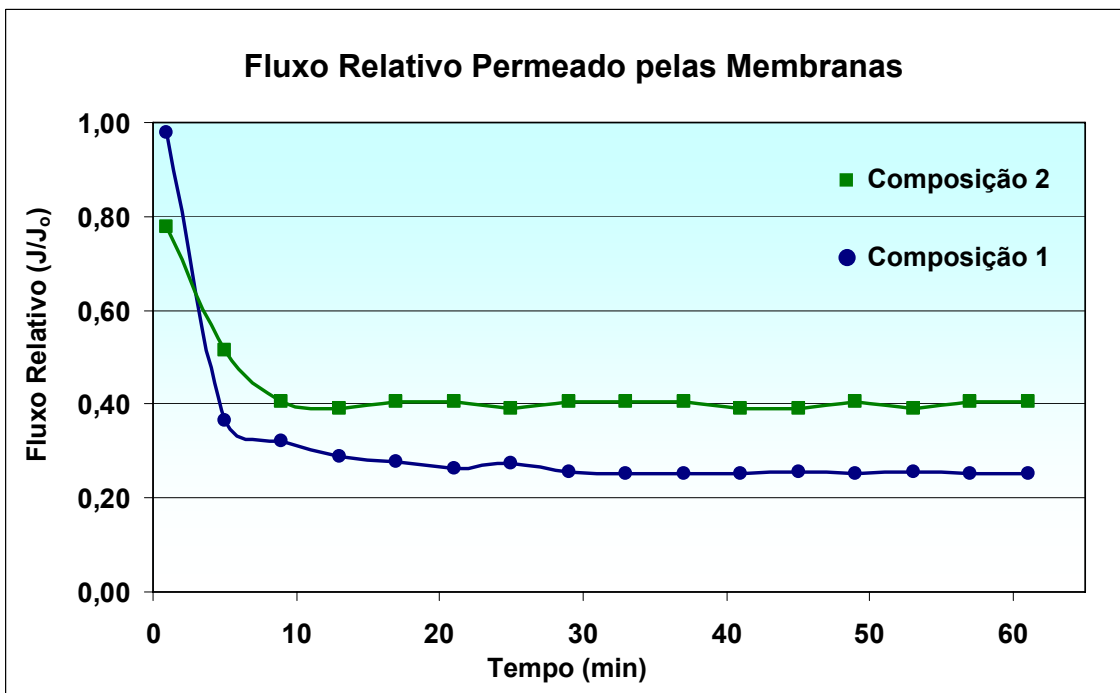


Figura 5.42. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C.

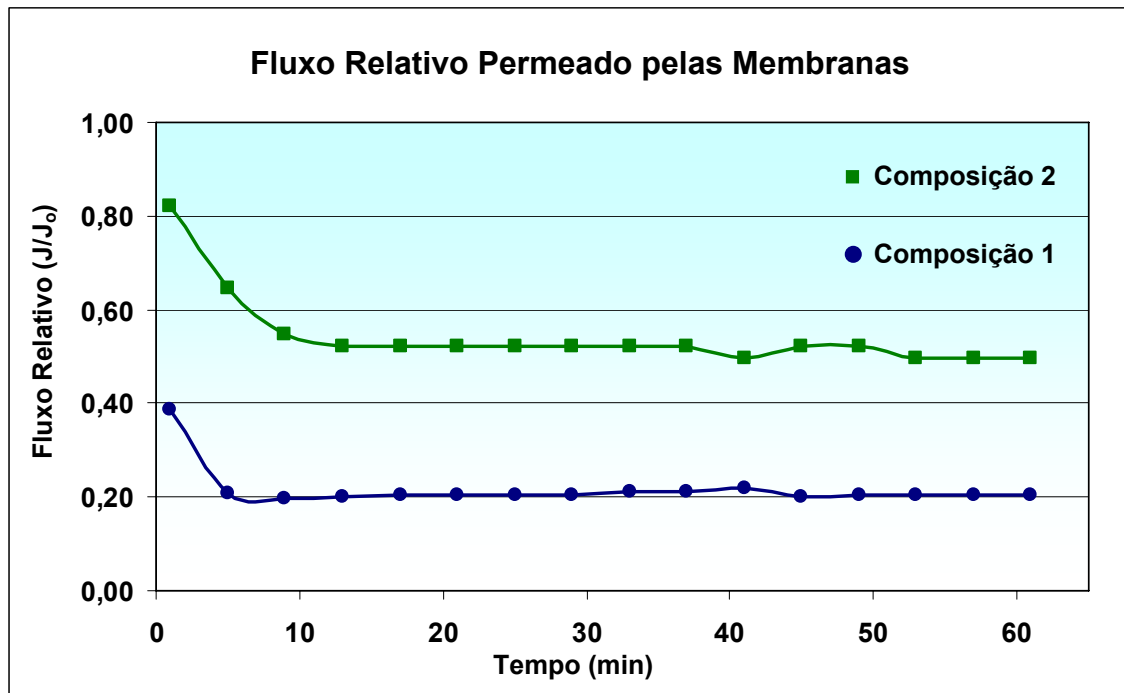


Figura 5.43. Variação dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 1300 °C.

As Figuras 5.44 e 5.45 mostram os valores comparativos dos fluxos relativos permeados pelas membranas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C das composições 1 e 2.

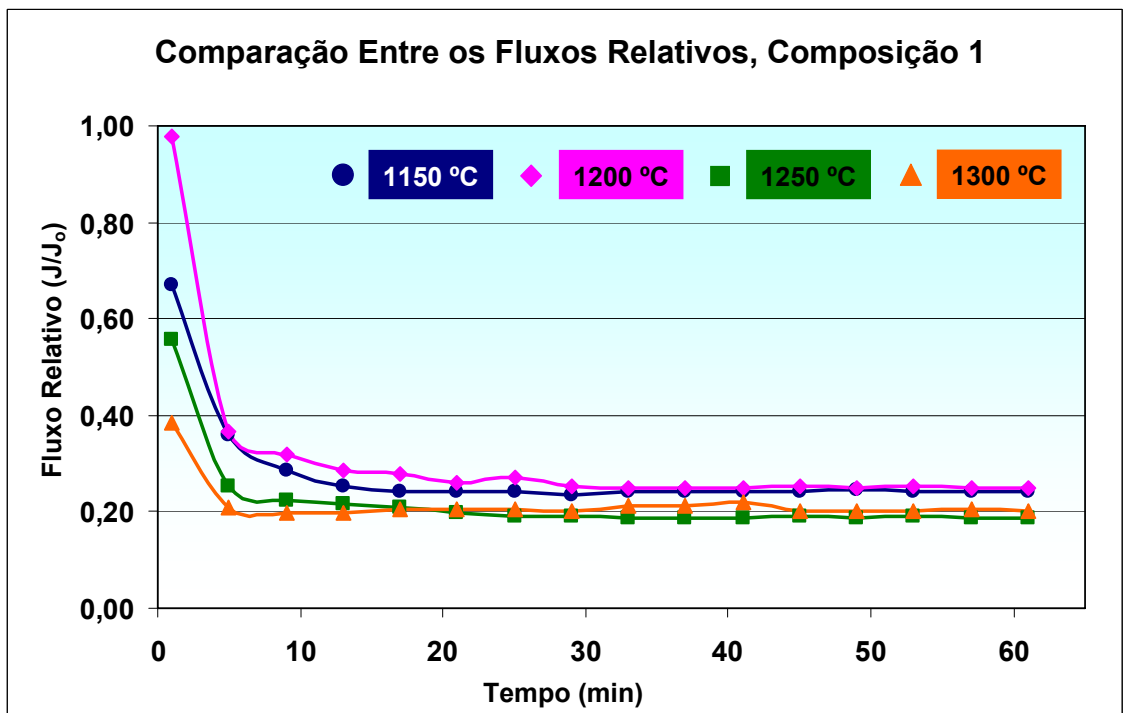


Figura 5.44. Valores comparativos dos fluxos relativos, composição 1.

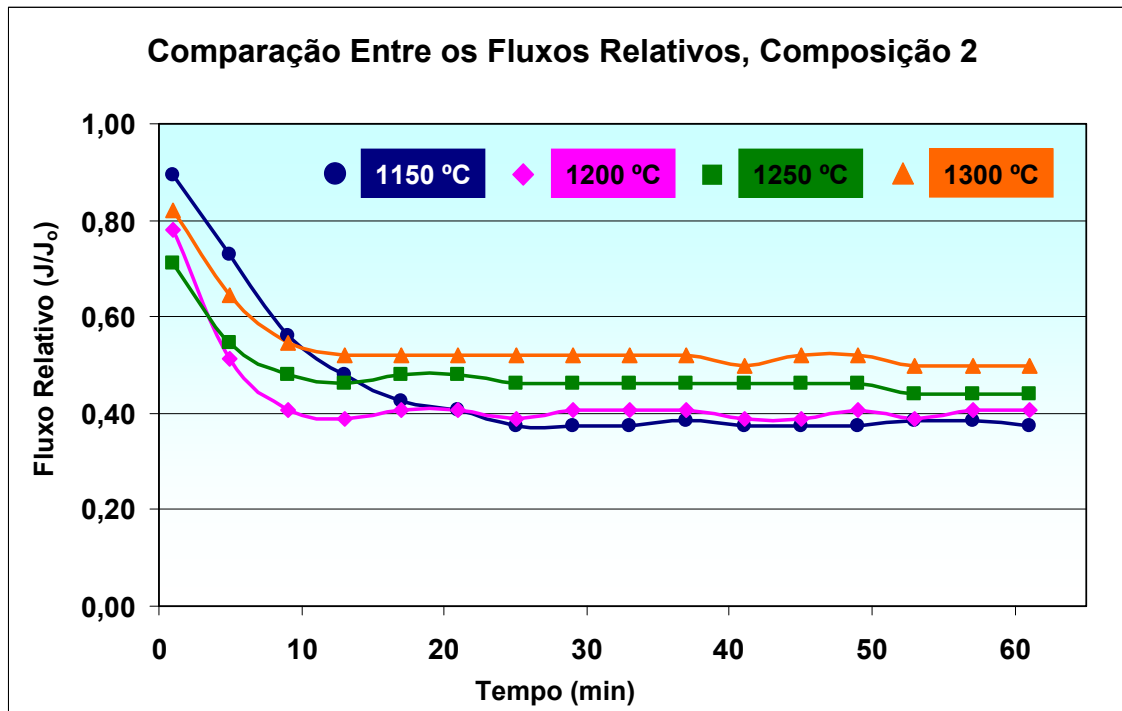


Figura 5.45. Valores comparativos dos fluxos relativos, composição 2.

A Tabela 5.10 mostra os valores médios dos fluxos relativos permeados nas membranas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C após a estabilidade, das composições 1 e 2.

Tabela 5.10. Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Relativo Permeado (J/J ₀)	
	Composição 1	Composição 2
1150	0,241	0,378
1200	0,252	0,397
1250	0,188	0,450
1300	0,205	0,505

Dentre as membranas ensaiadas da composição 1, a que obteve maior fluxo relativo foi a sinterizada a 1200 °C, cujo valor foi de 0,252, seguindo-se da de 1150 °C, 1300 °C e, finalmente a de 1250 °C.

Quanto as membranas da composição 2, a que obteve o maior fluxo relativo foi a sinterizada a 1300 °C, valor de 0,505, seguindo-se da de 1250 °C, 1200 °C e 1150 °C.

Observa-se que houve mudanças no comportamento do fluxo relativo das membranas da composição 1 em relação a composição 2, já que há uma forte relação entre tamanho de poros, tamanho de partículas em suspensão e fluxo relativo. Se o tamanho das partículas em suspensão for menor ou igual ao tamanho dos poros, as membranas terão seus poros obstruídos rapidamente, ocorrendo assim, diminuição do fluxo permeado (J) e, conseqüentemente do fluxo relativo (J/J_0).

Sendo assim, como o valor médio do fluxo relativo da membrana sinterizada a 1250 °C, composição 1, foi o menor dentre todas as membranas ensaiadas, conclui-se que as partículas em suspensão da água do açude Epitácio Pessoa têm dimensões idênticas ao tamanho dos poros desta membrana, provocando assim, entupimento parcial e, conseqüentemente, a diminuição do fluxo relativo.

No caso das partículas em suspensão serem maiores do que os poros haverá uma retenção mais eficiente. Além do mais, as partículas que ficarem depositadas na superfície da membrana durante o processo vão sendo varridas pelo próprio fluxo que passa paralelamente a parede, aumentando assim o fluxo permeado e conseqüentemente o valor médio do fluxo relativo. Este é o caso da membrana sinterizada a 1300 °C da composição 2, pois foi a membrana que obteve maior fluxo relativo. Observa-se que esta membrana é a que tem o menor tamanho de poro (0,50 μm) dentre todas as membranas estudadas.

5.5.4. Variação da Turbidez para as Membranas Cerâmicas Estudadas

Verifica-se que, de acordo com os resultados da turbidez obtidos através dos ensaios de fluxo, pode-se afirmar que as membranas cerâmicas, tanto da composição 1 como da composição 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C foram eficientes no tocante a retenção de partículas sólidas presentes na água do açude Epitácio pessoa, já que a turbidez caiu de 7,1 UTN para valores abaixo de 1,0 UTN após a permeação pelas membranas cerâmicas. Os valores de turbidez estão na Tabela 11 em anexo.

As Figuras 5.46 e 5.47 ilustram os valores de turbidez encontrados durante os ensaios de fluxo com as membranas cerâmicas feitas com as composições 1 e 2. Estes resultados mostraram que grande parte do material sólido que estava em suspensão na água do açude foi retido pelas membranas cerâmicas.

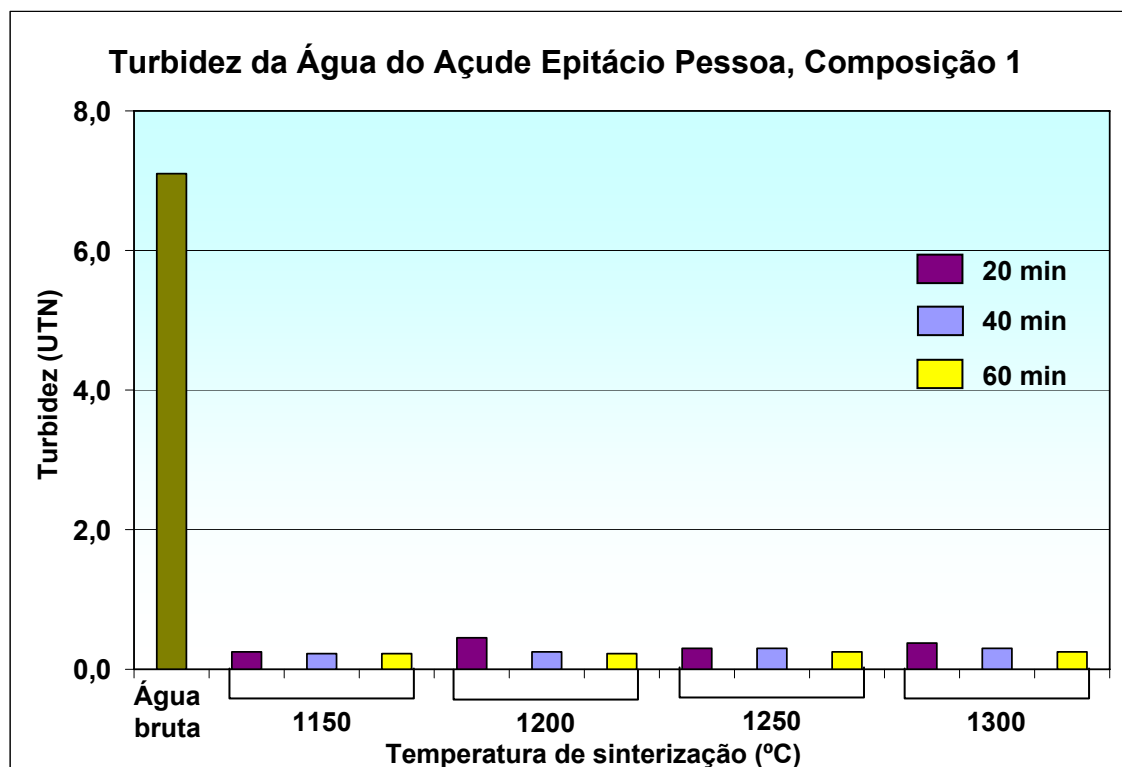


Figura 5.46. Turbidez da água do açude Epitácio Pessoa antes e após permeação pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

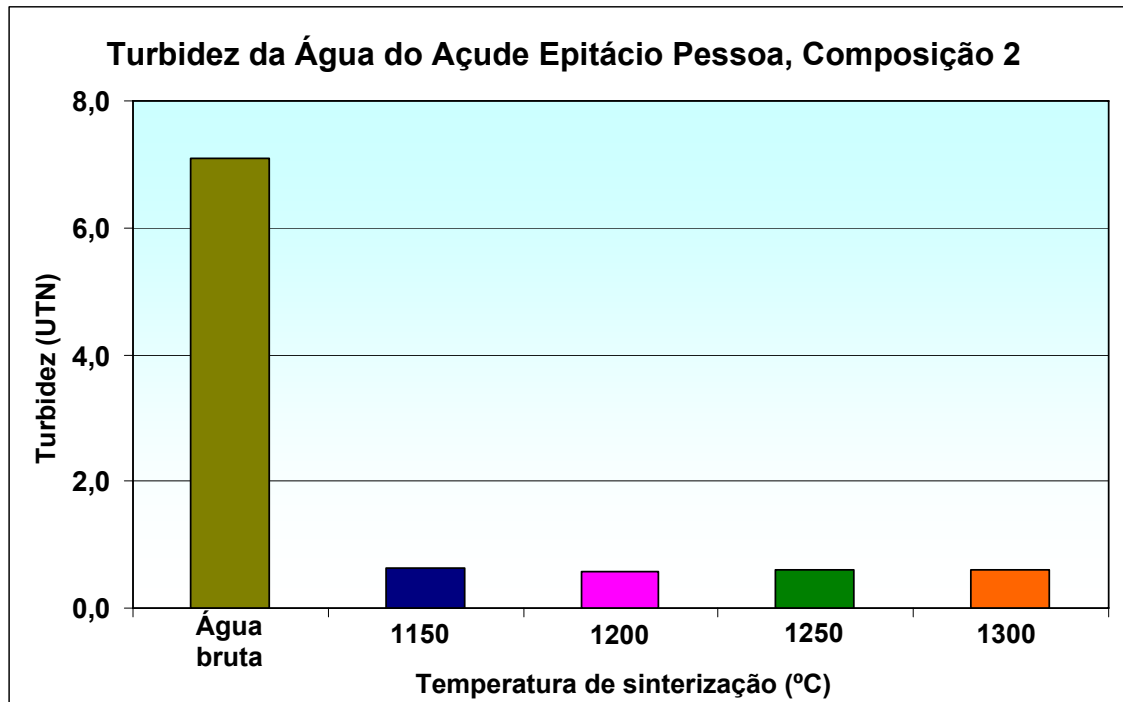


Figura 5.47. Turbidez da água do açude Epitácio Pessoa antes e após permeação pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Com relação às membranas da composição 1, utilizando a membrana sinterizada a 1150 °C, por exemplo, a turbidez caiu para um valor de 0,26 UTN nos primeiros 20 minutos de operação, diminuindo ainda mais (0,23 UTN) após 40 minutos e 0,22 UTN após 60 minutos de operação. Na membrana de 1200 °C, a turbidez registrada foi de 0,46 UTN nos primeiros 20 minutos, de 0,24 UTN após os 40 minutos e de 0,23 UTN após 60 minutos de operação. Já a membrana de 1250 °C, os valores obtidos foram de 0,30 UTN, 0,29 UTN e 0,24 UTN. Finalmente, as membranas de 1300 °C, os resultados foram de 0,37 UTN, 0,29 UTN e 0,24 UTN respectivamente.

Quanto às membranas feitas com massa da composição 2, em virtude do baixo fluxo obtido pelas membranas, só foi possível coletar uma amostra durante os 60 minutos de ensaio. Estes resultados de turbidez apresentados foram um pouco maiores do que os verificados pelas membranas da composição 1, porém com valores bem satisfatórios.

Utilizando a membrana sinterizada a 1150 °C, por exemplo, a turbidez caiu para um valor de 0,63 UTN. Na membrana de 1200 °C, a turbidez registrada foi de 0,59 UTN, a membrana de 1250 °C, o valor da turbidez foi de 0,60 UTN e, finalmente, a membrana de 1300 °C, o resultado foi de 0,61 UTN. Todos estes resultados foram obtidos após 60 minutos de operação.

5.5.5. Taxa de Rejeição das Membranas Cerâmicas

Os resultados da taxa de rejeição das membranas cerâmicas, tanto da composição 1 quanto da composição 2 podem ser vistos na Tabela 5.11. Observa-se na composição 1 que todas as membranas ensaiadas obtiveram resultados entre 96,62 a 96,90% ao final dos 60 minutos do experimento.

Tabela 5.11. Valores da taxa de rejeição obtidos pelas membranas das composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Taxa de Rejeição (%)	
	Composição 1	Composição 2
1150	96,90	91,13
1200	96,76	91,69
1250	96,62	91,55
1300	96,62	91,41

Com relação às membranas feitas a partir da composição 2, as taxas de rejeição variaram de 91,13 a 91,69%. Praticamente todo material em suspensão presente na água do açude Epitácio Pessoa foi retido pelas membranas cerâmicas feitas a partir das composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

6. CONCLUSÕES

Considerando os resultados apresentados nesta pesquisa, tem-se as seguintes conclusões:

- as caracterizações físicas das massas cerâmicas, composições 1 e 2, antes da sinterização apresentaram diâmetros médios das partículas de 6,21 e 6,34 μm , respectivamente, indicando a possibilidade de formação de membranas para microfiltração;
- as análises termogravimétricas das duas massas cerâmicas antes da sinterização apresentaram perda significativa de massa no intervalo entre 400 e 700 $^{\circ}\text{C}$;
- as composições químicas das massas cerâmicas antes da sinterização apresentaram altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 ;
- a presença dos óxidos de ferro, de potássio e de sódio presentes em maior quantidade na composição 2 favoreceu a mais formação de fase líquida durante a etapa de sinterização.
- os difratogramas feitos nas massas cerâmicas, composições 1 e 2, antes da sinterização, registraram a presença de caulinita, de quartzo, de óxido de alumínio e de mica;
- as micrografias e a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio realizado nas membranas das composições 1 e 2 mostraram a presença de poros com dimensões na faixa de microfiltração;
- a faixa de tamanho dos poros das membranas feitas com a composição 2 foi bem menor que a das membranas da composição 1.

-
- a elevação da temperatura na etapa de sinterização provocou aumento no diâmetro dos poros das membranas da composição 1 e diminuição no diâmetro dos poros das membranas da composição 2;
 - a elevação da temperatura na etapa de sinterização provocou diminuição na porosidade, tanto das membranas da composição 1 como nas membranas da composição 2;
 - a elevação da temperatura na etapa de sinterização das membranas cerâmicas, provocou um aumento do fluxo permeado nas membranas da composição 1 e diminuição do fluxo permeado nas membranas da composição 2;
 - o maior fluxo, tanto da água dessalinizada, como da água do açude Epitácio Pessoa, foi obtido pela membrana da composição 1, sinterizada a 1300 °C.
 - O fluxo permeado pelas membranas cerâmicas é mais influenciado pelo tamanho dos poros do que pela porosidade.
 - as membranas cerâmicas, quando aplicadas no tratamento da água do açude Epitácio Pessoa, reduziram significativamente a turbidez da água.

7. REFERÊNCIAS

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica. **Alumina**. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_54.asp>. Acesso em: 14 set. 2009.

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica. **Argila**. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_53.asp>. Acesso em: 17 fev. 2008.

AESA – Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. **Monitoramento**. Disponível em: <<http://site2.aesa.pb.gov.br/aesa/volumesAcudes>>. Acesso em: 08 maio 2009.

AGÊNCIA CT – Ministério da Ciência e Tecnologia. **Membranas inorgânicas representam alternativa para abastecimento de água**. Disponível em: <<http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/41400.html>>. Acesso em: 29 maio 2007.

BAKER, R. W.; CUSSIER, E. L.; EYKAMP, W.; KOROS, W. J.; RILEY, R. L.; STRATHMANN, H. **Membrane Separation Systems**, Department of Energy Separation Systems Research Needs Assessment Group, v.1, 1990.

BCC RESEARCH. **Membrane Technology for Liquid and Gas Separations**. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/report/mst041d>>. Acesso em: 12 fev. 2008.

BCC RESEARCH. **The Membrane Microfiltration Market**. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/report/mst028c>>. Acesso em: 11 fev. 2009.

BELOUATEK, A.; BENDERDOUCHE, N.; ADDOU, A.; OUAGUED, A.; BETTAHAR, N. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, p. 163-168, 2005.

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRIGUEZ, M. A., Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. **Bol. Soc. Esp. Ceram.**, v. 43, n. 5, p. 829-842, 2004.

BHAVE, R. R. **Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications**. 1. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

BODDEKER, K. W. Commentary: tracing membrane science. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 65, 1995.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1996.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CATARINO, I.; GERALDES, V.; PINHO, M. N. Conferência: Assessment of must concentration by nanofiltration membranes. In: CONGRESSO ÍBERO-AMERICANO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MEMBRANA, 6, 2007, Paraíba, Brasil.

CHAN, K. K.; BROWNSTEIN, A. M. Ceramic membranes-growth prospects and opportunities. **Ceramic Bulletin**, v. 70, p. 703-707, 1991.

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

CHEN, J. P.; MOU, H.; WANG, L. K.; MATSUURA, T. Membrane Filtration. In: WANG, L. K.; HUNG, Y. T; SHAMMAS, N. K. **Advanced Physicochemical Treatment Processes**. Totowa: Humana Press, v. 4, 2007.

CHEN, Y. D.; YANG, R. T., Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 3146–3153, 1994.

COT, L. Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle Classe de Materiaux Céramique. **Journal Chimie Physique**, v. 88, n. 10, p. 2083 – 2095, 1991.

COT, L.; GUIZARD, C; JULBE, A; LARBOT, A. Inorganic Membranes: Preparation Characterization, Specific Applications. **Industrial Ceramics**, v. 8, n. 1, 1988.

CRULL, A. Proceedings: Prospects for the inorganic membrane business. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC MEMBRANES, 2, 1991. Montpellier, France.

CYNA, B.; CHAGNEAU, G.; BABLON, G.; TANGLE, N. Two years of nanofiltration at the Mery sur Oise plant, France. **Desalination**, v. 147, p. 69, 2002

DECLoux, M.; MESSAOUD, E. B.; LAMELOISE, M. L. Etude du couplage microfiltration tangentielle/échange d'ions en raffinerie de sucre de canne. **Industries Alimentaires et Agricoles**, v. 109, n. 7-8, p. 495-502, 1992.

DESMINERALIZAÇÃO de água, grandes obras revigoram o setor. **Química e Derivados**. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd390/desmineralizacao1.htm>>. Acesso em 17 mar. 2009.

DIAS, T. Membranas: meio filtrante de tecnologia avançada. **Revista Meio Filtrante**. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=265>>. Acesso em: 16 fev. 2006.

DONG, Y.; ZHOU, J.; LIN, B.; WANG, Y.; WANG, S.; MIAO, L.; LANG, Y.; LIU, X.; MENG, G. Reaction-sintered porous mineral-based mullite ceramic membrane supports made from recycled materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 180-186, 2009.

ELYASSI, B.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A novel sacrificial interlayer-based method for the preparation of silicon carbide membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 316, p. 73-79, 2008.

FALAMAKI, C.; AFARANI, M. S.; AGHAIE, A. Initial sintering stage pore growth mechanism applied to the manufacture of ceramic membrane supports. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2285-2292, 2004.

FRANÇA, R. V. **Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Alumina para Pré-Tratamento de Água**. 2006. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

FURTADO, M. Desmineralização de água. Demanda em alta reestrutura o mercado e abre caminho para a membrana nacional. **Química e Derivados**, n. 453, setembro de 2006.

GEAFILTRATION. **Nanofiltração**. Disponível em: <<http://www.geafiltration.com/portuguese/tecnologia/nanofiltracao.htm>>. Acesso em: 20 mar. 2008.

GEAFILTRATION. **Pharmaceutical / Biotechnology Applications**. Disponível em: <http://www.geafiltration.com/aplications/pharmaceutical_applications.asp>. Acesso em: 12 fev. 2009.

GEOGRAL. **Minerais Industriais**. Disponível em: <<http://www.geogral.com/minerais.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2009.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GESTEL, V. T.; BRUGGEN, V. B.; BUEKENHOUDT, A.; DOTREMONT, C.; LUYTEN, J.; VANDECASTEELE; MAES G. Surface modification of δ -Al₂O₃/TiO₂ multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 224, p. 3-10, 2003.

GILLOT, J. The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective. In: BHAVE, R. R. **Inorganic Membranes**. 1. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2006.

HABERT, A. C. Conferência: Pervaporação e Separação de Gases. In: CONGRESSO ÍBERO-AMERICANO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MEMBRANA, 6, 2007, Paraíba, Brasil.

HOWELL, J. A.; SANCHEZ, V.; FIELD, R. W. **Membrane in Bioprocessing: Theory and Applications**. London: Chapman & Hall, 1993.

HSIEH, H. P. **Inorganic Membranes for Separation and Reaction**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1996.

ICDD – INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA, **Powder Diffraction File 02 (PDF - 02)**. Release, 2008.

KITAO, S.; ISHIZAKI, M.; ASAEDA, M., Permeation Mechanism of Water Through Fine Porous Ceramic Membrane for Separation of organic Solvent/Water Mixtures, **Key Engineering Materials**, v. 61, p. 175-180, 1991.

KORESH, J. E., SOFFER, A. Molecular Sieve Carbon Permselective Membrane. Part I. Presentation of a New Device for Gas Mixture Separation, **Separation Science and Technology**, v. 18, p. 723-734, 1983.

LAITINEN, N.; LUONSI, A.; LEVANEN, E.; NYSTROM, M. Effect of backflushing conditions on ultrafiltration of board industry wastewaters with ceramic membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 323-331, 2001.

LAM – LABORATÓRIO DE ANÁLISES MINERAIS. **Métodos para Análise Química**. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2000.

LARBOT, A.; JULBE, A.; RANDON, J.; GUIZARD, C.; COT, L. Conference: Preparation and Characterization of Inorganic Membranes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC MEMBRANE, 1, 1989. Montpellier, France.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures: Property control by processing**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1994.

LENNTECH. **Water treatment and air purification**. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm>>. Acesso em: 21 outubro 2007.

LENNTECH. **Water treatment and air purification**. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/espanol/tecnologia-de-membrana.htm>>. Acesso em: 25 agosto 2008.

LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. Síntese de Membranas Cerâmicas Via Método Sol-Gel Utilizando TEOS e N,N-Dimetilformamida. **Química Nova**, v. 25, n. 6A, p. 893-896, nov/dez. 2002.

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

LI, K.; TAN, X.; LIU, Y. Single-step fabrication of ceramic hollowfibres for oxygen permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 1, p. 1-5, 2006.

LI, Y. S.; ZHANG, X. F.; WANG, J. Q. Preparation for ZSM-5 membranes by a two-stage varying-temperature synthesis. **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 459-466, 2001.

LINKOV, V. M.; SANDERSON, R. D.; JACOBS, E. P.; LAPIDUS, A. L.; KRYLOVA, A. J. Paper: Hollow fibre carbon membranes. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON CATALYTIC MEMBRANES, 1, 1994. Villeurbanne, France.

LIRA, H. L.; PATERSON, R. New and modified anodic alumina membranes Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 206, p. 375-387, 2002.

LOEB, S.; SOURIRAJAN S. Seawater demineralization by means of a semi-permeable membrane. **UCLA - Department of Engineering Report**, v. 60, 1960.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água**. 2006. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

MARDILOVICH, P.; GOVYADINOV, A. N.; MUKHUROV, N. I.; RZHEVSKII, A. M.; PATERSON, R. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes. **Journal of Membrane Science**, v.98, 1995.

MERIN, U.; DAUFIN, G. Separation Process Using Inorganic Membranes in the Food Industry. In: 1ST. INTERNATIONAL CONFERENCE INORGANIC MEMBRANES - ICIM'89. 1989, Montpellier, France.

MOADDEB, M.; KOROS, W. Occlusion of pores of polymeric membranes with silica coloidal. **Journal of Membrane Science**, v. 136, p. 273-277, 1997.

MUKASYAN, A. S.; COSTELLO, C.; SHERLOCK, K. P.; LAFARGA, D.; VARMA, A. Perovskite membranes by aqueous combustion syntesis: syntesis and properties. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1, p. 117-126, 2001.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Kluver Academic Publishers, 1991.

NATIONAL Energy Technology Laboratory. **High Flux Metallic Membranes for Hydrogen Recovery and Membrane Reactors**. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/project/Proj490.pdf>>. Acesso em: 01 abr. 2009.

NETZSCH Filtrationstechnik Gmbh. Waste water avoidance in the ceramic industry by means of microfiltration. **Interceram**, v. 42, p. 44-45, 1993.

OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. **Membrane Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1992.

PAM Membranas Seletivas. Membranas do tipo fibra oca para microfiltração. **Informativo**. Rio de Janeiro, 2p, 2007.

PATERSON, R. **Present Applications and Future Prospects for Ceramic Membrane Technology**. Department of Chemistry - University of Glasgow. Scotland, 1995.

PEREIRA, C. C. Conferência: Preparo de Membranas Poliméricas. In: CONGRESSO ÍBERO-AMERICANO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MEMBRANA, 6, 2007, Paraíba, Brasil.

QUEMENEUR, F.; JAOUEN, P. Proceedings: Potentialities of inorganic membranes in fish processing industries – economic aspects. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC MEMBRANES, 2, 1991, Montpellier, France.

REID, C. E.; BRETON, E. J. Water and ion flow across cellulosic membranes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, p. 133–143, 1959.

SAFFAJ, N.; PERSIN, M.; YOUNSSI, S. A.; ALBIZANE, A.; BOUHRIA, M.; LOUKILI, H.; DACH, H.; LARBOT, A. Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay. **Separation and Purification Technology**, v. 47, p. 36-42, 2005.

SAFFAJ, N.; PERSIN, M.; YOUNSSI, 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.

SALIM, V. L. M.; BORGES C. P.; ALVES, T. L. M. **Fenômenos Interfaciais**. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química, 2003.

SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; STRECKER, K.; ELIAS, C. N.; SUDO, D. M. B. Anais: Influência da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis ZrO₂ e Al₂O₃. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, 2005, São Paulo, Brasil.

SANTOS, E. P.; SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Anais: Análise da Cinética de Formação de Membranas Suportadas de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 12, 1996, São Paulo, Brasil.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Editora Abes, 2001.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Membranas de Cordierita**. 2006. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

SORIA, R. Overview on Industrial Membranes, **Catalysis Today**, v. 25, p. 285-290, 1995.

SPECTRUM Laboratories. **Why Spectrum? The Fiber with the Competitive Edge**. Disponível em: <http://www.spectrapor.com/filtration/Edge.html>>. Acesso em: 22 jun. 2009.

STRATHMANN, H., **Introduction to Membrane Science and Technology**. University of Colorado at Boulder, Department of Chemical Engineering. May, 2000.

SUREL, O.; FAMELART, M. H. Proceedings: Microfiltration of sodium caseinate on ceramic membranes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC MEMBRANES, 2, 1991, Montpellier, France.

TAVARES, A. D. **Estudo Comparativo das Membranas Cerâmicas de Alumina Anódica Preparadas com Ácidos Oxálico, Sulfúrico e Fosfórico**. 2002. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

TAVARES, I. F. **Modificação de Membranas Inorgânicas e Seu Uso na Separação de Compostos Orgânicos Voláteis Através da Técnica de Pervaporação**. 2000. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande - PB.

THÜMMLER, F; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy, An. 1.** ed. London: Maney Publishing, 1994.

VILAR, M. A. **Obtenção de TiO₂ pelo Método Pechini Visando o Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Tratamento de Água**. 2004. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

WOUTERS, J. W. Goedkope oil/water scheiding met keramische membrane, **Polytechnisch Tijdschrift**, p. 46-47, 1994.

ZHOU, L.; WANG, T.; NGUYEN, Q. T.; LI, J.; LONG, Y.; PING, Z. Cordierite-supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water-alcohol mixture. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 3, p. 266-270, 2005.

ANEXOS

Tabela 1. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1150 e 1200 °C.

Horário (min)		Fluxo (kg/h.m ²) – 1150 °C			Fluxo (kg/h.m ²) – 1200 °C		
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
0	1	1089,402	1450,443	1408,583	2725,500	1883,476	2635,811
4	5	763,942	1186,726	471,970	1478,291	495,402	1532,105
8	9	518,015	825,685	290,926	849,411	351,371	1037,231
12	13	420,168	619,526	248,543	580,870	290,171	817,756
16	17	335,925	490,807	213,485	454,778	258,516	655,260
20	21	298,775	435,342	200,404	390,940	255,351	540,246
24	25	272,612	368,890	190,462	347,150	234,247	479,046
28	29	268,426	338,018	188,892	321,299	223,168	441,588
32	33	267,380	318,658	186,800	304,416	214,199	408,350
36	37	266,333	301,391	185,753	298,085	207,868	394,105
40	41	264,240	291,449	183,660	288,589	218,420	374,585
44	45	262,147	290,926	182,614	283,840	227,389	368,254
48	49	262,670	286,740	181,567	282,785	217,365	367,199
52	53	263,717	284,647	185,753	283,313	219,475	369,309
56	57	262,147	285,693	184,183	282,258	225,278	367,199
60	61	263,194	285,170	183,660	282,785	220,530	366,671

Tabela 2. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1250 e 1300 °C.

Horário (min)		Fluxo (kg/h.m ²) – 1250 °C			Fluxo (kg/h.m ²) – 1300 °C		
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
0	1	3903,828	3077,459	2584,388	4242,989	3340,100	3708,123
4	5	2003,496	2496,037	1238,496	3450,614	1400,739	1401,276
8	9	1467,044	1936,836	796,743	2767,144	847,632	890,550
12	13	1145,913	1512,013	615,809	2184,531	652,355	684,543
16	17	950,695	1211,515	532,220	1818,654	537,549	635,724
20	21	824,782	1010,477	465,031	1451,704	468,880	582,613
24	25	736,432	894,087	413,714	1205,998	421,670	543,987
28	29	682,998	780,342	380,384	1034,862	393,237	524,137
32	33	627,977	686,172	351,286	926,494	380,898	525,747
36	37	659,720	654,959	332,770	859,971	376,606	521,455
40	41	617,925	616,867	326,950	803,641	380,362	521,455
44	45	616,867	603,112	332,770	764,478	377,679	524,674
48	49	617,396	588,299	352,344	766,088	379,289	539,695
52	53	615,809	585,125	330,124	765,015	380,362	545,060
56	57	617,925	584,595	340,705	762,333	381,434	548,279
60	61	616,867	585,125	352,344	766,088	380,898	549,352

Tabela 3. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1150 e 1200 °C.

Horário (min)		Fluxo (kg/h.m ²) – 1150 °C			Fluxo (kg/h.m ²) – 1200 °C		
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
0	1	259,673	260,232	265,816	121,071	126,187	97,198
4	5	220,024	221,141	223,375	112,545	113,113	91,514
8	9	198,804	183,167	172,557	103,450	98,903	79,577
12	13	170,882	150,778	127,324	84,693	81,283	67,641
16	17	148,544	131,791	110,571	71,051	69,346	62,525
20	21	124,531	115,038	96,610	61,957	59,115	58,546
24	25	105,545	98,285	83,766	56,841	52,862	52,294
28	29	89,350	87,116	77,064	51,157	47,178	48,883
32	33	75,947	70,363	70,363	48,315	44,336	45,473
36	37	68,129	68,129	67,571	45,473	40,925	45,473
40	41	60,311	63,662	64,220	42,062	40,357	42,062
44	45	56,961	59,194	60,870	39,789	38,652	39,789
48	49	54,727	54,727	54,727	39,220	38,652	39,789
52	53	51,376	53,610	54,727	39,789	38,083	40,357
56	57	51,935	53,610	55,285	39,789	38,652	39,220
60	61	51,376	54,168	54,168	39,789	38,652	39,789

Tabela 4. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1250 e 1300 °C.

Horário (min)		Fluxo (kg/h.m ²) – 1250 °C			Fluxo (kg/h.m ²) – 1300 °C		
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
0	1	61,553	58,101	60,977	49,622	55,392	43,852
4	5	56,375	56,375	58,101	40,967	47,314	39,236
8	9	52,924	54,074	54,074	39,236	46,160	36,351
12	13	47,171	48,322	47,746	36,928	42,698	35,774
16	17	40,843	41,419	41,419	34,620	40,390	33,466
20	21	37,967	38,542	37,967	34,043	35,197	31,735
24	25	34,515	35,091	35,091	31,158	33,466	30,004
28	29	32,214	32,790	29,913	29,427	30,004	26,542
32	33	28,763	29,338	26,462	27,696	28,850	25,965
36	37	28,188	28,763	25,887	25,965	26,542	25,388
40	41	28,763	28,763	25,311	23,080	23,657	23,080
44	45	28,763	28,188	25,887	22,503	23,080	23,657
48	49	27,612	28,763	25,311	23,080	23,657	23,080
52	53	28,763	28,188	25,311	23,080	23,080	23,080
56	57	28,188	28,188	25,887	22,503	23,080	23,657
60	61	28,763	28,763	25,887	23,657	23,657	23,080

Tabela 5. Média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1150°C	Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1200°C	Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1250°C	Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1300°C
1316,143	2414,929	3188,558	3763,737
807,546	1168,599	1912,676	2084,210
544,875	746,004	1400,208	1501,775
429,412	562,932	1091,245	1173,810
346,739	456,184	898,143	997,309
311,507	395,512	766,764	834,399
277,321	353,481	681,411	723,885
265,112	328,685	614,575	650,745
257,612	308,988	555,145	611,046
251,159	300,020	549,149	586,011
246,450	293,864	520,581	568,486
245,229	293,161	517,583	555,610
243,659	289,116	519,346	561,690
244,706	290,699	510,353	563,479
244,008	291,578	514,409	564,015
244,008	289,995	518,112	565,446

Tabela 6. Média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1150°C	Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1200°C	Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1250°C	Fluxo Permeado Médio (kg/h.m ²) 1300°C
261,907	114,819	60,210	49,622
221,513	105,724	56,950	42,505
184,843	93,977	53,691	40,582
149,661	77,872	47,746	38,466
130,302	67,641	41,227	36,158
112,060	59,872	38,159	33,658
95,865	53,999	34,899	31,542
84,510	49,073	31,639	28,657
72,225	46,041	28,188	27,503
67,943	43,957	27,612	25,965
62,731	41,494	27,612	23,272
59,008	39,410	27,612	23,080
54,727	39,220	27,229	23,272
53,238	39,410	27,421	23,080
53,610	39,220	27,421	23,080
53,238	39,410	27,804	23,464

Tabela 7. Fluxos de água do açúcar Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Horário (min)		Fluxo (kg/h.m ²) 1150 °C	Fluxo (kg/h.m ²) 1200 °C	Fluxo (kg/h.m ²) 1250 °C	Fluxo (kg/h.m ²) 1300 °C
Início	Final	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 1
0	1	163,253	284,368	286,214	217,809
4	5	87,906	106,044	130,674	118,025
8	9	70,115	92,855	115,332	111,587
12	13	61,743	83,358	111,100	112,124
16	17	59,127	80,720	108,454	115,342
20	21	58,604	75,972	101,577	115,342
24	25	58,604	79,138	97,873	114,806
28	29	57,557	73,862	98,932	114,269
32	33	59,127	72,807	96,815	119,098
36	37	58,604	72,807	96,286	119,098
40	41	58,604	72,807	96,815	122,853
44	45	59,127	73,862	97,344	113,733
48	49	59,650	72,807	96,815	114,269
52	53	58,604	73,862	97,344	114,269
56	57	58,604	72,807	96,815	114,806
60	61	58,604	72,807	96,815	114,269

Tabela 8. Fluxos de água do açúcar Epitácio Pessoa permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Horário (min)		Fluxo (kg/h.m ²) 1150 °C	Fluxo (kg/h.m ²) 1200 °C	Fluxo (kg/h.m ²) 1250 °C	Fluxo (kg/h.m ²) 1300 °C
Início	Final	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 1	Amostra 1
0	1	48,026	28,420	19,559	19,041
4	5	39,091	18,758	14,957	15,002
8	9	30,156	14,779	13,231	12,694
12	13	25,688	14,210	12,656	12,117
16	17	22,896	14,779	13,231	12,117
20	21	21,779	14,779	13,231	12,117
24	25	20,104	14,210	12,656	12,117
28	29	20,104	14,779	12,656	12,117
32	33	20,104	14,779	12,656	12,117
36	37	20,662	14,779	12,656	12,117
40	41	20,104	14,210	12,656	11,540
44	45	20,104	14,210	12,656	12,117
48	49	20,104	14,779	12,656	12,117
52	53	20,662	14,210	12,080	11,540
56	57	20,662	14,779	12,080	11,540
60	61	20,104	14,779	12,080	11,540

Tabela 9. Fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas, composição 1, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Temp. de Sinterização (°C)	1150	1200	1250	1300
Fluxo Relativo (J/J ₀)	0,113	0,108	0,073	0,051
	0,074	0,069	0,065	0,034
	0,085	0,090	0,079	0,040
	0,100	0,102	0,097	0,051
	0,120	0,123	0,114	0,063
	0,135	0,141	0,123	0,079
	0,159	0,165	0,133	0,095
	0,170	0,167	0,145	0,110
	0,186	0,178	0,154	0,129
	0,194	0,185	0,146	0,138
	0,201	0,194	0,157	0,153
	0,203	0,201	0,158	0,149
	0,208	0,198	0,157	0,149
	0,206	0,200	0,158	0,149
	0,205	0,198	0,157	0,151
	0,206	0,199	0,157	0,149

Tabela 10. Fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas, composição 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Temp. de Sinterização (°C)	1150	1200	1250	1300
Fluxo Relativo (J/J ₀)	0,894	0,723	0,712	0,820
	0,728	0,477	0,544	0,646
	0,562	0,376	0,482	0,547
	0,478	0,361	0,461	0,522
	0,426	0,376	0,482	0,522
	0,406	0,376	0,482	0,522
	0,374	0,361	0,461	0,522
	0,374	0,376	0,461	0,522
	0,374	0,376	0,461	0,522
	0,385	0,376	0,461	0,522
	0,374	0,361	0,461	0,497
	0,374	0,361	0,461	0,522
	0,374	0,376	0,461	0,522
	0,385	0,361	0,440	0,497
	0,385	0,376	0,440	0,497
	0,374	0,376	0,440	0,497

Tabela 11. Turbidez da água do açude Epitácio Pessoa antes e após permeação pelas membranas cerâmicas, composições 1 e 2, sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1300 °C.

Tempo Acumulado (min)	Água bruta	Turbidez (UTN)			
		1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C
20	7,13	Composição 1			
		0,26	0,46	0,30	0,37
40	7,13	Composição 1			
		0,23	0,24	0,29	0,29
60	7,13	Composição 2			
		0,63	0,59	0,60	0,61

Análise físico-química da água do açude Epitácio Pessoa realizado pelo Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES:

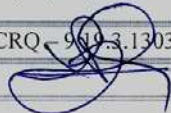
PARÂMETROS	RESULTADOS	VMP (*)
Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C	557,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	6,0 a 9,5
Turbidez, (uT)	7,1	5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	30,0	15,0
Dureza em Cálcio (Ca^{++}), mg/L	25,4	---
Dureza em Magnésio (Mg^{++}), mg/L	15,7	---
Dureza Total (CaCO_3), mg/L	129,0	500,0
Sódio (Na^+), mg/L	59,5	200,0
Potássio (K^+), mg/L	3,3	---
Alumínio (Al^{3+}), mg/L	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,05	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L (CaCO_3)	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L (CaCO_3)	18,4	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L (CaCO_3)	61,6	---
Alcalinidade Total, mg/L (CaCO_3)	80,0	---
Sulfato (SO_4^{--}), mg/L	24,1	250,0
Cloreto (Cl^-), mg/L	119,3	250,0
Nitrato (NO_3^-), mg/L	0,04	10,0
Nitrito (NO_2^-), mg/L	0,01	1,0
Amônia (NH_3), mg/L	0,33	1,5
Sílica, mg/L (SiO_2)	8,1	---
ILS (Índice de Saturação de Langelier)	-0,60	≤ 0
Total de Sólidos Dissolvidos Secos a 180°C, mg/L	371,0	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:
De acordo com os resultados analíticos acima relacionados, esta água **não** se encontra dentro dos padrões de potabilidade no que se refere aos parâmetros físico-químicos.

OBSERVAÇÕES:
1- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.
2- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.
A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Prof. Kepler B. França (CRQ - 9899-3.1303118)

Visto da Coordenação: Prof. Kepler B. França  Data: 26/05/2009

Laboratório de Referência em Dessalinização - SRH/MMA- UFCCG/CCT/DEQ
Av. Aprígio Veloso 882 Bodocongó, 58.109-970 - C. Grande, PB - Fone /Fax: 0xx-83-3310.1116.
labdes@labdes.ufcg.edu.br