

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPG-CEMat

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
CERÂMICAS DE CORDIERITA**

FERNANDO ALMEIDA DA SILVA

CAMPINA GRANDE – PB

2006

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
CERÂMICAS DE CORDIERITA**

FERNANDO ALMEIDA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helio de Lucena Lira

CAMPINA GRANDE – PB

2006



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586d Silva, Fernando Almeida da
2006 Desenvolvimento e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita/Fernando Almeida da Silva. — Campina Grande, 2006. 109f. il.

Referências.
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientador: Hélio de Lucena Lira.

1— Membranas cerâmicas 2— Cordierita 3—Microfiltração I— Título

CDU 666.3

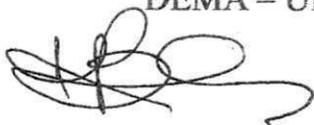
**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
MEMBRANAS CERÂMICAS DE CORDIERITA**

Fernando Almeida da Silva

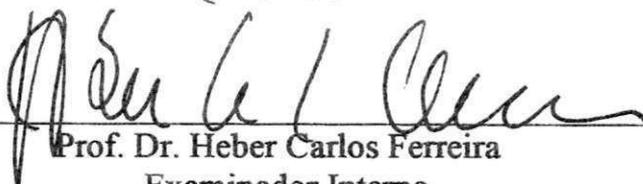
Dissertação defendida e aprovada em 07/03/2006, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores.



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
DEMA – UFCG



Prof. Dr. Kepler Borges França
Examinador Externo
DEQ – UFCG



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Interno
DEMA - UFCG

Campina Grande – PB
Março de 2006

DEDICATÓRIA

A Deus por ter me ajudado a transformar todas as decepções e obstáculos em energia.

A minha esposa Sandra que embarcou comigo nessa dura jornada.

A minha filha Thaís, o maior presente que Deus me proporcionou.

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

Aos Professores Kepler França e Hélio Lira por acreditarem em mim e pelos exemplos de competência e profissionalismo recebidos.

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

AGRADECIMENTOS

Ao professor Helio de Lucena Lira, pela competência e apoio sempre constante durante a elaboração desta dissertação.

Ao professor Kepler Borges França por ter aberto as portas do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) permitindo, assim, acesso aos equipamentos e aos sistemas de informática durante a realização deste trabalho.

Aos professores Gelmires, Liziane e Laura pelo apoio dado, principalmente na fase inicial deste mestrado.

Aos professores Heber e Crislene em agradecimento por ministrar uma disciplina em caráter especial.

A professora Ana Cristina pelos ensinamentos e sugestões dadas durante o seminário.

Aos professores Suedina e Tomás por tão bem coordenarem este mestrado.

Ao professor Jackson do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB, em João pessoa, pelos ensaios de MEV.

Ao professor Avelino do Laboratório de Análises Mineraias, pela análise química efetuada na massa cerâmica à verde.

Aos amigos Camilo, Rafael e Ramon pela amizade e companheirismo durante todo este mestrado.

Ao colega Heber Junior pelo apoio técnico durante a realização dos ensaios de difração de raios-X e granulometria.

As colegas Tânia e Divanira pelas informações técnicas e práticas durante a realização dos ensaios de fluxo.

Aos companheiros do Projeto Sucuriçu, Felix e Esivaldo, por “embarcarmos” juntos neste projeto de cunho social tão relevante.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT.....	xii
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – OBJETIVOS.....	03
2.1 – Objetivo Geral.....	03
2.2 – Objetivos Específicos.....	03
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 – Histórico	04
3.2 – Aspectos Gerais Sobre Membranas.....	05
3.3 – Membranas Inorgânicas	12
3.3.1 – Desvantagens	17
3.3.2 – Tipos de Materiais	18
3.4 – Membranas Cerâmicas	20
3.4.1 – Breve Histórico	20
3.4.2 – Técnicas para Preparação de Membranas Cerâmicas.....	20
3.4.2.1 – Sinterização.....	21
3.4.2.2 – Processo Sol-Gel	22
3.4.2.3 – Oxidação Anódica	23
3.4.3 – Etapas de Processamento.....	23

3.4.4 – Caracterização das Membranas Cerâmicas	27
3.4.4.1 – Microscopia Eletrônica	28
3.4.4.2 – Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio	29
3.4.4.3 – Fluxo Permeado	30
3.4.4.4 – Permeabilidade Através de Fluxo Tangencial	31
3.4.5 – Aplicações das Membranas Cerâmicas	31
3.4.5.1 – Tratamento de Resíduos	32
3.4.5.2 – Reciclagem	33
3.4.5.3 – Processos	34
3.4.5.4 – Biotecnologia	37
3.5 – Membranas de Cordierita	37
3.5.1 – O Mineral	37
3.5.2 – Cordierita Sintética	38
3.5.3 – Membranas	39
3.5.3.1 – Aplicações	40
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 – Materiais	43
4.2 – Metodologia	43
4.2.1 – Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização	43
4.2.1.1 – Caracterização Física	43
4.2.1.2 – Caracterização Mineralógica	44
4.2.2 – Preparação das Membranas Cerâmicas	46
4.2.3 – Caracterização das Membranas Cerâmicas	50
4.2.4 – Aplicação das Membranas Cerâmicas em Tratamento de Água	55
4.2.4.1 – Análises da Água do Rio Sucuriçu	56
4.2.4.2 – Medidas de Fluxo das Membranas utilizando a Água do Rio Sucuriçu	57
4.2.5 – Fluxo Relativo das Membranas de Cordierita	57
4.2.6 – Rendimento das Membranas de Cordierita	58

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 – Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização.....	59
5.1.1 – Caracterização Física	59
5.1.2 – Caracterização Mineralógica.....	59
5.2 – Caracterização da Massa Cerâmica Sinterizada.....	64
5.2.1 – Difração de Raios-X.....	64
5.3 – Caracterização Física das Membranas de Cordierita	65
5.4 – Caracterização Morfológica das Membranas de Cordierita.....	67
5.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura	67
5.4.2 – Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio	68
5.4.3 – Medidas de Fluxo das Membranas de Cordierita.....	73
5.5 – Aplicação das Membranas no Tratamento de Água do Rio Sucuriçu	79
5.5.1 – Análises da Água do Rio Sucuriçu	79
5.5.2 – Medida de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Rio Sucuriçu	80
5.5.3 – Fluxo Relativo das Membranas de Cordierita (J/J_0)	84
5.5.4 – Ensaio de Turbidez.....	87
5.5.5 – Rendimento das Membranas de Cordierita	87
6 – CONCLUSÕES	89
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
8 – REFERÊNCIAS	92
ANEXOS.....	100

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- EUA – Estados Unidos da América
- IP – Índice de Plasticidade
- LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização
- LAM – Laboratório de Análises Minerais
- LL – Limite de Liquidez
- LP – Limite de Plasticidade
- LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos
- LSR – Laboratório de Solidificação Rápida
- MAITEC – Materiais Industriais Técnicos Ltda
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- PB – Paraíba
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- PPM – Partes por Milhão
- PR – Paraná
- TG – Análise Termogravimétrica
- TM – Temperatura Máxima
- UF₆ – Hexafluoreto de Urânio
- UFMG – Universidade Federal de Campina Grande
- UFPB – Universidade Federal da Paraíba
- USP – Universidade de São Paulo
- UTN – Unidade de Turbidez Nefelométrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Transporte de diferentes espécies através de uma membrana.....	06
Figura 02 - Morfologia de membranas sintéticas.....	09
Figura 03 - Força motriz e transporte em membranas densas e porosas.....	10
Figura 04 - Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas	11
Figura 05 - Evolução no faturamento de membranas no mercado norte-americano	13
Figura 06 - Esquema de extrusora com parafuso simples.....	26
Figura 07 - Dimensões aparentes de pequenas partículas, seres vivos, íons, etc.....	28
Figura 08 - Sistema cristalográfico da cordierita	37
Figura 09 - Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas	47
Figura 10 - Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas .	49
Figura 11 - Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo tangencial provocando a permeação da água através da membrana.....	53
Figura 12 - Principais dimensões da membrana cordierita para efeito de cálculo e determinação de fluxo permeado em função do tempo.....	54
Figura 13 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica à verde.....	60
Figura 14 - Gráfico da curva TG mostrando a perda de massa em função do aumento da temperatura	62
Figura 15 - Gráfico da derivada da curva TG mostrando os picos de maior perda.....	62
Figura 16 - Difração de raios-X da massa cerâmica à verde.....	64
Figura 17 - Difração de raios-X das massas cerâmicas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	65
Figura 18 - Imagens das membranas de cordierita em função das temperaturas de sinterização.....	66
Figura 19 - Dimensões da membrana após o processo de sinterização.....	66
Figura 20 - Micrografia das membranas de cordierita sinterizadas à 1150, 1200, 1250 e 1280°C	67

Figura 21 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1150°C.....	68
Figura 22 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1200°C.....	69
Figura 23 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1250°C.....	69
Figura 24 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1280°C.....	70
Figura 25 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1150°C	71
Figura 26 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1200°C	71
Figura 27 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1250°C	72
Figura 28 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1280°C	72
Figura 29 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C	74
Figura 30 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1200°C	75
Figura 31 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizada a 1250°C	75
Figura 32 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizada a 1280°C	76
Figura 33 - Gráfico comparativo dos fluxos de água permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1.280°C	76
Figura 34 - Gráfico do fluxo permeado em função do diâmetro médio dos poros das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1.280°C	77
Figura 35 - Gráfico do fluxo permeado em função da porosidade das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	78

Figura 36 - Distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do rio Sucuriçu	79
Figura 37 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1150°C	81
Figura 38 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1200°C	81
Figura 39 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1250°C	82
Figura 40 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1280°C	83
Figura 41 - Gráfico comparativo dos fluxos da água do rio Sucuriçu permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	83
Figura 42 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1150°C	84
Figura 43 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1200°C	85
Figura 44 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1250°C	85
Figura 45 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1280°C	86
Figura 46 - Gráfico comparativo dos fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	86
Figura 47 - Gráfico do rendimento das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de aplicações de processos com membrana.....	08
Tabela 2 - Principais características de membranas produzidas pelo processo de sinterização	22
Tabela 3 - Principais características da cordierita natural.....	38
Tabela 4 - Índices de Atterberg da massa cerâmica verde	61
Tabela 5 - Composição química da massa cerâmica verde	63
Tabela 6 - Dimensões e retração das membranas de cordierita após sinterização nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	66
Tabela 7 - Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	73
Tabela 8 - Valores médios dos fluxos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1280°C.....	78
Tabela 9 - Valores médios dos fluxos da água do rio Sucuriçu permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1280°C	83
Tabela 10 - Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1250°C.....	87
Tabela 11 - Valores médios e finais da turbidez da água do rio Sucuriçu após passagem pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	87

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE CORDIERITA

Os processos de separação por membranas estão em pleno desenvolvimento nos dias atuais. 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 é extremamente ácido, ou mesmo quando há presença de solventes orgânicos no sistema. Em contrapartida, as membranas cerâmicas apresentam a desvantagem de apresentar um alto custo de implantação, requerendo assim, um grande investimento inicial em virtude do preço elevado das membranas. Por isto, atualmente, o principal foco de preocupação no desenvolvimento de membranas visa otimizar os custos de produção, encontrando matérias-primas cerâmicas a preços mais competitivos, como, por exemplo, a cordierita, além de processos de produção mais eficientes, como a extrusão. Este trabalho consistiu na confecção de membranas tubulares de cordierita conformadas pelo processo de extrusão, utilizando quatro temperaturas de sinterização diferentes, objetivando mostrar a influência destas temperaturas nas características das membranas. As membranas foram sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C, com um patamar constante de 60 min., observando-se que com a elevação da temperatura de sinterização, ocorreu um aumento na retração da membrana. Foi feito o ensaio de difração de raios-X na massa após a sinterização e o resultado mostrou a formação da cordierita nas quatro sinterizações efetuadas, comprovando assim, que a composição da massa feita através de minerais de baixo custo, a exemplo da argila, bentonita e talco, forma cordierita após a sinterização. Com relação às dimensões e a distribuição dos poros das membranas, os resultados dos ensaios de MEV e de porosimetria através de intrusão de mercúrio, mostraram a presença de poros, com tamanhos de 1,4; 2,2; 3,3 e 4,1 μm e porosidade de 28,7; 29,1; 27,7 e 24,3% nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C, respectivamente, caracterizando-as como membranas para microfiltração. Os ensaios de fluxo tangencial com água destilada mostraram que as membranas sinterizadas a 1280°C obtiveram maior fluxo, seguindo-se das de 1250°C, 1200°C e, finalmente as de 1150°C. Os valores médios dos fluxos encontrados nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C foram de aproximadamente 68, 143, 378 e 587 kg/h.m^2 respectivamente, após a estabilização. Com relação a aplicação das membranas no tratamento da água do rio Sucuriçu, verificou-se que a turbidez da água foi reduzida de 311 NTU para valores próximos de zero para todas as membranas estudadas. Verificou-se também que o fluxo foi bastante reduzido, sendo que o maior fluxo relativo foi observado para a membrana sinterizada a 1250°C.

Palavras-chave: Membranas cerâmicas, cordierita, microfiltração.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CORDIERITE CERAMIC MEMBRANE

Membrane separation processes are increase everyday. The 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. On the other hand, the ceramic membranes show high cost of fabrication. So, the mainly concern in the development of these membranes is to optimize the cost with raw ceramic materials, such as, cordierite, and more efficient ceramic processing, such as extrusion. The aim of this work is to prepare tubular cordierite membranes by extrusion and to study the effect of different temperatures during the sintering process in the morphological characteristics of the membranes. The membranes were fired at temperatures of 1150, 1200, 1250 and 1280°C and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and mercury intrusion porosimetry. The results showed the formation of cordierite phase for all sintering temperatures (1150, 1200, 1250 and 1280°C). Also the membranes presented pore size of 1.4, 2.2, 3.3 and 4.1µm and porosity of 28.7, 29.1, 27.7 and 24.3% for sintering temperature of 1150, 1200, 1250 and 1280°C, respectively. These values show that these membranes are suitable to be applied in microfiltration separation process. The results of water flux, at steady state, shown that the membrane sintering at temperature of 1280°C presented the highest value of 587.3 kg/m².h, followed by 1250°C (377.7 kg/m².h), 1200°C (143.4Kg/m².h) and 1150°C (67.8Kg/m².h). In relation to the use of the membranes to water treatment from Sucuriju river, the results shown that the water turbid decrease from 311 NTU to zero after 110 minutes of test for all membranes in this study. Also there is a great reduction in the water flux and the greater relative water flux is for the membrane fired at 1250°C.

Key words: ceramic membranes, cordierite, microfiltration.

1. INTRODUÇÃO

As membranas são estruturas contendo poros cuja função é a de separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas fases através da restrição total ou parcial do transporte de uma ou várias espécies.

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de membranas tem crescido consideravelmente e, como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento, muitas idéias têm surgido quanto ao seu potencial de aplicação (BURGGRAAF, 1996).

As membranas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos.

Atualmente, as tradicionais membranas poliméricas são as mais utilizadas devido à existência de uma grande variedade de materiais poliméricos e da facilidade de processamento. Em contrapartida, 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, 1995).

A complexidade da economia de mercado na atualidade, as mudanças observadas no âmbito empresarial, assim como, as constantes adaptações aos avanços tecnológicos, fizeram surgir as membranas cerâmicas que vem, sobretudo, apresentando um grande crescimento no mercado consumidor, tanto em substituição às membranas poliméricas, como aos tradicionais processos de separação.

Diversos estudos têm demonstrado que a utilização das membranas cerâmicas apresenta vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões. Um outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (BHAVE, 1991).

O grande avanço tecnológico alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos complexos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema. Isto tudo, com um controle rigoroso no tamanho e na distribuição dos poros, para permitir uma alta seletividade e tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltração, ultrafiltração e, mais recentemente, em nanofiltração (MULDER, 1991).

O número de aplicações das membranas cerâmicas é imenso e está sempre aumentando. 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 (UHLHORN, 1992).

Vários materiais cerâmicos têm sido usados na fabricação de membranas, dentre os quais se destacam a alumina, o óxido de silício, a zircônia e a titânia (PATERSON, 1995). Muitos outros materiais, como mulita e cordierita também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (ZHOU et al, 2004).

Visando contribuir com a pesquisa tecnológica nesta área de concentração, o presente trabalho tem como objetivo, produzir em laboratório membranas cerâmicas tubulares de cordierita, sinterizadas em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em microfiltração. Para obtenção das membranas de cordierita, será utilizada uma massa cerâmica cujas matérias-primas podem ser encontradas no Estado da Paraíba, exceção feita ao talco que se encontra em abundância no Estado do Paraná. Estes minerais são todos de baixo custo e de processamento viável, o que poderá vir a contribuir para o desenvolvimento da indústria regional. Esta massa já é utilizada por uma indústria local na fabricação de outros produtos cerâmicos. Além disso, a grande diferença entre este trabalho e os encontrados na revisão bibliográfica se deve ao uso das diversas matérias-primas e não ao pó de cordierita sintética para a obtenção das membranas de cordierita.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo produzir membranas cerâmicas tubulares de cordierita, sinterizadas em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em microfiltração.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Fazer caracterização física (análise granulométrica e índice de Atterberg) e mineralógica (análise química, análise termogravimétrica e difração de raios-X) da massa cerâmica antes da sinterização.
- b) Confeccionar membranas em forma de tubos através do processo de extrusão à vácuo, sinterizando-as em quatro temperaturas diferentes.
- c) Verificar a influência da temperatura de sinterização no tamanho, na forma e na distribuição dos poros.
- d) Analisar o tamanho, a forma e a distribuição do tamanho de poros através de caracterização microestrutural, com o uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio.
- e) Promover ensaios de fluxo tangencial com água destilada para verificar a permeabilidade das membranas.
- f) Fazer testes de aplicação em processo de separação para tratamento de água, verificando o rendimento das membranas no processo de separação.

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, 1997).

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).

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.

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 passado Traube, Pfeffer e Van't Hoff estudaram o fenômeno osmótico (STRATHMANN, 2000).

No início deste século, 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, 1992).

Nos anos 50 começou no EUA pesquisas importantes sobre processos de separação por membranas tornando-as mais competitivas do que os métodos de separação tradicionais. A partir de 1960 houve um desenvolvimento de base tecnológica para modernização das membranas.

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 et al, 1993).

Por volta de 1980 os processos de microfiltração, ultrafiltração, separação de gás, 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).

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 (BURGGRAAF, 1996).

3.2. Aspectos Gerais sobre Membranas

Membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente a passagem de espécies, as quais podem ser partículas, macromoléculas, íons, etc. A Figura 1 ilustra o transporte de diferentes espécies através de uma membrana.

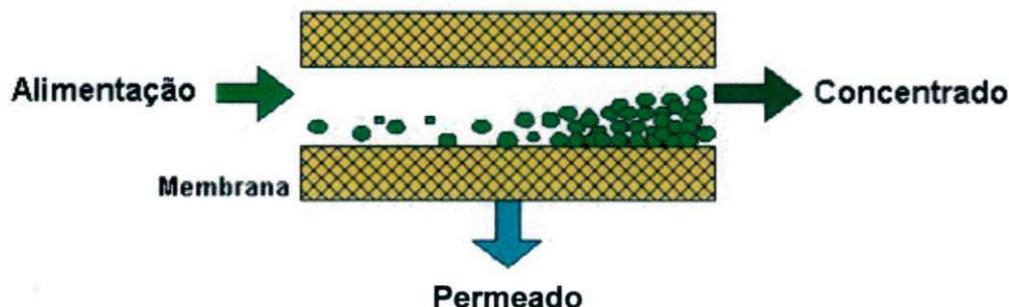


Figura 1 – Transporte de diferentes espécies através de uma membrana (Fonte: Adaptado de Sousa, 2001).

Estes processos têm sido aplicados nos mais diferentes setores de atividade, onde são divididos nas seguintes categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise, diálise, pervaporação, permeação de gases e osmose inversa.

Na microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração o processo de separação se dá pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. As membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial variando de 5 a 70%, enquanto que as de ultrafiltração apresentam porosidade na faixa de 0,1 a 1%. Nestes processos, o solvente e todo o material solúvel permeiam através da membrana. Apenas o material em suspensão é retido.

Na eletrodialise envolve o uso de membranas carregadas eletricamente e uma diferença de potencial elétrico para separar espécies iônicas a partir de uma solução aquosa e outros componentes iônicos. (PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL, 2005). Neste processo, os materiais retidos pela membrana são macromoléculas e compostos não iônicos.

Na diálise se utilizam membranas porosas e a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. Neste caso, o fluxo permeado é de natureza difusiva, ou seja, as espécies se difundem pelos poros da membrana, que funciona como ligação entre duas fases líquidas, possuindo concentração diferente de determinado soluto.

A pervaporação é um método de separação de misturas líquidas. As membranas utilizadas são densas e o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva. Este

processo tem grande potencial de incorporação na indústria química e petroquímica, entretanto devem ser desenvolvidas membranas mais eficientes. Sua principal aplicação é na desidratação da mistura etanol-água no ponto azeotrópico (95% de etanol).

Permeação de gases é um método de separação de misturas gasosas. Na permeação de gases, atualmente, as aplicações mais importantes são a separação de hidrogênio do nitrogênio em plantas de amônia, produção de nitrogênio do ar e separação de dióxido de carbono do gás natural. Com o desenvolvimento de membranas que apresentem maiores seletividades e fluxos, a permeação de gases tem o potencial de substituir diversos processos de separação convencionais.

A osmose inversa é um processo de separação com membranas utilizado quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular, tais como, sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose. O nome “osmose inversa” se deve ao fato de que, neste tipo de processo, o fluxo permeado é no sentido contrário ao fluxo osmótico normal. Trata-se de um sistema muito usado para dessalinização de águas salobras e do mar. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de aplicação de processos utilizando 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). Por isto, somente são utilizadas em processos em que não seja possível utilizar as membranas poliméricas, ou seja, em processos onde são exigidas altas temperaturas e pressões, boa resistência mecânica, inércia química e estabilidade biológica.

Tabela 1 – Exemplos de aplicações de processos com membranas (Fonte: adaptado de Habert, 1997).

SETOR	APLICAÇÕES	TIPOS DE PROCESSO
QUÍMICA	Quebra do azeótropo benzeno/hexano. Recuperação de H ₂ – Síntese da amônia Fracionamento CO ₂ /CH ₄ . Fracionamento do ar. Obtenção de gás inerte e de corrente rica em oxigênio.	Pervaporação Permeação de Gases Permeação de Gases Permeação de Gases
BIOTECNOLOGIA E FARMACÊUTICA	Desidratação de etanol. Separação de substancias termolabeis. Purificação de enzimas. Fracionamento de proteínas. Esterilização de meios de fermentação. Em bio-reatores.	Pervaporação Micro/Ultra/Nanofiltração Ultra e Nanofiltração Ultra e Nanofiltração Micro e ultrafiltração Micro/Ultra/Nanofiltração
ALIMENTÍCIA E BEBIDAS	Concentração de leite. Concentração do soro de queijo. Concentração de sucos de fruta. Clarificação de vinhos e cervejas. Desalcoolização de vinhos e cervejas.	Micro/Ultra/Osmose Inversa Micro/Ultra/Osmose Inversa Micro/Ultra/Osmose Inversa Micro e Ultrafiltração Pervaporação
TRATAMENTO DE ÁGUAS	Dessalinização de águas. Eliminação de traços de orgânicos. Tratamento de esgotos municipais. Desmineralização de águas p/ caldeiras Água ultrapura p/ indústria eletrônica.	Eletrodialise e Osm. Inversa Pervaporação Micro/Ultra/Osmose Inversa Eletrodialise e Osm. Inversa Eletrodialise e Osm. Inversa
TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS	Separação de água e óleo Recuperação de índigo na ind. têxtil. Recuperação de PVA na ind. têxtil. Rec.de fons metálicos na ind. do couro Rec. de proteínas na ind.de laticínios. Trat. de água na ind. de papel/celulose.	Micro e Ultrafiltração Ultrafiltração Ultrafiltração Eletrodialise e Osm. inversa Ultrafiltração Micro e Ultrafiltração
MEDICINA	Hemodiálise – rim artificial. Oxigenadores – pulmão artificial. Ar enriquecido em oxigênio. Esterilização de soluções injetáveis.	Diálise Permeação de gases Permeação de gases Micro e Ultrafiltração

Em função das aplicações a que se destinam as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. A Figura 2 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas isotrópicas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. 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. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

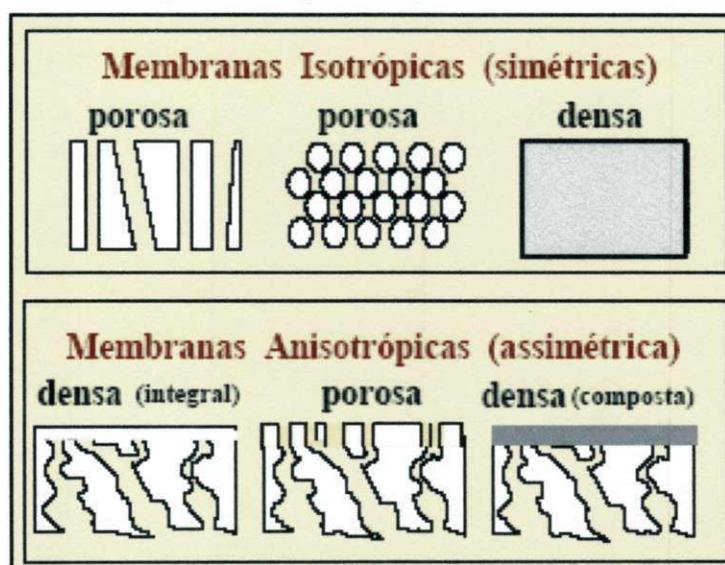


Figura 2 – Morfologia de membranas sintéticas (Fonte: Adaptado de Mulder, 1991).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte. Para membranas porosas, características como espessura, tamanho e distribuição de poros representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do material utilizado, bem como a espessura do filme são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas as características do suporte poroso também devem ser incluídas.

Os principais processos de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial 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. Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada 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, como pode ser observado através da Figura 3.

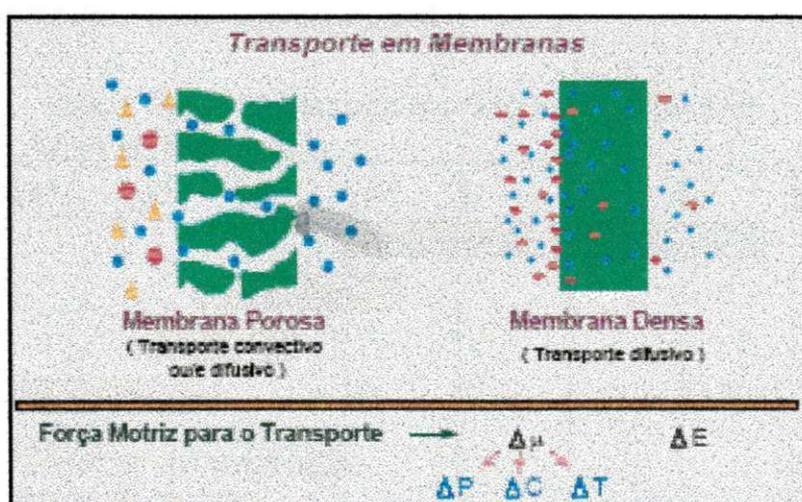


Figura 3 – Força motriz e transporte em membranas densas e porosas (Fonte: Habert, 1997).

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, nanofiltração e diálise). Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Em todos estes casos as espécies se difundem pelos poros da membrana.

3.3. Membranas Inorgânicas

A preparação de membranas inorgânicas tem recebido muita atenção nos últimos anos, com grande quantidade de trabalhos publicados, onde é mostrada a eficiência dessas membranas em processos de separação (BHAVE, 1991; BURGGRAAF, 1996 e HSIEH, 1996).

As membranas inorgânicas foram desenvolvidas a partir de 1940 para aplicações nucleares e, essencialmente para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do UF₆, onde eram utilizadas membranas de alumina e de zircônia (GILLOT, 1991 e HSIEH, 1996). A partir de 1978 as membranas inorgânicas passaram a ter aplicações comerciais (HOWELL et al, 1993).

Existem muitas possibilidades de uso de membranas inorgânicas, principalmente as membranas cerâmicas. Estão sendo utilizadas desde a filtragem de líquidos até a permeação de gases (BURGGRAAF, 1996). Estudos estão sendo realizados sobre transporte e separação de gases como o hidrogênio e hélio através do uso de membranas inorgânicas (UHLHORN, 1992).

O mercado de membranas inorgânicas divide-se conforme dados abaixo.

- Membranas de Cerâmica..... 80,0 %
- Membranas de Carbono (grafite)..... 11,5 %
- Membranas de Metal..... 5,5 %
- Membranas de Vidro..... 0,7 %
- Outros Tipos..... 2,3 %

O consumo destas membranas vem crescendo consideravelmente ao longo dos anos. Dados coletados no mercado norte-americano mostram a evolução no faturamento de membranas, principalmente às membranas de cerâmica, conforme pode ser visto na Figura 5, a seguir.



Figura 5 – Evolução no faturamento de membranas no mercado norte-americano (Fonte: Adaptado de Burggraaf, 1996).

Este crescimento de mercado se dá em virtude de uma série de vantagens que estas membranas vêm apresentando, tanto com relação aos outros métodos de separação, como destilação, centrifugação, entre outros, quanto em relação às membranas poliméricas, tornando-as 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 termoláveis;
- simplicidade de operação;
- ocupação de pouco espaço físico.

Estabilidade Térmica

O emprego de membranas poliméricas é limitado à temperaturas inferiores à 250°C (SANTOS, 1995), enquanto que as membranas inorgânicas, principalmente as de cerâmica, podem ser utilizadas em temperaturas de até 800°C. Estas temperaturas elevadas são aplicadas em processos de separação de gases, especialmente em combinação com reações químicas, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes dos quais tem sido formado. Esta combinação de elevadas temperaturas e reações químicas terá importante aplicação no futuro, tais como: em recuperação de proteínas, eliminação de traços orgânicos, tratamentos de água, entre outros (MULDER, 1991).

Inércia Química

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

Embora haja resistência nos materiais poliméricos, a estabilidade química dos materiais inorgânicos é superior. Estas membranas 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.

Estabilidade Biológica

Alguns microorganismos que ficam incrustados nas membranas poliméricas atacam sua superfície degradando as membranas. Com as membranas inorgânicas 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. Nestes casos, utilizam-se membranas inorgânicas. Porém deve-se ter atenção quanto à montagem e manuseio, já que estas membranas são extremamente frágeis (MULDER, 1991).

Facilidade de Limpeza

As membranas inorgânicas são fáceis de limpar, principalmente em aplicações onde ocorre o fenômeno de “*fouling*”¹ (entupimento) envolvendo microfiltração e ultrafiltração. Os “*fouling*” provocam um decréscimo rápido no fluxo através das membranas, fazendo-se necessárias limpezas constantes. Para as membranas inorgânicas todos os tipos de agentes de limpeza podem ser utilizados. São permitidos também o uso de ácidos fortes e tratamentos alcalinos.

Vida Útil Longa

O tempo de vida útil das membranas inorgânicas 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 manusear adequadamente a membrana, evitando pancadas e quedas, assim como, durante a montagem, deve-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.

¹ São geralmente depósitos orgânicos e/ou inorgânicos, que ficam impregnados nas paredes da membrana. São formados por materiais em suspensão. Estes incluem argila, lodo, colóides, óxidos de ferro, manganês e alumínio, além de sílica, bactérias e outras espécies biológicas (Brandt, 1993).

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.

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, 1997).

Separação de Substâncias Termolábeis

Alguns 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 inorgânicas, pois a limpeza após o uso deve ser feita por esterilização e, neste caso, as membranas poliméricas não suportam temperaturas em níveis de esterilização.

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.

Ocupação de Pouco Espaço Físico

Os processos convencionais de separação, principalmente as estações de tratamento de água, necessitam de vários equipamentos e reservatórios para manter um adequado sistema de funcionamento. Todos estes acessórios ocupam áreas muito grandes. Um sistema compacto utilizando membranas inorgânicas diminui bastante o espaço físico e permite manter a mesma eficiência do sistema.

3.3.1. Desvantagens

Apesar de todas as características apresentadas, as membranas inorgânicas 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. No entanto, esforços significantes estão sendo feitos nestes últimos anos no campo da tecnologia de membranas para encontrar novos materiais cerâmicos a preços mais competitivos (MAKASYAN et al, 2001 e LI, 2001). Um outro ponto a ressaltar é a dificuldade de processamento das membranas inorgânicas.

3.3.2. Tipos de Materiais

Praticamente quatro tipos de materiais inorgânicos são utilizados no processo de produção de membranas inorgânicas, 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, aço e outros. 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.

As membranas metálicas a base de ligas de paládio e de cobre têm sido utilizadas em escala laboratorial para produção de hidrogênio puro. Estas membranas permitem a passagem apenas das moléculas de hidrogênio, retendo todas as demais moléculas e impurezas presentes quando da produção do gás a partir de fontes de energia fósseis (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2005).

Membranas de Vidro

As membranas de sílica 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 (KLEIN, 1988 e MOADDEB, 1997). O vidro sinterizado, de espessura reduzida, também pode ser utilizado como suporte para membranas de sílica.

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 difícil de se controlar.

Membranas de Carbono (Grafite)

As membranas de carbono vêm demonstrando um bom potencial para aplicações em altas temperaturas (CHEN, 1994). Estas membranas vêm sendo desenvolvidas desde os anos 80. Koresh e Soffer foram os primeiros a mostrar as propriedades destas membranas através de uma série de trabalhos publicados a partir de 1980 (KORESH, 1980). Eles prepararam membranas de carbono para permeação de partículas de grandeza molecular.

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. Entretanto, as membranas de carbono apresentam algumas limitações. Elas não podem ser usadas, por exemplo, em atmosferas oxidantes, todavia, apresentam grande potencial para uso em reatores de membranas catalíticas (BURGGRAAF, 1996).

3.4. Membranas Cerâmicas

3.4.1. Breve Histórico

Como mencionado anteriormente, as membranas cerâmicas foram desenvolvidas a partir de 1940 para aplicações nucleares e, essencialmente, para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do hexafluoreto de urânio (UF_6) (GILLOT, 1991 e HSIEH, 1996).

Somente em 1978 as membranas cerâmicas apareceram em aplicações comerciais (HOWELL, 1993). Estas membranas são preparadas basicamente a partir de quatro óxidos: óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2) (PATERSON, 1995). Muitos outros materiais como mulita e cordierita também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (BURGGRAAF, 1996).

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 são devidas à natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações interatômicas muito estáveis, principalmente iônicas e intermediárias entre iônicas e covalentes (HABERT, 1997).

3.4.2. Técnicas para Preparação de Membranas Cerâmicas.

Várias técnicas podem ser usadas no preparo de membranas cerâmicas. As mais importantes são: sinterização, processo sol-gel e oxidação anódica (MULDER, 1991).

3.4.2.1. Sinterização

Este processo consiste em aquecer adequadamente a peça cerâmica, promovendo as reações preliminares, seguindo-se a sinterização propriamente dita e, finalmente, a etapa de resfriamento.

Na fase das reações preliminares é eliminada toda a matéria orgânica, além da água e dos aditivos e lubrificantes líquidos. É onde ocorrem também, em alguns casos, as transformações de fases.

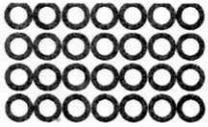
Na sinterização o calor e os diversos mecanismos de transporte convertem os pós cerâmicos em sólidos policristalinos densos. Trata-se de um processo termodinâmico de não equilíbrio, no qual um sistema de partículas vem adquirir uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interpartículas, levando normalmente o sistema à densificação e contração (retração) volumétrica. A formação dos contornos de grãos e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transportes de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo (GOMES, 1993). 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).

Na sinterização pode ocorrer, também, formação de fase líquida, se a massa cerâmica for composta de dois ou mais componentes, onde um deles tiver baixo ponto de fusão em relação ao componente principal da mistura. Quando ocorre a fase líquida, a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas eliminando, desta maneira, a interface sólido-vapor.

Finalmente, 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 sofre retração.

As membranas produzidas por este método terão porosidade final e tamanho médio de poros que vão depender do material, da granulometria do pó, da temperatura de sinterização, do tempo de permanência nesta temperatura e da pressão aplicada ao sistema de conformação. Esta técnica também pode ser utilizada para polímeros e para metais. As principais características das membranas produzidas por sinterização são apresentadas na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2 – Principais características de membranas produzidas pelo processo de sinterização (Fonte: Habert, 1997).

CARACTERÍSTICAS	DADOS
NATUREZA	
POROSIDADE	De 0,1 a 50 μm .
TIPOS DE MATERIAIS	Cerâmicas, metais e polímeros.
APLICAÇÕES	Microfiltração e ultrafiltração.

3.4.2.2. Processo Sol-Gel

A preparação de membranas cerâmicas pela técnica sol-gel é acessível e oferece um grande potencial para o desenvolvimento de membranas. O “sol” significa a dispersão de partículas de ordem nanométricas num líquido como a água ou álcool. O “gel” é uma rede de macromoléculas que imobiliza o líquido (GALERIA DE INVENTORES BRASILEIROS, 2005).

O processo envolve a hidrólise do metal alcoóxido de solução água-alcool. Alcoóxidos hidrolisados são polimerizados para formar um gel químico, o qual é seco e aquecido para formar o óxido rígido através de ligações químicas. O processo ocorre quando a hidrólise e a polimerização são cuidadosamente controladas. Se a reação de hidrólise for longa, a precipitação do sal a partir da solução começa a ocorrer, causando

aglomerações de partículas de sol, o resultado é uma dispersão coloidal. Ligações orgânicas são adicionadas à dispersão e um gel físico é formado, o gel é depois tratado termicamente antes de formar a membrana cerâmica.

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).

3.4.2.3. Oxidação Anódica

Membranas de alumina anódica têm sido estudadas extensivamente (MARDILOVICH et al, 1995 e RANDON et al, 1994). Durante a oxidação anódica do alumínio uma camada porosa de óxido de alumínio hidratado é formado 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 (HOAR, 1959 e PARLOVIC, 1986). Estas membranas têm uma estrutura planar com poros uniformes e paralelos de formato hexagonal, sem interseção e altamente reproduzível (LIRA, 2002).

3.4.3. Etapas de Processamento

O processo de preparação de membranas consiste de várias etapas: homogeneização, conformação e secagem.

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 de um molde 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 não uniformidade na densidade 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 um molde flexível sobre o 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 uma 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 um molde. É formada uma linha 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. As construções tradicionais que utilizam materiais 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 câmara de vácuo à extrusora.

A Figura 6 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.

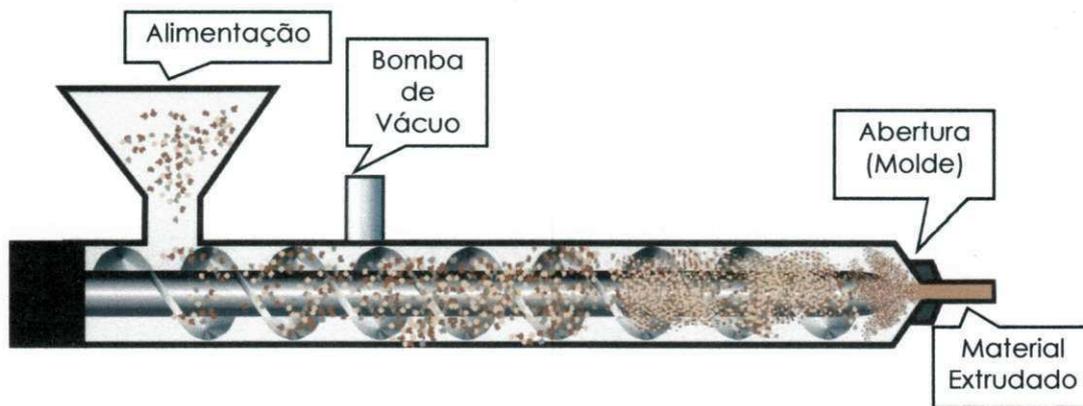


Figura 6 – Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples. (Fonte: França, 2004).

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 têm um custo relativamente baixo. Porém, os equipamentos têm custo elevado e, se os parâmetros de regulagem 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 na massa cerâmica. Por meio do ar quente ou através da própria temperatura ambiente, o calor penetra no interior da peça e vaporiza 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.

3.4.4. Caracterização das Membranas Cerâmicas

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura 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, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina.

Atualmente, diferentes técnicas de caracterização são utilizadas no estudo estrutural das membranas (BENITO, 2004). O que se busca com estas técnicas é relacionar as suas propriedades estruturais como porosidade, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanho de poros, tortuosidade, área superficial específica e espessura (no caso de membranas porosas) e cristalinidade e volume livre (no caso de membranas densas), com suas características de separação. No caso de membranas cerâmicas, na sua grande maioria, porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição é que irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros. A Figura 7 mostra as dimensões aparentes de pequenas partículas, alguns seres vivos, íons e outros.

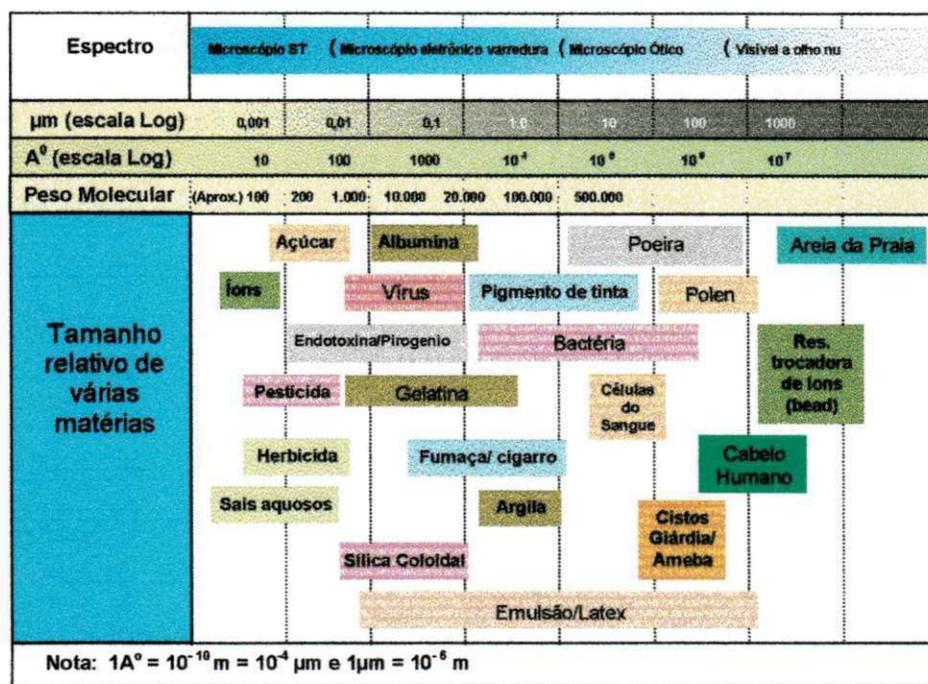


Figura 7 – Dimensões aparentes de pequenas partículas, seres vivos, íons, etc. (Fonte: Adaptado de França, 2004).

Diversos métodos têm sido propostos para a caracterização da morfologia de membranas cerâmicas. 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 permeação de gás-líquido, preenchimento de poros por líquidos e, dentre estas, a mais importante, que é a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio.

3.4.4.1. Microscopia Eletrônica

Dentre as técnicas de microscopia, basicamente são utilizadas duas para caracterização de membranas cerâmicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Ambas as técnicas permitem uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa das membranas, porém a MEV é a mais utilizada, pois, 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, 2002).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPG-CEMat

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
CERÂMICAS DE CORDIERITA**

FERNANDO ALMEIDA DA SILVA

CAMPINA GRANDE – PB

2006

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
CERÂMICAS DE CORDIERITA**

FERNANDO ALMEIDA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helio de Lucena Lira

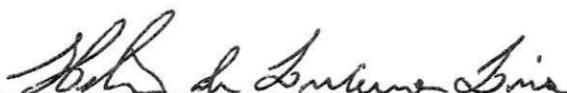
CAMPINA GRANDE – PB

2006

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
MEMBRANAS CERÂMICAS DE CORDIERITA**

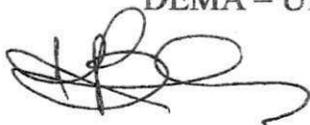
Fernando Almeida da Silva

Dissertação defendida e aprovada em 07/03/2006, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores.



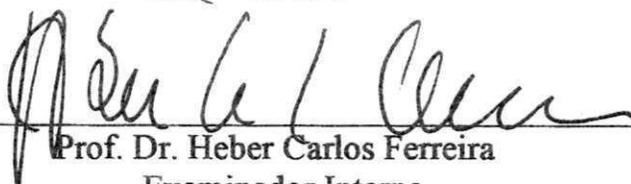
Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Orientador
DEMA - UFCG



Prof. Dr. Kepler Borges França

Examinador Externo
DEQ - UFCG



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Examinador Interno
DEMA - UFCG

Campina Grande - PB
Março de 2006

DEDICATÓRIA

A Deus por ter me ajudado a transformar todas as decepções e obstáculos em energia.

A minha esposa Sandra que embarcou comigo nessa dura jornada.

A minha filha Thaís, o maior presente que Deus me proporcionou.

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

Aos Professores Kepler França e Hélio Lira por acreditarem em mim e pelos exemplos de competência e profissionalismo recebidos.

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

AGRADECIMENTOS

Ao professor Helio de Lucena Lira, pela competência e apoio sempre constante durante a elaboração desta dissertação.

Ao professor Kepler Borges França por ter aberto as portas do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) permitindo, assim, acesso aos equipamentos e aos sistemas de informática durante a realização deste trabalho.

Aos professores Gelmires, Liziane e Laura pelo apoio dado, principalmente na fase inicial deste mestrado.

Aos professores Heber e Crislene em agradecimento por ministrar uma disciplina em caráter especial.

A professora Ana Cristina pelos ensinamentos e sugestões dadas durante o seminário.

Aos professores Suedina e Tomás por tão bem coordenarem este mestrado.

Ao professor Jackson do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB, em João pessoa, pelos ensaios de MEV.

Ao professor Avelino do Laboratório de Análises Mineraias, pela análise química efetuada na massa cerâmica à verde.

Aos amigos Camilo, Rafael e Ramon pela amizade e companheirismo durante todo este mestrado.

Ao colega Heber Junior pelo apoio técnico durante a realização dos ensaios de difração de raios-X e granulometria.

As colegas Tânia e Divanira pelas informações técnicas e práticas durante a realização dos ensaios de fluxo.

Aos companheiros do Projeto Sucuriçu, Felix e Esivaldo, por “embarcarmos” juntos neste projeto de cunho social tão relevante.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – OBJETIVOS	03
2.1 – Objetivo Geral	03
2.2 – Objetivos Específicos	03
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 – Histórico	04
3.2 – Aspectos Gerais Sobre Membranas	05
3.3 – Membranas Inorgânicas	12
3.3.1 – Desvantagens	17
3.3.2 – Tipos de Materiais	18
3.4 – Membranas Cerâmicas	20
3.4.1 – Breve Histórico	20
3.4.2 – Técnicas para Preparação de Membranas Cerâmicas	20
3.4.2.1 – Sinterização	21
3.4.2.2 – Processo Sol-Gel	22
3.4.2.3 – Oxidação Anódica	23
3.4.3 – Etapas de Processamento	23

3.4.4 – Caracterização das Membranas Cerâmicas	27
3.4.4.1 – Microscopia Eletrônica	28
3.4.4.2 – Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio	29
3.4.4.3 – Fluxo Permeado	30
3.4.4.4 – Permeabilidade Através de Fluxo Tangencial	31
3.4.5 – Aplicações das Membranas Cerâmicas	31
3.4.5.1 – Tratamento de Resíduos	32
3.4.5.2 – Reciclagem	33
3.4.5.3 – Processos	34
3.4.5.4 – Biotecnologia	37
3.5 – Membranas de Cordierita	37
3.5.1 – O Mineral	37
3.5.2 – Cordierita Sintética	38
3.5.3 – Membranas	39
3.5.3.1 – Aplicações	40
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 – Materiais	43
4.2 – Metodologia	43
4.2.1 – Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização	43
4.2.1.1 – Caracterização Física	43
4.2.1.2 – Caracterização Mineralógica	44
4.2.2 – Preparação das Membranas Cerâmicas	46
4.2.3 – Caracterização das Membranas Cerâmicas	50
4.2.4 – Aplicação das Membranas Cerâmicas em Tratamento de Água	55
4.2.4.1 – Análises da Água do Rio Sucuriçu	56
4.2.4.2 – Medidas de Fluxo das Membranas utilizando a Água do Rio Sucuriçu	57
4.2.5 – Fluxo Relativo das Membranas de Cordierita	57
4.2.6 – Rendimento das Membranas de Cordierita	58

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 – Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização	59
5.1.1 – Caracterização Física	59
5.1.2 – Caracterização Mineralógica.....	59
5.2 – Caracterização da Massa Cerâmica Sinterizada.....	64
5.2.1 – Difração de Raios-X.....	64
5.3 – Caracterização Física das Membranas de Cordierita	65
5.4 – Caracterização Morfológica das Membranas de Cordierita.....	67
5.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura	67
5.4.2 – Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio	68
5.4.3 – Medidas de Fluxo das Membranas de Cordierita.....	73
5.5 – Aplicação das Membranas no Tratamento de Água do Rio Sucuriçu	79
5.5.1 – Análises da Água do Rio Sucuriçu	79
5.5.2 – Medida de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Rio Sucuriçu	80
5.5.3 – Fluxo Relativo das Membranas de Cordierita (J/J_0)	84
5.5.4 – Ensaio de Turbidez.....	87
5.5.5 – Rendimento das Membranas de Cordierita	87
6 – CONCLUSÕES	89
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
8 – REFERÊNCIAS	92
ANEXOS	100

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

EUA – Estados Unidos da América

IP – Índice de Plasticidade

LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização

LAM – Laboratório de Análises Mineraias

LL – Limite de Liquidez

LP – Limite de Plasticidade

LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos

LSR – Laboratório de Solidificação Rápida

MAITEC – Materiais Industriais Técnicos Ltda

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PB – Paraíba

pH – Potencial Hidrogeniônico

PPM – Partes por Milhão

PR – Paraná

TG – Análise Termogravimétrica

TM – Temperatura Máxima

UF₆ – Hexafluoreto de Urânio

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

USP – Universidade de São Paulo

UTN – Unidade de Turbidez Nefelométrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Transporte de diferentes espécies através de uma membrana.....	06
Figura 02 - Morfologia de membranas sintéticas.....	09
Figura 03 - Força motriz e transporte em membranas densas e porosas.....	10
Figura 04 - Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas	11
Figura 05 - Evolução no faturamento de membranas no mercado norte-americano	13
Figura 06 - Esquema de extrusora com parafuso simples.....	26
Figura 07 - Dimensões aparentes de pequenas partículas, seres vivos, íons, etc.....	28
Figura 08 - Sistema cristalográfico da cordierita	37
Figura 09 - Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas	47
Figura 10 - Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas .	49
Figura 11 - Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo tangencial provocando a permeação da água através da membrana.....	53
Figura 12 - Principais dimensões da membrana cordierita para efeito de cálculo e determinação de fluxo permeado em função do tempo.....	54
Figura 13 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica à verde.....	60
Figura 14 - Gráfico da curva TG mostrando a perda de massa em função do aumento da temperatura	62
Figura 15 - Gráfico da derivada da curva TG mostrando os picos de maior perda.....	62
Figura 16 - Difração de raios-X da massa cerâmica à verde.....	64
Figura 17 - Difração de raios-X das massas cerâmicas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	65
Figura 18 - Imagens das membranas de cordierita em função das temperaturas de sinterização.....	66
Figura 19 - Dimensões da membrana após o processo de sinterização.....	66
Figura 20 - Micrografia das membranas de cordierita sinterizadas à 1150, 1200, 1250 e 1280°C	67

Figura 21 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1150°C.....	68
Figura 22 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1200°C.....	69
Figura 23 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1250°C.....	69
Figura 24 - Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1280°C.....	70
Figura 25 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1150°C	71
Figura 26 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1200°C	71
Figura 27 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1250°C	72
Figura 28 - Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1280°C	72
Figura 29 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C	74
Figura 30 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1200°C	75
Figura 31 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizada a 1250°C	75
Figura 32 - Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizada a 1280°C	76
Figura 33 - Gráfico comparativo dos fluxos de água permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1.280°C	76
Figura 34 - Gráfico do fluxo permeado em função do diâmetro médio dos poros das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1.280°C	77
Figura 35 - Gráfico do fluxo permeado em função da porosidade das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C	78

Figura 36 - Distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do rio Sucuriçu.....	79
Figura 37 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1150°C.....	81
Figura 38 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1200°C.....	81
Figura 39 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1250°C.....	82
Figura 40 - Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriçu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1280°C.....	83
Figura 41 - Gráfico comparativo dos fluxos da água do rio Sucuriçu permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	83
Figura 42 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1150°C.....	84
Figura 43 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1200°C.....	85
Figura 44 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1250°C.....	85
Figura 45 - Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1280°C.....	86
Figura 46 - Gráfico comparativo dos fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	86
Figura 47 - Gráfico do rendimento das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de aplicações de processos com membrana.....	08
Tabela 2 - Principais características de membranas produzidas pelo processo de sinterização	22
Tabela 3 - Principais características da cordierita natural.....	38
Tabela 4 - Índices de Atterberg da massa cerâmica verde	61
Tabela 5 - Composição química da massa cerâmica verde	63
Tabela 6 - Dimensões e retração das membranas de cordierita após sinterização nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C	66
Tabela 7 - Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	73
Tabela 8 - Valores médios dos fluxos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1280°C.....	78
Tabela 9 - Valores médios dos fluxos da água do rio Sucuriçu permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1280°C	83
Tabela 10 - Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1250°C.....	87
Tabela 11 - Valores médios e finais da turbidez da água do rio Sucuriçu após passagem pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.....	87

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE CORDIERITA

Os processos de separação por membranas estão em pleno desenvolvimento nos dias atuais. 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 é extremamente ácido, ou mesmo quando há presença de solventes orgânicos no sistema. Em contrapartida, as membranas cerâmicas apresentam a desvantagem de apresentar um alto custo de implantação, requerendo assim, um grande investimento inicial em virtude do preço elevado das membranas. Por isto, atualmente, o principal foco de preocupação no desenvolvimento de membranas visa otimizar os custos de produção, encontrando matérias-primas cerâmicas a preços mais competitivos, como, por exemplo, a cordierita, além de processos de produção mais eficientes, como a extrusão. Este trabalho consistiu na confecção de membranas tubulares de cordierita conformadas pelo processo de extrusão, utilizando quatro temperaturas de sinterização diferentes, objetivando mostrar a influência destas temperaturas nas características das membranas. As membranas foram sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C, com um patamar constante de 60 min., observando-se que com a elevação da temperatura de sinterização, ocorreu um aumento na retração da membrana. Foi feito o ensaio de difração de raios-X na massa após a sinterização e o resultado mostrou a formação da cordierita nas quatro sinterizações efetuadas, comprovando assim, que a composição da massa feita através de minerais de baixo custo, a exemplo da argila, bentonita e talco, forma cordierita após a sinterização. Com relação às dimensões e a distribuição dos poros das membranas, os resultados dos ensaios de MEV e de porosimetria através de intrusão de mercúrio, mostraram a presença de poros, com tamanhos de 1,4; 2,2; 3,3 e 4,1 μm e porosidade de 28,7; 29,1; 27,7 e 24,3% nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C, respectivamente, caracterizando-as como membranas para microfiltração. Os ensaios de fluxo tangencial com água destilada mostraram que as membranas sinterizadas a 1280°C obtiveram maior fluxo, seguindo-se das de 1250°C, 1200°C e, finalmente as de 1150°C. Os valores médios dos fluxos encontrados nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C foram de aproximadamente 68, 143, 378 e 587 kg/h.m^2 respectivamente, após a estabilização. Com relação a aplicação das membranas no tratamento da água do rio Sucuriçu, verificou-se que a turbidez da água foi reduzida de 311 NTU para valores próximos de zero para todas as membranas estudadas. Verificou-se também que o fluxo foi bastante reduzido, sendo que o maior fluxo relativo foi observado para a membrana sinterizada a 1250°C.

Palavras-chave: Membranas cerâmicas, cordierita, microfiltração.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CORDIERITE CERAMIC MEMBRANE

Membrane separation processes are increase everyday. The 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. On the other hand, the ceramic membranes show high cost of fabrication. So, the mainly concern in the development of these membranes is to optimize the cost with raw ceramic materials, such as, cordierite, and more efficient ceramic processing, such as extrusion. The aim of this work is to prepare tubular cordierite membranes by extrusion and to study the effect of different temperatures during the sintering process in the morphological characteristics of the membranes. The membranes were fired at temperatures of 1150, 1200, 1250 and 1280°C and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and mercury intrusion porosimetry. The results showed the formation of cordierite phase for all sintering temperatures (1150, 1200, 1250 and 1280°C). Also the membranes presented pore size of 1.4, 2.2, 3.3 and 4.1µm and porosity of 28.7, 29.1, 27.7 and 24.3% for sintering temperature of 1150, 1200, 1250 and 1280°C, respectively. These values show that these membranes are suitable to be applied in microfiltration separation process. The results of water flux, at steady state, shown that the membrane sintering at temperature of 1280°C presented the highest value of 587.3 kg/m².h, followed by 1250°C (377.7 kg/m².h), 1200°C (143.4Kg/m².h) and 1150°C (67.8Kg/m².h). In relation to the use of the membranes to water treatment from Sucuriju river, the results shown that the water turbid decrease from 311 NTU to zero after 110 minutes of test for all membranes in this study. Also there is a great reduction in the water flux and the greater relative water flux is for the membrane fired at 1250°C.

Key words: ceramic membranes, cordierite, microfiltration.

1. INTRODUÇÃO

As membranas são estruturas contendo poros cuja função é a de separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas fases através da restrição total ou parcial do transporte de uma ou várias espécies.

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de membranas tem crescido consideravelmente e, como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento, muitas idéias têm surgido quanto ao seu potencial de aplicação (BURGGRAAF, 1996).

As membranas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos.

Atualmente, as tradicionais membranas poliméricas são as mais utilizadas devido à existência de uma grande variedade de materiais poliméricos e da facilidade de processamento. Em contrapartida, 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, 1995).

A complexidade da economia de mercado na atualidade, as mudanças observadas no âmbito empresarial, assim como, as constantes adaptações aos avanços tecnológicos, fizeram surgir as membranas cerâmicas que vem, sobretudo, apresentando um grande crescimento no mercado consumidor, tanto em substituição às membranas poliméricas, como aos tradicionais processos de separação.

Diversos estudos têm demonstrado que a utilização das membranas cerâmicas apresenta vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões. Um outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (BHAVE, 1991).

O grande avanço tecnológico alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos complexos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema. Isto tudo, com um controle rigoroso no tamanho e na distribuição dos poros, para permitir uma alta seletividade e tomando viável a utilização de tais membranas em microfiltração, ultrafiltração e, mais recentemente, em nanofiltração (MULDER, 1991).

O número de aplicações das membranas cerâmicas é imenso e está sempre aumentando. 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 (UHLHORN, 1992).

Vários materiais cerâmicos têm sido usados na fabricação de membranas, dentre os quais se destacam a alumina, o óxido de silício, a zircônia e a titânia (PATERSON, 1995). Muitos outros materiais, como mulita e cordierita também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (ZHOU et al, 2004).

Visando contribuir com a pesquisa tecnológica nesta área de concentração, o presente trabalho tem como objetivo, produzir em laboratório membranas cerâmicas tubulares de cordierita, sinterizadas em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em microfiltração. Para obtenção das membranas de cordierita, será utilizada uma massa cerâmica cujas matérias-primas podem ser encontradas no Estado da Paraíba, exceção feita ao talco que se encontra em abundância no Estado do Paraná. Estes minerais são todos de baixo custo e de processamento viável, o que poderá vir a contribuir para o desenvolvimento da indústria regional. Esta massa já é utilizada por uma indústria local na fabricação de outros produtos cerâmicos. Além disso, a grande diferença entre este trabalho e os encontrados na revisão bibliográfica se deve ao uso das diversas matérias-primas e não ao pó de cordierita sintética para a obtenção das membranas de cordierita.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo produzir membranas cerâmicas tubulares de cordierita, sinterizadas em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em microfiltração.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Fazer caracterização física (análise granulométrica e índice de Atterberg) e mineralógica (análise química, análise termogravimétrica e difração de raios-X) da massa cerâmica antes da sinterização.
- b) Confeccionar membranas em forma de tubos através do processo de extrusão à vácuo, sinterizando-as em quatro temperaturas diferentes.
- c) Verificar a influência da temperatura de sinterização no tamanho, na forma e na distribuição dos poros.
- d) Analisar o tamanho, a forma e a distribuição do tamanho de poros através de caracterização microestrutural, com o uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio.
- e) Promover ensaios de fluxo tangencial com água destilada para verificar a permeabilidade das membranas.
- f) Fazer testes de aplicação em processo de separação para tratamento de água, verificando o rendimento das membranas no processo de separação.

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, 1997).

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).

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.

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 passado Traube, Pfeffer e Van't Hoff estudaram o fenômeno osmótico (STRATHMANN, 2000).

No início deste século, 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, 1992).

Nos anos 50 começou no EUA pesquisas importantes sobre processos de separação por membranas tornando-as mais competitivas do que os métodos de separação tradicionais. A partir de 1960 houve um desenvolvimento de base tecnológica para modernização das membranas.

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 et al, 1993).

Por volta de 1980 os processos de microfiltração, ultrafiltração, separação de gás, 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).

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 (BURGGRAAF, 1996).

3.2. Aspectos Gerais sobre Membranas

Membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente a passagem de espécies, as quais podem ser partículas, macromoléculas, íons, etc. A Figura 1 ilustra o transporte de diferentes espécies através de uma membrana.

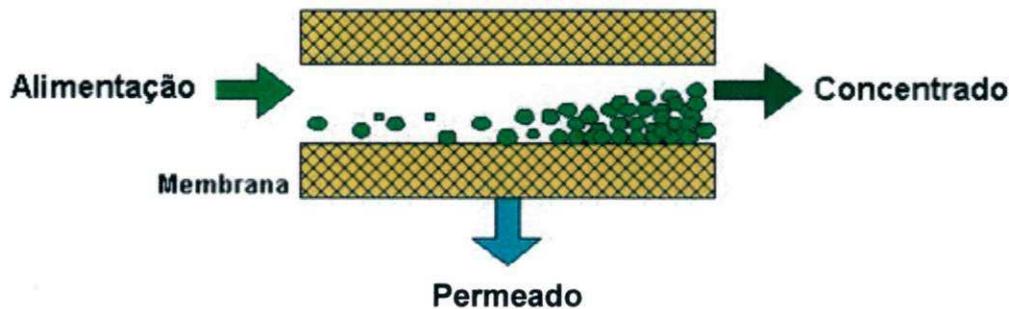


Figura 1 – Transporte de diferentes espécies através de uma membrana (Fonte: Adaptado de Sousa, 2001).

Estes processos têm sido aplicados nos mais diferentes setores de atividade, onde são divididos nas seguintes categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise, diálise, pervaporação, permeação de gases e osmose inversa.

Na microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração o processo de separação se dá pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. As membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial variando de 5 a 70%, enquanto que as de ultrafiltração apresentam porosidade na faixa de 0,1 a 1%. Nestes processos, o solvente e todo o material solúvel permeiam através da membrana. Apenas o material em suspensão é retido.

Na eletrodialise envolve o uso de membranas carregadas eletricamente e uma diferença de potencial elétrico para separar espécies iônicas a partir de uma solução aquosa e outros componentes iônicos. (PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL, 2005). Neste processo, os materiais retidos pela membrana são macromoléculas e compostos não iônicos.

Na diálise se utilizam membranas porosas e a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. Neste caso, o fluxo permeado é de natureza difusiva, ou seja, as espécies se difundem pelos poros da membrana, que funciona como ligação entre duas fases líquidas, possuindo concentração diferente de determinado soluto.

A pervaporação é um método de separação de misturas líquidas. As membranas utilizadas são densas e o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva. Este

processo tem grande potencial de incorporação na indústria química e petroquímica, entretanto devem ser desenvolvidas membranas mais eficientes. Sua principal aplicação é na desidratação da mistura etanol-água no ponto azeotrópico (95% de etanol).

Permeação de gases é um método de separação de misturas gasosas. Na permeação de gases, atualmente, as aplicações mais importantes são a separação de hidrogênio do nitrogênio em plantas de amônia, produção de nitrogênio do ar e separação de dióxido de carbono do gás natural. Com o desenvolvimento de membranas que apresentem maiores seletividades e fluxos, a permeação de gases tem o potencial de substituir diversos processos de separação convencionais.

A osmose inversa é um processo de separação com membranas utilizado quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular, tais como, sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose. O nome “osmose inversa” se deve ao fato de que, neste tipo de processo, o fluxo permeado é no sentido contrário ao fluxo osmótico normal. Trata-se de um sistema muito usado para dessalinização de águas salobras e do mar. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de aplicação de processos utilizando 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). Por isto, somente são utilizadas em processos em que não seja possível utilizar as membranas poliméricas, ou seja, em processos onde são exigidas altas temperaturas e pressões, boa resistência mecânica, inércia química e estabilidade biológica.

Tabela 1 – Exemplos de aplicações de processos com membranas (Fonte: adaptado de Habert, 1997).

SETOR	APLICAÇÕES	TIPOS DE PROCESSO
QUÍMICA	Quebra do azeótropo benzeno/hexano. Recuperação de H ₂ – Síntese da amônia Fracionamento CO ₂ /CH ₄ . Fracionamento do ar. Obtenção de gás inerte e de corrente rica em oxigênio.	Pervaporação Permeação de Gases Permeação de Gases Permeação de Gases
BIOTECNOLOGIA E FARMACÊUTICA	Desidratação de etanol. Separação de substancias termolabeis. Purificação de enzimas. Fracionamento de proteínas. Esterilização de meios de fermentação. Em bio-reatores.	Pervaporação Micro/Ultra/Nanofiltração Ultra e Nanofiltração Ultra e Nanofiltração Micro e ultrafiltração Micro/Ultra/Nanofiltração
ALIMENTÍCIA E BEBIDAS	Concentração de leite. Concentração do soro de queijo. Concentração de sucos de fruta. Clarificação de vinhos e cervejas. Desalcoolização de vinhos e cervejas.	Micro/Ultra/Osmose Inversa Micro/Ultra/Osmose Inversa Micro/Ultra/Osmose Inversa Micro e Ultrafiltração Pervaporação
TRATAMENTO DE ÁGUAS	Dessalinização de águas. Eliminação de traços de orgânicos. Tratamento de esgotos municipais. Desmineralização de águas p/ caldeiras Água ultrapura p/ indústria eletrônica.	Eletrodiálise e Osm. Inversa Pervaporação Micro/Ultra/Osmose Inversa Eletrodiálise e Osm. Inversa Eletrodiálise e Osm. Inversa
TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS	Separação de água e óleo Recuperação de índigo na ind. têxtil. Recuperação de PVA na ind. têxtil. Rec.de íons metálicos na ind. do couro Rec. de proteínas na ind.de laticínios. Trat. de água na ind. de papel/celulose.	Micro e Ultrafiltração Ultrafiltração Ultrafiltração Eletrodiálise e Osm. inversa Ultrafiltração Micro e Ultrafiltração
MEDICINA	Hemodiálise – rim artificial. Oxigenadores – pulmão artificial. Ar enriquecido em oxigênio. Esterilização de soluções injetáveis.	Diálise Permeação de gases Permeação de gases Micro e Ultrafiltração

Em função das aplicações a que se destinam as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. A Figura 2 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas isotrópicas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. 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. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

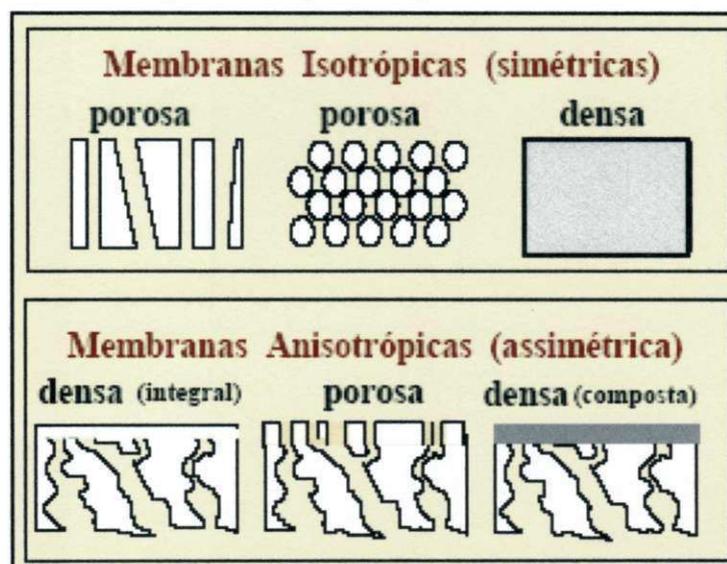


Figura 2 – Morfologia de membranas sintéticas (Fonte: Adaptado de Mulder, 1991).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte. Para membranas porosas, características como espessura, tamanho e distribuição de poros representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do material utilizado, bem como a espessura do filme são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas as características do suporte poroso também devem ser incluídas.

Os principais processos de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial 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. Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada 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, como pode ser observado através da Figura 3.

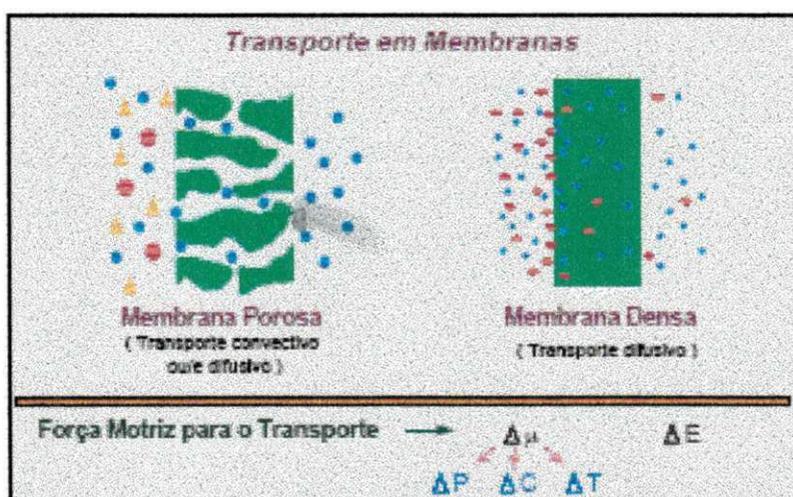


Figura 3 – Força motriz e transporte em membranas densas e porosas (Fonte: Habert, 1997).

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, nanofiltração e diálise). Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Em todos estes 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, pervaporação e permeação de gases. 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, 1997).

A faixa de aplicação dos diferentes processos com membranas, bem como alguns processos clássicos de separação são mostrados na Figura 4. Todos eles estão em função do tamanho das espécies a serem separadas.

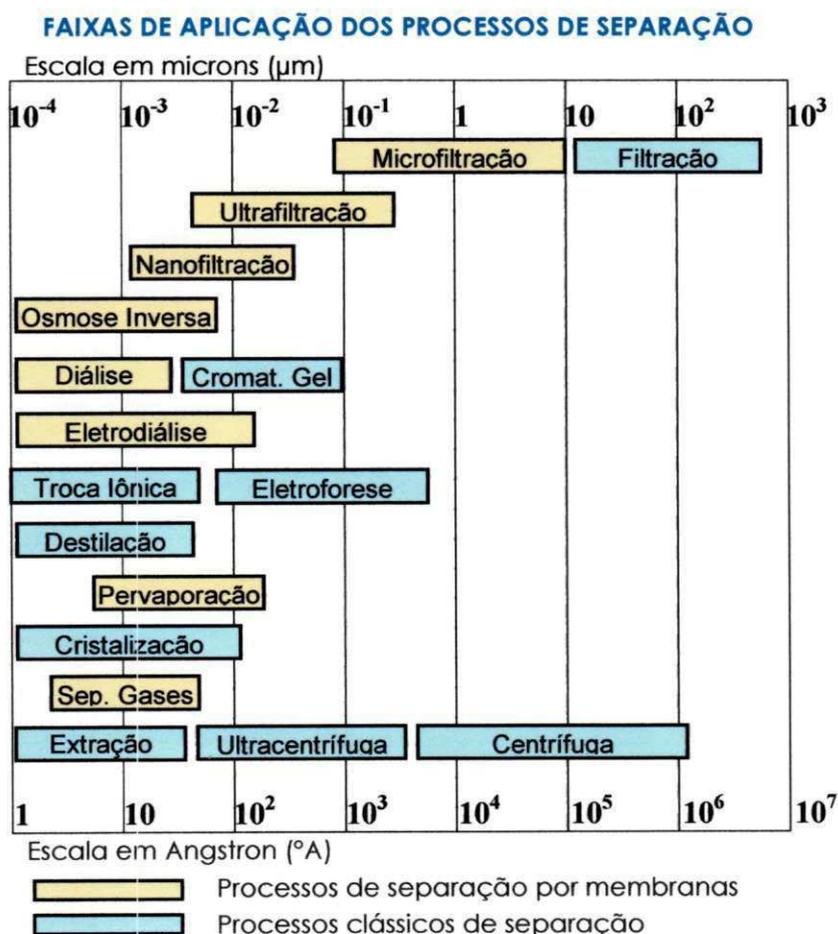


Figura 4 – Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas (Fonte: Habert, 1997).

3.3. Membranas Inorgânicas

A preparação de membranas inorgânicas tem recebido muita atenção nos últimos anos, com grande quantidade de trabalhos publicados, onde é mostrada a eficiência dessas membranas em processos de separação (BHAVE, 1991; BURGGRAAF, 1996 e HSIEH, 1996).

As membranas inorgânicas foram desenvolvidas a partir de 1940 para aplicações nucleares e, essencialmente para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do UF₆, onde eram utilizadas membranas de alumina e de zircônia (GILLOT, 1991 e HSIEH, 1996). A partir de 1978 as membranas inorgânicas passaram a ter aplicações comerciais (HOWELL et al, 1993).

Existem muitas possibilidades de uso de membranas inorgânicas, principalmente as membranas cerâmicas. Estão sendo utilizadas desde a filtração de líquidos até a permeação de gases (BURGGRAAF, 1996). Estudos estão sendo realizados sobre transporte e separação de gases como o hidrogênio e hélio através do uso de membranas inorgânicas (UHLHORN, 1992).

O mercado de membranas inorgânicas divide-se conforme dados abaixo.

- Membranas de Cerâmica..... 80,0 %
- Membranas de Carbono (grafite)..... 11,5 %
- Membranas de Metal..... 5,5 %
- Membranas de Vidro..... 0,7 %
- Outros Tipos..... 2,3 %

O consumo destas membranas vem crescendo consideravelmente ao longo dos anos. Dados coletados no mercado norte-americano mostram a evolução no faturamento de membranas, principalmente às membranas de cerâmica, conforme pode ser visto na Figura 5, a seguir.

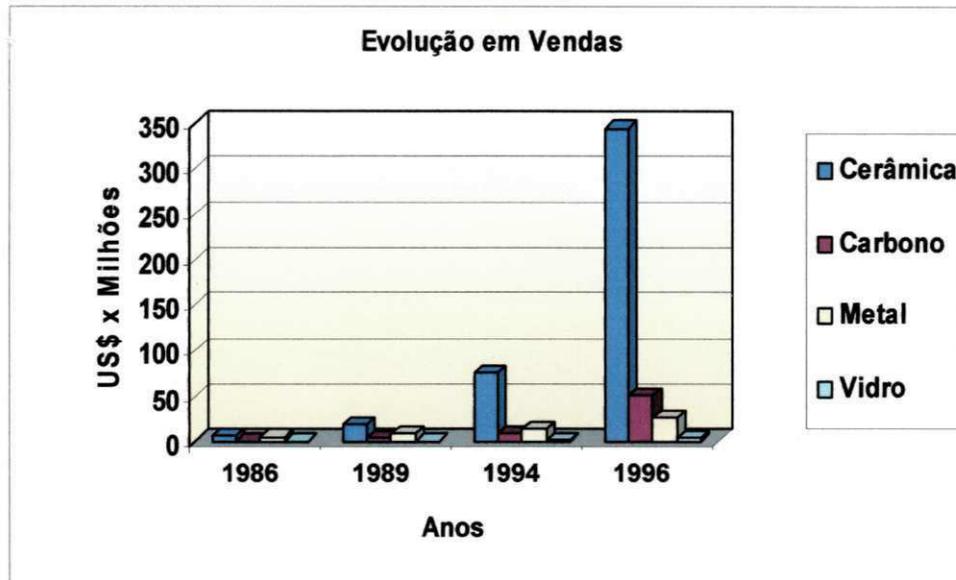


Figura 5 – Evolução no faturamento de membranas no mercado norte-americano (Fonte: Adaptado de Burggraaf, 1996).

Este crescimento de mercado se dá em virtude de uma série de vantagens que estas membranas vêm apresentando, tanto com relação aos outros métodos de separação, como destilação, centrifugação, entre outros, quanto em relação às membranas poliméricas, tornando-as 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 termoláveis;
- simplicidade de operação;
- ocupação de pouco espaço físico.

Estabilidade Térmica

O emprego de membranas poliméricas é limitado à temperaturas inferiores à 250°C (SANTOS, 1995), enquanto que as membranas inorgânicas, principalmente as de cerâmica, podem ser utilizadas em temperaturas de até 800°C. Estas temperaturas elevadas são aplicadas em processos de separação de gases, especialmente em combinação com reações químicas, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes dos quais tem sido formado. Esta combinação de elevadas temperaturas e reações químicas terá importante aplicação no futuro, tais como: em recuperação de proteínas, eliminação de traços orgânicos, tratamentos de água, entre outros (MULDER, 1991).

Inércia Química

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

Embora haja resistência nos materiais poliméricos, a estabilidade química dos materiais inorgânicos é superior. Estas membranas 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.

Estabilidade Biológica

Alguns microorganismos que ficam incrustados nas membranas poliméricas atacam sua superfície degradando as membranas. Com as membranas inorgânicas 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. Nestes casos, utilizam-se membranas inorgânicas. Porém deve-se ter atenção quanto à montagem e manuseio, já que estas membranas são extremamente frágeis (MULDER, 1991).

Facilidade de Limpeza

As membranas inorgânicas são fáceis de limpar, principalmente em aplicações onde ocorre o fenômeno de “*fouling*s”¹ (entupimento) envolvendo microfiltração e ultrafiltração. Os “*fouling*s” provocam um decréscimo rápido no fluxo através das membranas, fazendo-se necessárias limpezas constantes. Para as membranas inorgânicas todos os tipos de agentes de limpeza podem ser utilizados. São permitidos também o uso de ácidos fortes e tratamentos alcalinos.

Vida Útil Longa

O tempo de vida útil das membranas inorgânicas 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 manusear adequadamente a membrana, evitando pancadas e quedas, assim como, durante a montagem, deve-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.

¹ São geralmente depósitos orgânicos e/ou inorgânicos, que ficam impregnados nas paredes da membrana. São formados por materiais em suspensão. Estes incluem argila, lodo, colóides, óxidos de ferro, manganês e alumínio, além de sílica, bactérias e outras espécies biológicas (Brandt, 1993).

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.

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, 1997).

Separação de Substâncias Termolábeis

Alguns 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 inorgânicas, pois a limpeza após o uso deve ser feita por esterilização e, neste caso, as membranas poliméricas não suportam temperaturas em níveis de esterilização.

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.

Ocupação de Pouco Espaço Físico

Os processos convencionais de separação, principalmente as estações de tratamento de água, necessitam de vários equipamentos e reservatórios para manter um adequado sistema de funcionamento. Todos estes acessórios ocupam áreas muito grandes. Um sistema compacto utilizando membranas inorgânicas diminui bastante o espaço físico e permite manter a mesma eficiência do sistema.

3.3.1. Desvantagens

Apesar de todas as características apresentadas, as membranas inorgânicas 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. No entanto, esforços significantes estão sendo feitos nestes últimos anos no campo da tecnologia de membranas para encontrar novos materiais cerâmicos a preços mais competitivos (MAKASYAN et al, 2001 e LI, 2001). Um outro ponto a ressaltar é a dificuldade de processamento das membranas inorgânicas.

3.3.2. Tipos de Materiais

Praticamente quatro tipos de materiais inorgânicos são utilizados no processo de produção de membranas inorgânicas, 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, aço e outros. 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.

As membranas metálicas a base de ligas de paládio e de cobre têm sido utilizadas em escala laboratorial para produção de hidrogênio puro. Estas membranas permitem a passagem apenas das moléculas de hidrogênio, retendo todas as demais moléculas e impurezas presentes quando da produção do gás a partir de fontes de energia fósseis (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2005).

Membranas de Vidro

As membranas de sílica 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 (KLEIN, 1988 e MOADDEB, 1997). O vidro sinterizado, de espessura reduzida, também pode ser utilizado como suporte para membranas de sílica.

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 difícil de se controlar.

Membranas de Carbono (Grafite)

As membranas de carbono vêm demonstrando um bom potencial para aplicações em altas temperaturas (CHEN, 1994). Estas membranas vêm sendo desenvolvidas desde os anos 80. Koresh e Soffer foram os primeiros a mostrar as propriedades destas membranas através de uma série de trabalhos publicados a partir de 1980 (KORESH, 1980). Eles prepararam membranas de carbono para permeação de partículas de grandeza molecular.

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. Entretanto, as membranas de carbono apresentam algumas limitações. Elas não podem ser usadas, por exemplo, em atmosferas oxidantes, todavia, apresentam grande potencial para uso em reatores de membranas catalíticas (BURGGRAAF, 1996).

3.4. Membranas Cerâmicas

3.4.1. Breve Histórico

Como mencionado anteriormente, as membranas cerâmicas foram desenvolvidas a partir de 1940 para aplicações nucleares e, essencialmente, para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do hexafluoreto de urânio (UF_6) (GILLOT, 1991 e HSIEH, 1996).

Somente em 1978 as membranas cerâmicas apareceram em aplicações comerciais (HOWELL, 1993). Estas membranas são preparadas basicamente a partir de quatro óxidos: óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2) (PATERSON, 1995). Muitos outros materiais como mulita e cordierita também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (BURGGRAAF, 1996).

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 são devidas à natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações interatômicas muito estáveis, principalmente iônicas e intermediárias entre iônicas e covalentes (HABERT, 1997).

3.4.2. Técnicas para Preparação de Membranas Cerâmicas.

Várias técnicas podem ser usadas no preparo de membranas cerâmicas. As mais importantes são: sinterização, processo sol-gel e oxidação anódica (MULDER, 1991).

3.4.2.1. Sinterização

Este processo consiste em aquecer adequadamente a peça cerâmica, promovendo as reações preliminares, seguindo-se a sinterização propriamente dita e, finalmente, a etapa de resfriamento.

Na fase das reações preliminares é eliminada toda a matéria orgânica, além da água e dos aditivos e lubrificantes líquidos. É onde ocorrem também, em alguns casos, as transformações de fases.

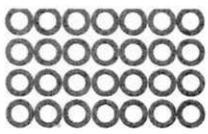
Na sinterização o calor e os diversos mecanismos de transporte convertem os pós cerâmicos em sólidos policristalinos densos. Trata-se de um processo termodinâmico de não equilíbrio, no qual um sistema de partículas vem adquirir uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interpartículas, levando normalmente o sistema à densificação e contração (retração) volumétrica. A formação dos contornos de grãos e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transportes de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo (GOMES, 1993). 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).

Na sinterização pode ocorrer, também, formação de fase líquida, se a massa cerâmica for composta de dois ou mais componentes, onde um deles tiver baixo ponto de fusão em relação ao componente principal da mistura. Quando ocorre a fase líquida, a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas eliminando, desta maneira, a interface sólido-vapor.

Finalmente, 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 sofre retração.

As membranas produzidas por este método terão porosidade final e tamanho médio de poros que vão depender do material, da granulometria do pó, da temperatura de sinterização, do tempo de permanência nesta temperatura e da pressão aplicada ao sistema de conformação. Esta técnica também pode ser utilizada para polímeros e para metais. As principais características das membranas produzidas por sinterização são apresentadas na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2 – Principais características de membranas produzidas pelo processo de sinterização (Fonte: Habert, 1997).

CARACTERÍSTICAS	DADOS
NATUREZA	
POROSIDADE	De 0,1 a 50 μm .
TIPOS DE MATERIAIS	Cerâmicas, metais e polímeros.
APLICAÇÕES	Microfiltração e ultrafiltração.

3.4.2.2. Processo Sol-Gel

A preparação de membranas cerâmicas pela técnica sol-gel é acessível e oferece um grande potencial para o desenvolvimento de membranas. O “sol” significa a dispersão de partículas de ordem nanométricas num líquido como a água ou álcool. O “gel” é uma rede de macromoléculas que imobiliza o líquido (GALERIA DE INVENTORES BRASILEIROS, 2005).

O processo envolve a hidrólise do metal alcoóxido de solução água-alcool. Alcoóxidos hidrolisados são polimerizados para formar um gel químico, o qual é seco e aquecido para formar o óxido rígido através de ligações químicas. O processo ocorre quando a hidrólise e a polimerização são cuidadosamente controladas. Se a reação de hidrólise for longa, a precipitação do sal a partir da solução começa a ocorrer, causando

aglomerações de partículas de sol, o resultado é uma dispersão coloidal. Ligações orgânicas são adicionadas à dispersão e um gel físico é formado, o gel é depois tratado termicamente antes de formar a membrana cerâmica.

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).

3.4.2.3. Oxidação Anódica

Membranas de alumina anódica têm sido estudadas extensivamente (MARDILOVICH et al, 1995 e RANDON et al, 1994). Durante a oxidação anódica do alumínio uma camada porosa de óxido de alumínio hidratado é formado 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 (HOAR, 1959 e PARLOVIC, 1986). Estas membranas têm uma estrutura planar com poros uniformes e paralelos de formato hexagonal, sem interseção e altamente reproduzível (LIRA, 2002).

3.4.3. Etapas de Processamento

O processo de preparação de membranas consiste de várias etapas: homogeneização, conformação e secagem.

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 de um molde 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 não uniformidade na densidade 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 um molde flexível sobre o 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 uma 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 um molde. É formada uma linha 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. As construções tradicionais que utilizam materiais 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 câmara de vácuo à extrusora.

A Figura 6 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.

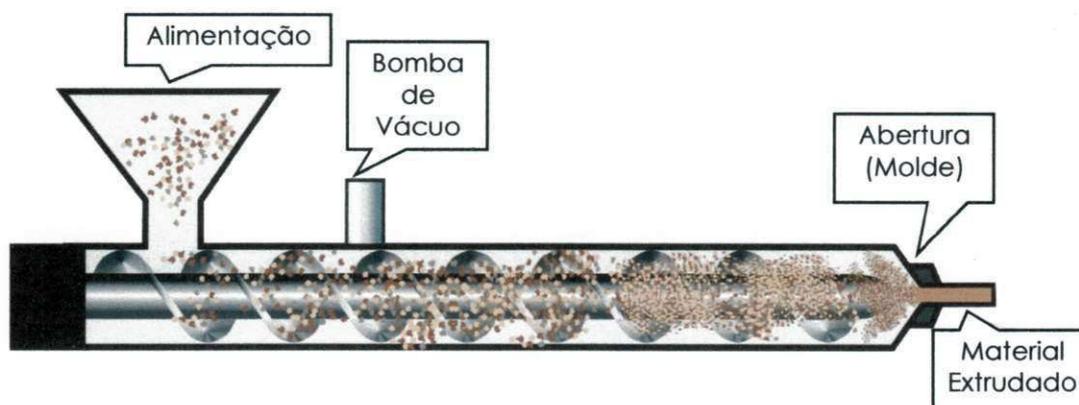


Figura 6 – Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples. (Fonte: França, 2004).

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 têm um custo relativamente baixo. Porém, os equipamentos têm custo elevado e, se os parâmetros de regulagem 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 na massa cerâmica. Por meio do ar quente ou através da própria temperatura ambiente, o calor penetra no interior da peça e vaporiza 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.

3.4.4. Caracterização das Membranas Cerâmicas

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura 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, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina.

Atualmente, diferentes técnicas de caracterização são utilizadas no estudo estrutural das membranas (BENITO, 2004). O que se busca com estas técnicas é relacionar as suas propriedades estruturais como porosidade, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanho de poros, tortuosidade, área superficial específica e espessura (no caso de membranas porosas) e cristalinidade e volume livre (no caso de membranas densas), com suas características de separação. No caso de membranas cerâmicas, na sua grande maioria, porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição é que irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros. A Figura 7 mostra as dimensões aparentes de pequenas partículas, alguns seres vivos, íons e outros.

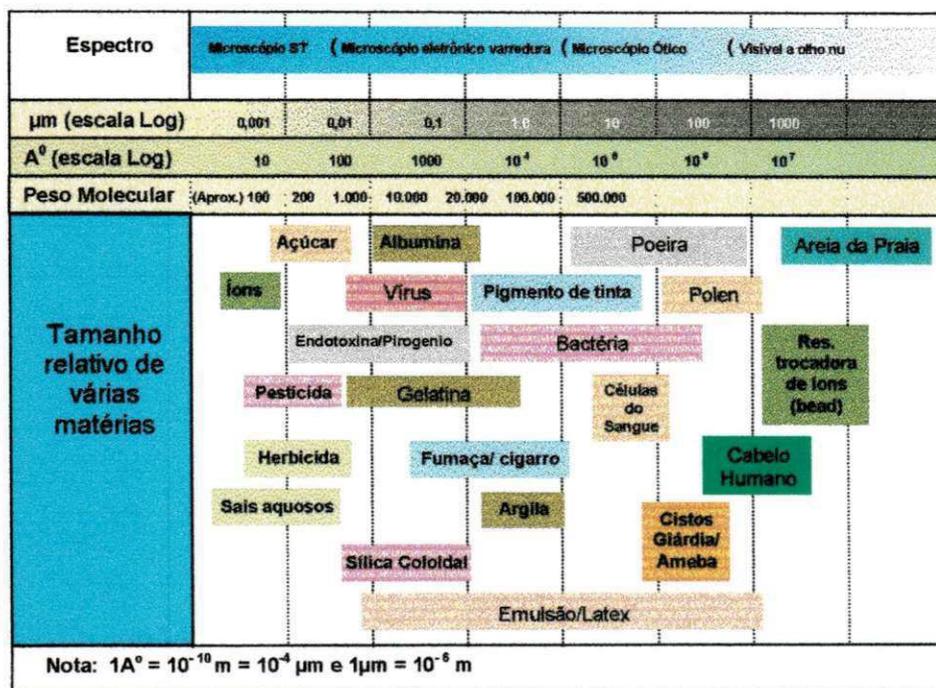


Figura 7 – Dimensões aparentes de pequenas partículas, seres vivos, íons, etc. (Fonte: Adaptado de França, 2004).

Diversos métodos têm sido propostos para a caracterização da morfologia de membranas cerâmicas. 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 permeação de gás-líquido, preenchimento de poros por líquidos e, dentre estas, a mais importante, que é a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio.

3.4.4.1. Microscopia Eletrônica

Dentre as técnicas de microscopia, basicamente são utilizadas duas para caracterização de membranas cerâmicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Ambas as técnicas permitem uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa das membranas, porém a MEV é a mais utilizada, pois, 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, 2002).

3.4.4.2. 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 seca, em função da pressão aplicada. O método baseia-se na equação de Laplace (Equação 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 cerâmico da membrana, ou seja:

$$r_p = -\frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{P} \quad [1]$$

Onde:

σ – Tensão superficial entre o mercúrio e o material cerâmico;

θ – Ângulo de contato do mercúrio com a cerâmica

Como o mercúrio não molha a cerâmica, o ângulo de contato é maior que 90° e, conseqüentemente, o $\cos\theta$ é negativo. Esta é a razão do sinal negativo na Equação 1. A tensão superficial entre o mercúrio e a cerâmica é em torno de 0,48 N/m e o ângulo de contato pode variar entre 130 e 140° .

Tendo em vista que o volume de mercúrio pode ser medido com precisão, o método permite uma determinação precisa da distribuição de tamanho de poros da membrana microporosa. Deve ser salientado que o referido método não apresenta restrições no caso da presença de poros pequenos, onde é necessária a aplicação de elevada pressão, já que não há possibilidade de deformação na estrutura da membrana cerâmica.

A desvantagem deste método é que só deve ser aplicado na caracterização de membranas simétricas e não exclui os poros não passantes.

3.4.4.3. Fluxo Permeado

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

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

Onde:

J – Fluxo permeado;

ε – Porosidade da membrana, dado por:

$$\varepsilon = \frac{n \times \pi \times r^2}{A} \quad [3], \quad \text{Onde: } n - \text{número de poros;} \\ r - \text{raio dos poros e} \\ A - \text{Área da membrana.}$$

η – Viscosidade do líquido penetrante;

τ – Tortuosidade;

ΔP – Variação da pressão e

Δx – Espessura da membrana.

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

$$P = \frac{\varepsilon \times r^2}{8 \times \eta \times \tau \times \Delta x} \quad [4]$$

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 com um número grande de poros pequenos ou um pequeno número de poros grandes.

3.4.4.4. Permeabilidade Através de Fluxo Tangencial

O fluxo ideal é 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, 1991). Portanto, é necessário que a membrana filtrante tenha elevada porosidade e seja constituída de um sistema de poros percolados. Para que o filtro 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 da temperatura e do tempo de sinterização

De acordo com a Equação 2, tem-se que o aumento de ΔP e a diminuição de Δx levam ao aumento de fluxo. Isto impõe uma elevada resistência mecânica à membrana.

3.4.5. Aplicações das Membranas Cerâmicas

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de membranas cerâmicas tem passado por grandes avanços por causa de suas aplicações onde as membranas poliméricas sofrem mudanças em sua estrutura (CORBITT, 1997).

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 (UHLHORN, 1992). 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 grupos (BURGGRAAF, 1996):

-
- no tratamento de resíduos no estado líquido para possibilitar seu descarte;
 - na reciclagem, para possibilitar o reuso do material;
 - em processos de produção.

3.4.5.1. Tratamento de Resíduos

a) Resíduos de Emulsões Oleosas

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. Utilizando-se 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 Águas Residuais de Navios

Estas águas são as 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 causa uma poluição muito séria. 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.

Resíduos de Água Proveniente da Produção de Produtos Naturais

Na produção de óleo de oliva 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.

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 de peixe 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, 1991). Além disso, o material do concentrado pode ser comercializado (BURGGRAAF, 1996).

3.4.5.2. Reciclagem

a) Reciclagem de Sólidos em Suspensão

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 a reciclagem da água.

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;

-
- 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.

b) Reciclagem em Processos de Limpeza

Lavanderias

Nas lavanderias grandes quantidades de água e detergentes são usados. No processo de lavagem esta solução se torna poluída 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.

c) Reciclagem em Processos Químicos

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.

3.4.5.3. Processos

a) Tratamento de Líquidos

Sucos de Fruta

A aplicação de membranas cerâmicas na produção de sucos de fruta é uma técnica bem utilizada (MERIN, 1989; BHAVE, 1991 e CRULL, 1991). Uma grande variedade de sucos de fruta, como maçã, pêra, pêssego, laranja, uva, abacaxi, kiwi, morango, cenoura e beterraba é processada 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.

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

b) Tratamento de Produtos Semi-Sólidos

Proteínas

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

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, 1992).

Papel

O processo de manufatura de papel consome enormes quantidades de água. Testes com membranas de cerâmica para microfiltração têm-se mostrado eficiente. Entretanto, uma pré-filtragem dos componentes maiores é indispensável.

3.4.5.4. 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, 1996).

3.5. Membranas de Cordierita

3.5.1. O Mineral

A cordierita natural é um típico mineral metamórfico, ocorrendo em gnaisses e xistos e em contatos com rochas ígneas ricas em sílica. Ela pode ser facilmente confundida com quartzo, contudo, os dois minerais se diferenciam pelo caráter óptico e via de regra, a cordierita mostra superfície “suja” (UNESP, 2005). O sistema cristalográfico da cordierita é o ortorrômbico conforme mostrado na Figura 8, a seguir:

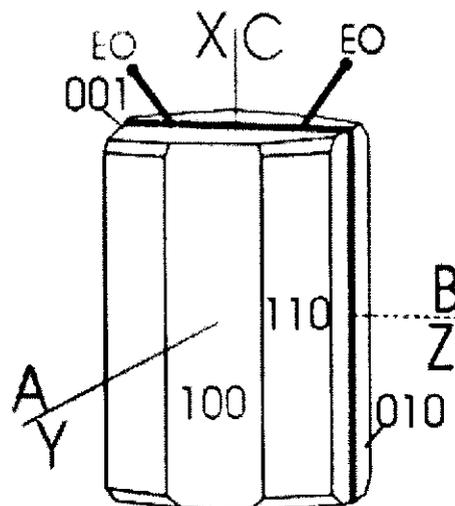


Figura 8 – Sistema cristalográfico da cordierita (Fonte: UNESP, 2005).

A Tabela 3 mostra as principais características da cordierita natural.

Tabela 3 – Principais características da cordierita natural (Fonte: Unesp, 2005).

CARACTERÍSTICAS	DADOS
Formula Química	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Grupo do Mineral	Ciclossilicatos
Sistema Cristalográfico	Ortorrômbico
Composição Química	MgO – 13,78%
	Al_2O_3 – 34,86%
	SiO_2 – 51,36%
Hábito	Cristal pseudo hexagonal de forma prismática
Clivagem	Imperfeita paralela a {010}
Dureza	7
Densidade Relativa	2,5 a 2,7 g/cm ³
Brilho	Lustroso e vítreo.
Cor	Incolor, raramente pleocróica (com vários tons de azul)
Associação	Associada a andaluzita, biotita, coríndon, espinélio e antofilita

3.5.2. Cordierita Sintética

O estudo de preparação de cordierita sintética e suas aplicações foi objeto de muitas publicações depois que Parmelee e Baldwin mostraram que numa mistura de argilas, feldspato e talco, produziam massas cerâmicas com boas propriedades térmicas e elétricas (BARUSCHKUN, 1973).

Através da mistura de alguns minerais por intermédio de moagem ou atomização, seguindo-se do processo de sinterização, pode-se obter cordierita sintética. Várias composições são conhecidas. Os minerais mais utilizados são: talco, caulim, argila, bentonita, sílica e feldspato.

A cordierita sintética tem um grande leque de aplicações, tais como: na indústria de microeletrônica, nas fundições, em equipamentos térmicos e, mais recentemente, na produção de membranas. Esta versatilidade de aplicações deve-se a várias características intrínsecas à cordierita sintética, quais sejam: baixa constante dielétrica, alta resistividade, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência ao choque térmico, elevada estabilidade térmica e química e boas propriedades mecânicas. Dependendo da composição da massa e da tecnologia aplicada à preparação, a cordierita sintética pode ter diferentes densidades, desde 1,9 até 2,6 g/cm³ (ACIMOVIC et al, 2003).

A obtenção da cordierita sintética ocorre apenas em uma pequena faixa de temperatura de sinterização, o que é um dos problemas básicos na sua produção. Se esta temperatura de sinterização for abaixo da sinterização ideal, quantidade significativa de cordierita pode não ser formada. Em contrapartida, se a sinterização for acima da ideal, parte da cordierita será desintegrada formando mulita ou silicato de magnésio. Algumas publicações mostram que o coeficiente de expansão térmica também depende da temperatura máxima de sinterização. De acordo com a elevação desta temperatura de sinterização, podem ocorrer as seguintes formações:

- α – cordierita, de simetria hexagonal, a qual é produzida pela cristalização rápida no intervalo entre 1000 e 1300°C.
- β – cordierita, de estrutura rômica, produzida pela cristalização abaixo de 950°C.
- μ – cordierita, de forma metaestável produzida pela desvitrificação da cordierita vítrea abaixo de 925°C (BARUSCHKUN, 1973).

3.5.3. Membranas

Poucos trabalhos têm sido publicados sobre membranas exclusivamente de cordierita. Entretanto, a cordierita está sendo amplamente utilizada como suporte para membranas cerâmicas assimétricas. Geralmente, para formação da camada ativa são utilizados os óxidos de alumínio, de zircônio, de silício ou de titânio (BENITO, 2004;

LIRA, 2002). Todos estes materiais têm boa afinidade com a cordierita. Na maioria das vezes, o depósito destes materiais no suporte de cordierita é feito por imersão.

Existe uma série de vantagens no uso de suportes de cordierita em membranas cerâmicas, quais sejam: resistência mecânica satisfatória, porosidade adequada, afinidade com os substratos cerâmicos, custo relativamente baixo, reservas abundantes, fácil processamento e estrutura regular quando feito por sinterização (ZHOU et al, 2004).

As membranas cerâmicas de cordierita são utilizadas em processos de microfiltração para retenção de materiais em suspensão, já que a faixa de poros destas membranas gira em torno de 0,1 a 10 μm . Com esta faixa de tamanho de poros, as pressões empregadas como força motriz para passagem do fluxo através das membranas não ultrapassam 3,0 bar. Nestas membranas, o solvente e o material solúvel permeiam, ficando retido todo o material em suspensão cujo tamanho seja maior que os poros da referida membrana.

Para elevadas concentrações de materiais em suspensão (acima de 0,5%) deve-se utilizar o sistema de filtração tangencial, pois o próprio fluxo evita as incrustações nas paredes internas das membranas de cordierita, tornando o processo mais eficiente.

Em alguns casos, a obtenção de membranas de cordierita é feita a partir de uma cordierita sintética, ou seja, o pó da cordierita é processado para se obter a membrana. Uma outra forma de se obter membranas de cordierita é misturando-se diversas matérias-primas, como, argila, talco e bentonita, seguindo-se de um processamento, via extrusão, para se obter perfis tubulares e, em seguida, submete-las a uma sinterização à temperaturas elevadas (acima de 1100°C) para obtenção de membranas de cordierita.

3.5.3.1. Aplicações

Esterilização

Um dos maiores campos de aplicação das membranas de cordierita é a esterilização. Ela é particularmente útil na indústria farmacêutica e na biotecnologia uma vez que o sistema é operado em temperatura ambiente, podendo processar substâncias

termosensíveis. A esterilização com membranas de cordierita, de produtos farmacêuticos como antibióticos, de meios de cultura e de soros vem sendo objeto de estudo cada vez maior pelas indústrias do ramo. A esterilização de ar também pode se constituir numa grande aplicação para as membranas de cordierita, em particular para se alimentar bio-reatores onde ocorrem fermentações aeróbicas.

Clarificação

A clarificação de vinhos, cervejas e sucos podem se constituir em um outro grande campo de aplicação para as membranas de cordierita. A vantagem, neste caso, é que as membranas de cordierita, além de serem eficientes, não alteram as propriedades organolépticas desses produtos. Nestes casos podem ser empregadas membranas com poros nominais de 0,45 μm . Dependendo da origem do produto pode ser necessária uma pré-filtração.

Tratamento de Águas

As membranas de cordierita também podem ser utilizadas no tratamento de águas superficiais visando à produção de água potável. Este certamente será o grande mercado para as membranas de cordierita no futuro. Na indústria estas membranas também podem ser usadas para purificar águas. Um exemplo é a indústria de semicondutores. Segundo a Millipore, 58% de todos os circuitos integrados apresentam defeitos devido a contaminações dos fluidos utilizados no seu processamento, em particular da água.

Substituição do Uso de Terras Diatomáceas

Uma outra aplicação para as membranas de cordierita é a sua utilização em substituição aos processos de filtração que empregam terra diatomácea como auxiliar de filtração. Embora eficiente, a filtração auxiliada gera montanhas de rejeitos formados pela torta de filtração, constituída pelo material retido. Um exemplo de aplicação, neste caso, é a

filtração do mosto fermentado na produção de antibióticos. Neste caso, o rejeito formado apenas pela biomassa retida pelas membranas pode ser utilizado como ração animal, ao contrário do que ocorre no caso da filtração auxiliada onde, devido a presença da terra diatomácea, a torta não pode ser aproveitada, criando um enorme problema ambiental.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais que foram usados para confecção das membranas, a metodologia de preparação e as técnicas de caracterização utilizadas.

4.1. Materiais

Para produção das membranas cerâmicas foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- argila ball clay proveniente de Alhandra – PB → 45%
- bentonita proveniente de Boa Vista – PB → 3%
- talco proveniente de Ponta Grossa – PR → 17%
- chamote (obtido após calcinação da argila ball clay) → 35%

4.2. Metodologia

4.2.1. Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização

A massa cerâmica antes da sinterização foi submetida à caracterização física e mineralógica.

4.2.1.1. Caracterização Física

A caracterização física foi feita através da análise granulométrica por difração de laser e pelas características de plasticidade.

Análise Granulométrica

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

A análise granulométrica foi determinada por via úmida com material peneirado em peneira ABNT nº 80 (abertura 0,177 mm) 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 Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Índice de Atterberg

A amostra foi peneirada em peneira ABNT nº 40 (abertura 0,42 mm). Em seguida foram determinadas as características de plasticidade: limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP), segundo método da NBR 6459 (1984) e NBR 7180 (1984). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

O limite de plasticidade corresponde à quantidade de água mínima necessária para uma massa cerâmica alcançar o estado plástico e, portanto, ser moldada por extrusão.

4.2.1.2. Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica da massa cerâmica antes da sinterização foi feita através da análise termogravimétrica, análise química e difração de raios-X.

Análise Termogravimétrica (TG)

O ensaio TG foi utilizado para auxiliar na identificação mineralógica, bem como na interpretação das transições físicas e reações químicas que ocorrem na massa cerâmica antes de sua sinterização. Este ensaio foi importante, pois auxiliou na definição das taxas de aquecimento e dos patamares utilizados na curva de queima.

A amostra foi peneirada em peneira ABNT n° 200 (abertura 0,075 mm) e submetida à análise térmica através do Analisador Térmico, modelo RB – 3000 – 20, fabricado pela empresa BP Engenharia, com taxa de aquecimento de 12°C/min. A temperatura máxima foi de 1000°C. O ensaio foi feito no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG

Análise Química

A análise química representa uma das análises mais importantes, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica.

Em uma 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 .

A massa cerâmica foi submetida à análise química, segundo técnicas clássicas, instrumentais e complexiométricas, seguindo as normas do Laboratório de Análises de Minerais – LAM da UFCG (1987).

Difração de Raios-X

Para identificação das fases cristalinas na massa cerâmica antes e após a sinterização foi feito o ensaio de difração de raios-X no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. O equipamento utilizado foi o Difrátômetro de raios-X modelo XRD-6000 fabricado pela empresa Shimadzu. Os dados básicos para o processamento deste ensaio 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 30°;
 - velocidade de varredura de 2°C/min.

Para este ensaio as amostras da massa antes da sinterização foram preparadas da seguinte maneira: coletou-se uma amostra da massa cerâmica. Em seguida, a amostra foi submetida ao processo de secagem em estufa com temperatura controlada em 95°C onde ficaram durante 24 h. Após a secagem, a massa foi peneirada em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,075 mm). Para as amostras sinterizadas foram preparadas da seguinte maneira: coletou-se uma amostra de cada uma das membranas sinterizadas nas quatro curvas de queima diferentes. Em seguida, cada uma das amostras foi triturada, de forma manual, com auxílio de um almofariz de porcelana de alta dureza. O pó resultante foi peneirado em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,075 mm) e submetidos ao ensaio de difração de raios-X.

4.2.2. Preparação das Membranas Cerâmicas

O processamento das membranas foi feito pelo método de extrusão. O processo de produção das membranas está descrito no fluxograma da Figura 9, a seguir:

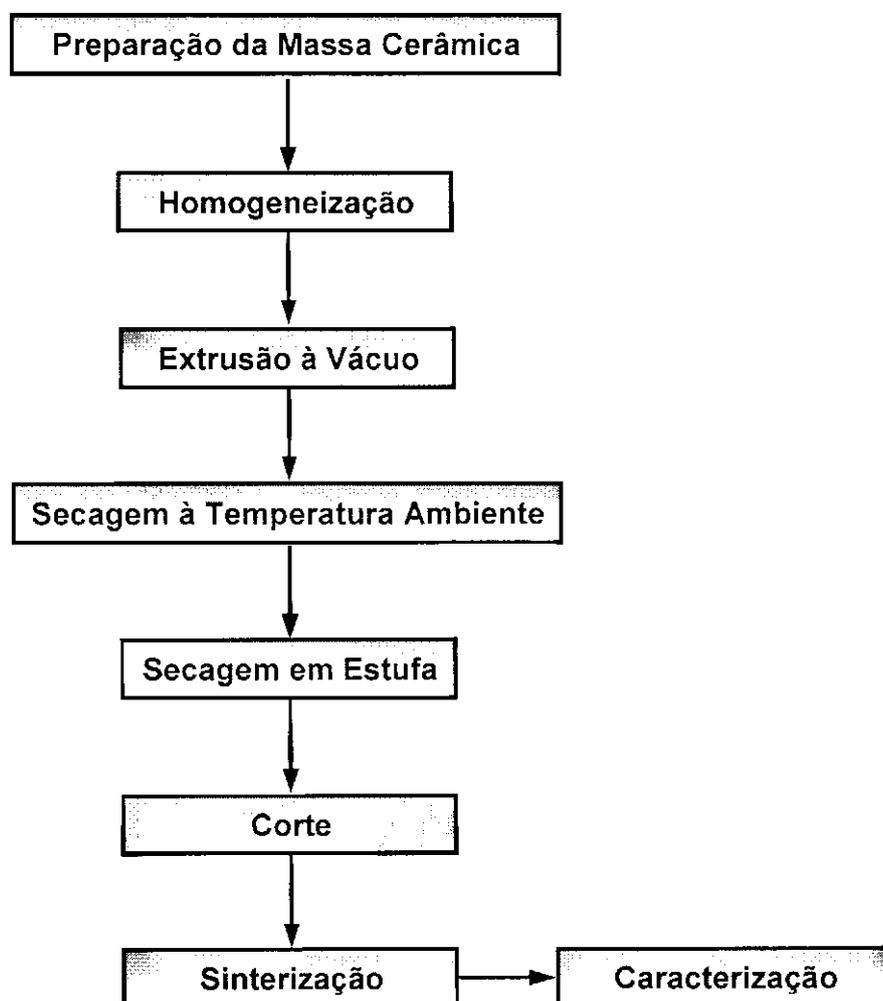


Figura 9 – Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas.

Massa Cerâmica

A massa foi submetida à moagem a úmido. A barbotina formada foi descarregada em tanque de homogeneização, sendo peneirada em peneira ABNT nº 60 (abertura 0,250 mm). Em seguida foi submetida à secagem e triturada ficando na forma de pó.

Homogeneização

A massa cerâmica em forma de pó foi levada até um misturador planetário onde se adicionou água e aditivos líquidos até a obtenção de uma massa homogênea e com plasticidade adequada ao processo de extrusão. A umidade de processamento ficou em torno de 16%, medida por diferença de massa.

Extrusão

A extrusão foi realizada numa extrusora a vácuo, modelo 051, fabricada pela empresa Verdés, localizada no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. O molde utilizado foi confeccionado em aço VC 131, temperado, o qual permitiu que as peças extrudadas adquirissem a forma tubular com as seguintes dimensões:

- diâmetro externo – 10,9 mm;
- diâmetro interno – 7,7 mm.

As peças foram extrudadas horizontalmente, apoiadas em cantoneiras de abas iguais num comprimento total de aproximadamente 400 mm.

Secagem

As peças extrudadas foram submetidas a duas etapas de secagem. Na primeira etapa as peças foram submetidas à secagem natural lenta, durante cinco dias. Na segunda etapa foram levadas a uma estufa com temperatura controlada em 95°C onde ficaram durante 36 h.

Corte

Após a secagem, as peças cerâmicas tubulares foram serradas com comprimento aproximado de 100 mm.

Sinterização

As peças foram sinterizadas obedecendo a quatro curvas de queima diferentes. As sinterizações foram realizadas em forno elétrico fabricado pela empresa MAITEC – Materiais Industriais Técnicos Ltda, instalado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. A Figura 10 mostra o gráfico das curvas de queima identificando a temperatura máxima de sinterização.

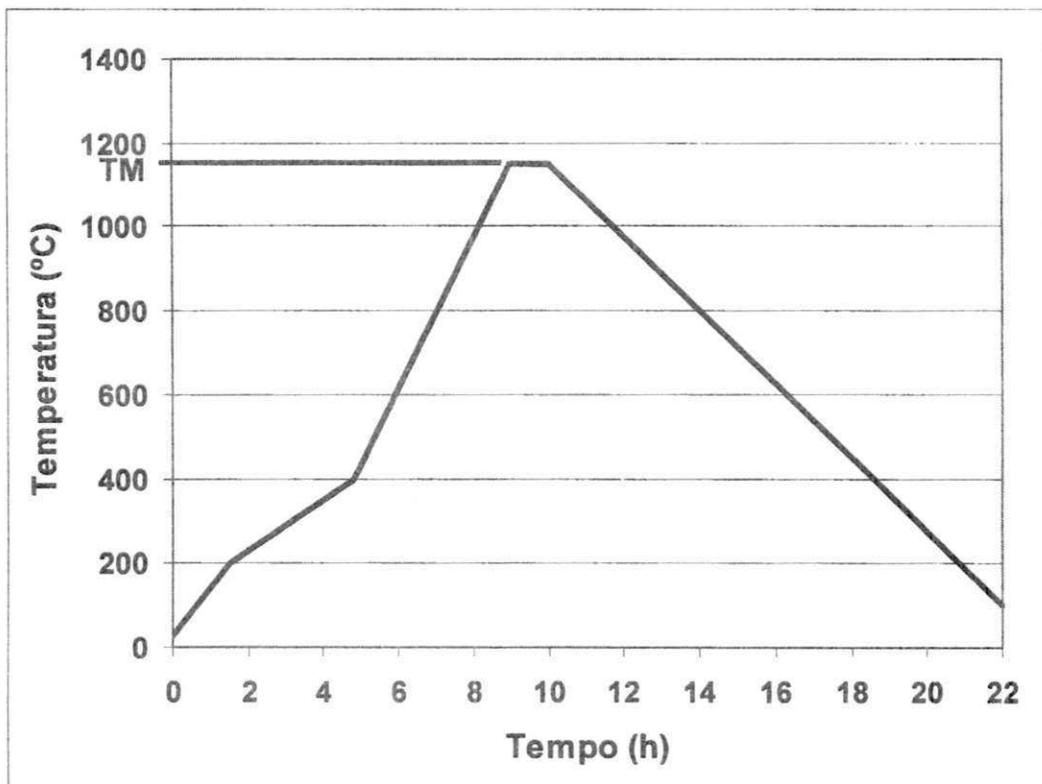


Figura 10 – Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas.

A sinterização das membranas foi feita baseando-se na curva da análise termogravimétrica (TG) da massa cerâmica, conforme abaixo. As quatro curvas de queima seguiram as mesmas taxas de aquecimento. A única diferença foi na temperatura máxima (TM) da curva verificada no patamar.

As taxas de aquecimento foram as seguintes:

-
- Taxa 1: 2°C/min – A partir da temperatura ambiente até atingir 200°C;
Taxa 2: 1°C/min – A partir da temperatura de 200°C até atingir 400°C;
Taxa 3: 3°C/min – A partir da temperatura de 400°C até atingir as seguintes temperaturas: 1ª curva – 1150°C
2ª curva – 1200°C
3ª curva – 1250°C
4ª curva – 1280°C

Tempo no patamar de queima de cada uma das quatro curvas: 1 h a partir da temperatura máxima.

Após o tempo de patamar de sinterização, o forno foi desligado automaticamente, resfriando-se naturalmente, com a porta fechada, por um período de 12 h, atingindo assim, a temperatura de 100°C, quando então, as membranas foram retiradas do forno e deixadas em repouso até temperatura ambiente.

4.2.3. Caracterização das Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas foram caracterizadas por ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio e medidas de fluxo.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura 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 30KV (tungstênio);
- faixa de magnificação: de 15 a 300.000 X.

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 de intrusão de mercúrio é uma técnica que permite a análise de uma ampla faixa de poros ($0,003\mu\text{m}$ a $360\mu\text{m}$), 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, distribuição do tamanho dos poros de acordo com o volume ocupado, entre outros.

O ensaio de porosimetria de mercúrio das membranas sinterizadas à 1150°C , 1200°C , 1250°C e 1280°C foi realizado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC), do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP. O equipamento utilizado para o ensaio foi o Porosímetro Auto Pore 9.400 da marca Micromeritics.

Medida de Fluxo das Membranas

Este ensaio foi feito por meio de fluxo tangencial. O sistema foi montado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) localizado na UFCG.

Os ensaios foram feitos da seguinte maneira: coletou-se 12 amostras de membranas cerâmicas, sendo três de cada temperatura de sinterização (1150°C , 1200°C , 1250°C e 1280°C).

O sistema consiste de uma bancada contendo os seguintes componentes:

- reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;
- bomba centrífuga com vazão de 600 l/h, com motor elétrico de 37 W ($0,05\text{ HP}$) e rotação de 3420 rpm;
- um reator de cobre, com vedações de silicone, para colocação da membrana cerâmica em seu interior;
- um manômetro, com escala de 0 a 6,0 Bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema;

-
- um becker de 250 mL para coletar a água permeada pela membrana cerâmica;
 - um becker de 100 mL para coletar a água permeada pela membrana enquanto se procede a pesagem da água coletada pelo becker de 250 mL.
 - 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;
 - tubos e conexões de material plástico com diâmetro interno de 6,0 mm;
 - um suporte metálico para sustentar o sistema e manter a membrana na posição de 90° em relação a bancada.

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

1. foi colocada água destilada, sempre no mesmo nível, dentro do reservatório;
2. acionou-se a bomba centrífuga;
3. aguardou-se tempo necessário até o surgimento da primeira gota permeada;
4. após a permeação da primeira gota, esperou-se exatamente 60 seg. para iniciar a coleta de água permeada pela membrana. Neste período de tempo, foi coletada água permeada utilizando o becker de 100 mL. Esta água foi devolvida ao reservatório do sistema;
5. passados exatamente 60 seg. após a primeira gota foi iniciada a coleta de água permeada utilizando um becker de 250 mL. Esta coleta durou exatamente 60 seg.;
6. decorridos 60 seg., o becker de 250 mL (com a água permeada) foi recolhido e, em seu lugar, foi colocado um becker de 100 mL. O becker de 250 mL foi levado até a balança digital, onde foi pesado;
7. o valor do peso do conjunto becker/água permeada foi anotado numa planilha, assim como, o horário da coleta;
8. a água permeada foi devolvida ao reservatório do sistema e o becker de 250 mL foi submetido a secagem;

9. a coleta de nova água permeada pela membrana aconteceu exatamente depois de 60 segundos decorridos do tempo da coleta anterior. Para isto, o Becker de 250 mL foi colocado no lugar do becker de 100 mL para uma nova coleta;
10. este procedimento foi mantido até que o peso das coletas do conjunto becker/água permeada ficou praticamente constante, demonstrando assim, que a partir deste instante, o fluxo ficou praticamente estabilizado.

A Figura 11 mostra uma representação esquemática do sistema de fluxo tangencial usado para medida da permeação da água destilada através da membrana cerâmica.

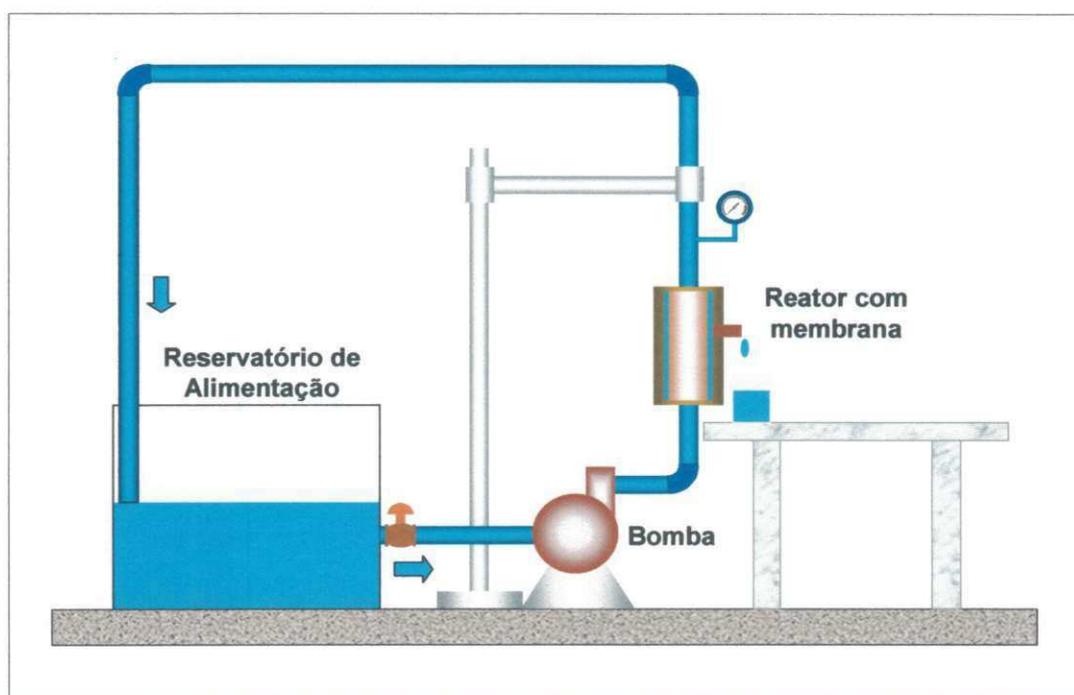


Figura 11 – Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo tangencial provocando a permeação da água através da membrana.

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

Para efeito de cálculos, foi considerada a dimensão interna da membrana sendo descontada a área impermeabilizada, conforme desenho da Figura 12.

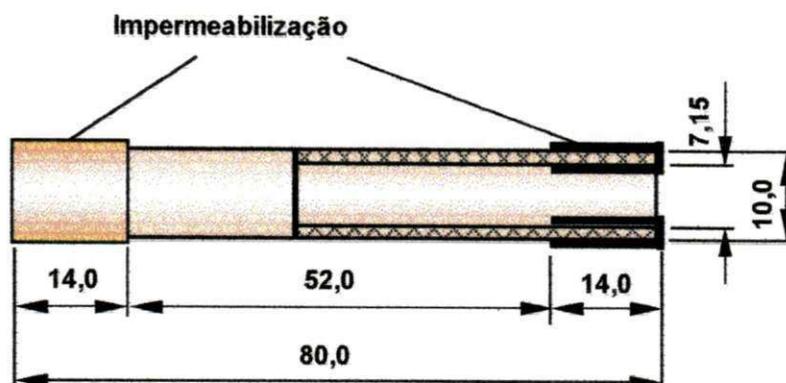


Figura 12 – Principais dimensões da membrana para efeito de cálculo e determinação de fluxo permeado em função do tempo.

Para o cálculo da área útil das membranas (A) foi usado a equação abaixo:

$$A = \pi \times d \times l \quad [1]$$

Onde:

d – diâmetro interno da membrana.

$$d = 7,15 \text{ mm} = 0,00715 \text{ m.}$$

l – comprimento útil da membrana.

$$l = 52,0 \text{ mm} = 0,052 \text{ m.}$$

$$A = \pi \times 0,00715 \times 0,052 \Rightarrow A = 0,001168 \text{ m}^2$$

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

$$J = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \times A} \quad [2]$$

Onde:

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

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

A – representa a área útil da membrana, $A = 0,001168 \text{ m}^2$.

Os valores dos fluxos permeados foram calculados usando planilhas eletrônicas, desenvolvida pelo autor usando o programa Excel. Estas planilhas são mostradas em anexo.

4.2.4. Aplicação das Membranas em Tratamento de Água

Para aplicação das membranas desenvolvidas neste estudo escolheu-se uma amostra de água proveniente do rio da Vila de Sucuriju, que é uma pequena comunidade remota do Amapá, com cerca de 800 habitantes, localizada às margens do rio Sucuriju e cuja principal atividade econômica é a pesca. Um problema que normalmente está associado a comunidades isoladas na região amazônica é a falta de água potável. Existe um projeto em parceria com o Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da UFCG onde será instalado um sistema de dessalinização de águas na referida vila utilizando a água do rio. Atualmente só existem duas fontes de água potável: águas de chuva e águas trazidas por meio de barcos de pequeno porte. A água do rio não é potável, pois tem uma elevada turbidez, além de ser salobra.

4.2.4.1. Análises da Água do Rio Sucuriçu

Análise Granulométrica

A análise granulométrica das partículas em suspensão da água do rio Sucuriçu foi feita por meio 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 rio Sucuriçu foi feita no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da UFCG. Os ensaios realizados foram os seguintes:

- condutividade elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °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 Água do Rio Sucuriçu

Este ensaio foi feito por meio de fluxo tangencial utilizando a mesma metodologia feita para água destilada, conforme já descrito no item 4.2.3, de acordo com a Figura 11. Os ensaios foram feitos com quatro membranas cerâmicas, as quais foram sinterizadas à 1150°C, à 1200°C, à 1250°C e à 1280°C, respectivamente.

4.2.5. Fluxo Relativo das Membranas de Cordierita

O fluxo relativo das membranas foi determinado comparando-se o fluxo das membranas em água destilada e em água do rio Sucuriçu, conforme equação abaixo:

$$J_R = \frac{J}{J_0} \quad [3]$$

Onde:

J_R – Fluxo relativo;

J – Fluxo utilizando a água bruta do rio Sucuriçu permeada pelas membranas (kg/h.m^2);

J_0 – Fluxo utilizando água destilada permeada pelas membranas (kg/h.m^2)

4.2.6. Rendimento das Membranas Cerâmicas

O rendimento das membranas foi determinado em função da separação das partículas sólidas em suspensão presentes na água do rio Sucuriçu. Esta separação é observada de acordo com os valores obtidos de turbidez da água do rio antes e depois da passagem pelas membranas. O equipamento utilizado para medir a turbidez foi o turbidímetro da marca Hanna Instruments.

A fórmula utilizada para cálculo do rendimento foi a seguinte:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad [4]$$

Onde:

R – rendimento da membrana (%);

C – concentração das partículas sólidas em suspensão da água do rio Sucuriçu permeada pela membrana;

C₀ – concentração das partículas sólidas em suspensão da água bruta do rio Sucuriçu.

A concentração de partículas foi relacionada com a turbidez da água por serem grandezas lineares, ou seja, o aumento da concentração, eleva a turbidez na mesma proporção. Como na fórmula, as unidades são canceladas, então se pode substituir a concentração pela turbidez.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios de caracterização física e mineralógica da massa cerâmica antes da sinterização, bem como, a caracterização da massa cerâmica sinterizada. São apresentados e discutidos também os resultados da caracterização das membranas cerâmicas, assim como, da sua aplicação na separação de partículas em suspensão da água do rio Sucuriçu.

5.1. Caracterização da Massa Cerâmica Antes da Sinterização

5.1.1. Caracterização Física

Análise Granulométrica

A Figura 13 apresenta a distribuição granulométrica das partículas da massa cerâmica antes da sinterização. Considerando-se a fração cujas partículas tem tamanho menor que 2 μm , percebe-se que a massa apresenta um baixo percentual desta fração. Em relação à fração com partículas entre 2 e 20 μm , verifica-se o maior percentual. A fração cujas partículas têm tamanho superior a 20 μm , percebe-se também um pequeno percentual. O diâmetro médio das partículas foi de 15,68 μm .

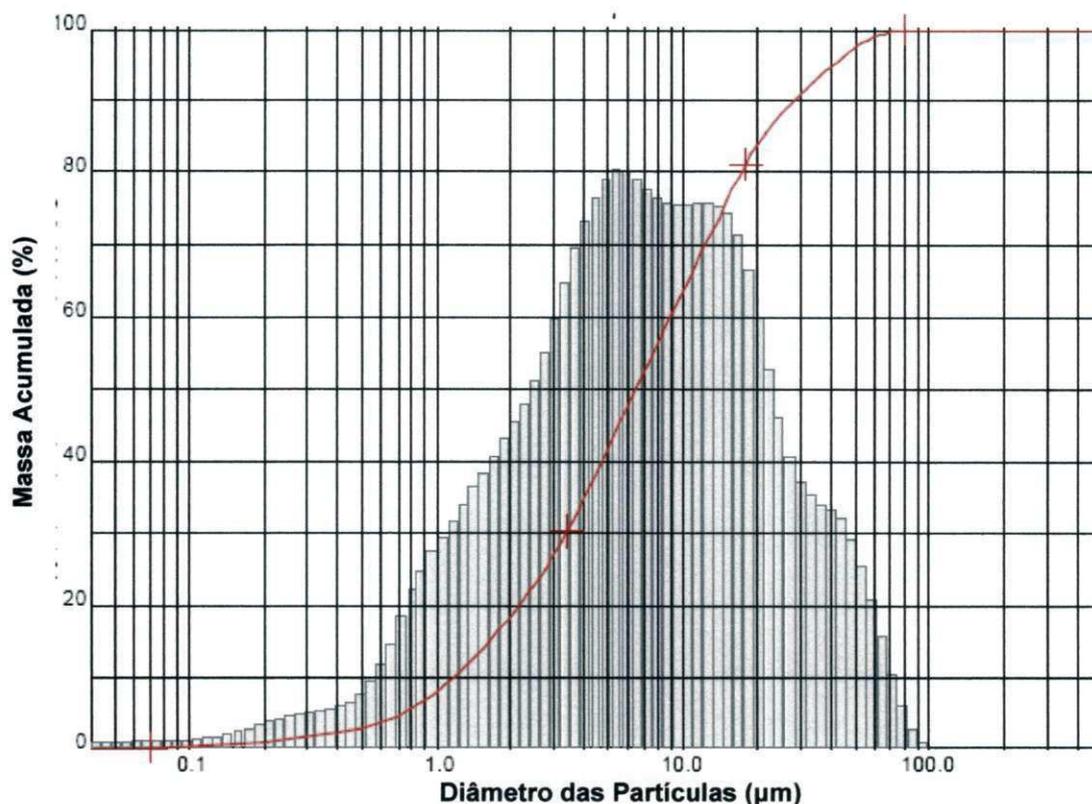


Figura 13 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica antes da sinterização

Índices de Atterberg

A Tabela 4 mostra os índices de Atterberg (LL, LP e IP) da massa cerâmica. O limite de liquidez (LL) corresponde à máxima quantidade de água que uma massa cerâmica pode conter para ser moldável no estado plástico. Observa-se que o valor obtido de 33,4% está dentro da faixa de valores determinados para materiais cerâmicos, que é de 30 a 60% (VIEIRA, HOLANDA e PINATI, 2000). O limite de plasticidade (LP) corresponde à quantidade de água mínima necessária para que uma massa possa alcançar o estado plástico e, portanto, ser moldada por extrusão. Observa-se que o valor de 18,6% está dentro do intervalo recomendado entre 18 e 26% (ALVES, VIEIRA e MONTEIRO, 2004). O índice de plasticidade (IP) indica a faixa de consistência plástica de uma massa cerâmica. Quanto maior o índice de plasticidade maior serão a plasticidade e a faixa de

consistência de uma massa cerâmica. Na massa cerâmica em estudo observou-se o valor de 14,8%. Para este tipo de massa cerâmica são sugeridos valores de 10 a 20%, logo esta massa está dentro da faixa de valores para uma massa a ser moldada pelo processo de extrusão (VIEIRA, HOLANDA e PINATI, 2000).

Tabela 4 – Índices de Atterberg da massa cerâmica antes da sinterização.

Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
33,4	18,6	14,8

5.1.2. Caracterização Mineralógica

Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 14 mostra a curva da análise termogravimétrica da massa cerâmica. Observa-se uma perda de massa de 2% até 200°C, proveniente da perda de massa da água existente. De 200 à 500°C observa-se uma acentuada perda de massa, em torno de 11%, em consequência da perda de matéria orgânica e de hidroxilas da fração argila. A partir dos 500°C até o final do processo ocorre uma perda de massa de 5%, provocado pela decomposição e perda de carbonatos e hidróxidos. A perda total de massa foi de aproximadamente 16%.

A Figura 15 mostra a derivada da curva TG. Observa-se que ocorreram perdas mais acentuadas nos intervalos entre 250 e 300°C e entre 500 e 550°C.

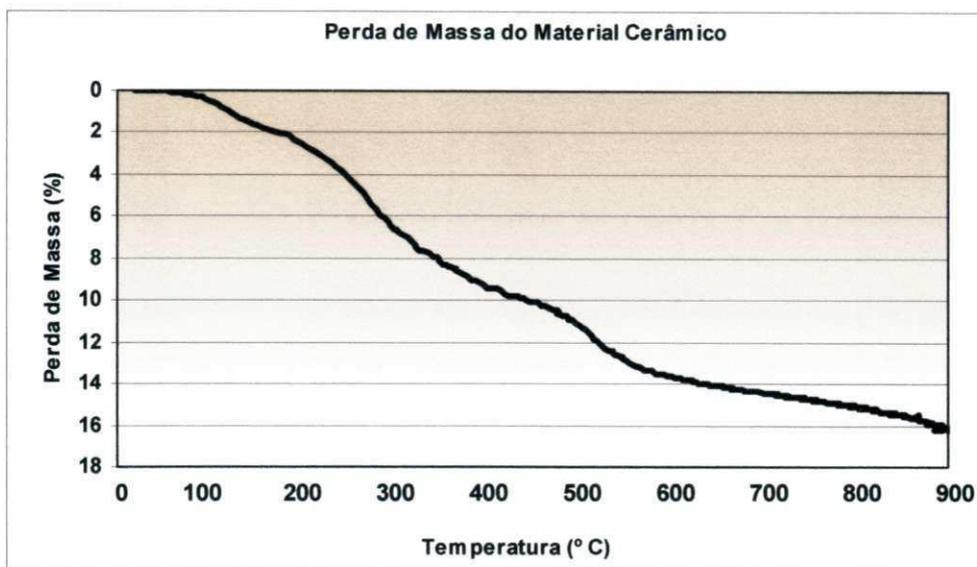


Figura 14 – Gráfico da curva TG da massa cerâmica antes da sinterização.

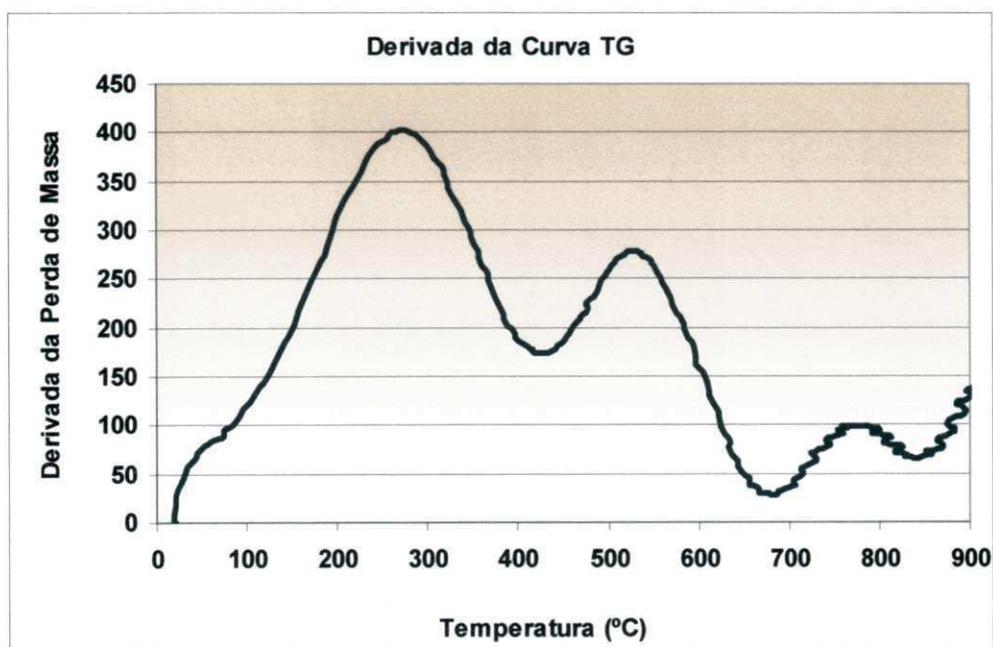


Figura 15 – Gráfico da derivada da Curva TG mostrando os picos de maior perda.

Análise Química

A Tabela 5 apresenta a composição química da massa cerâmica antes da sinterização. Com base nestes dados verifica-se que a composição química tem altos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e MgO , típica de massas plásticas para obtenção de cordierita. O óxido de ferro (Fe_2O_3) presente na composição é o responsável pela coloração vermelha após a sinterização.

Tabela 5 – Composição química da massa cerâmica antes da sinterização.

ÓXIDOS	(% em peso)
Perda ao fogo (PF)	15,69
Resíduo insolúvel (RI)	1,16
Óxido de Silício (SiO_2)	40,00
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	29,04
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	2,71
Óxido de cálcio (CaO)	Traços
Óxido de Magnésio (MgO)	10,33
Óxido de sódio (Na_2O)	0,07
Óxido de potássio (K_2O)	0,09

Difração de Raios-X

A Figura 16 mostra o resultado da difração de raios-X da massa cerâmica antes da sinterização. Observa-se que o difratograma registra a presença de montmorilonita, caracterizada pela distância interplanar de $14,39 \text{ \AA}$; de talco, caracterizado pela distância de $9,38 \text{ \AA}$ e $3,12 \text{ \AA}$; de caulinita, caracterizada por $7,19$; $4,46$; $4,09$ e $3,58 \text{ \AA}$ e de quartzo, caracterizado por $4,26$; $3,34$; $2,28$ e $2,13 \text{ \AA}$.

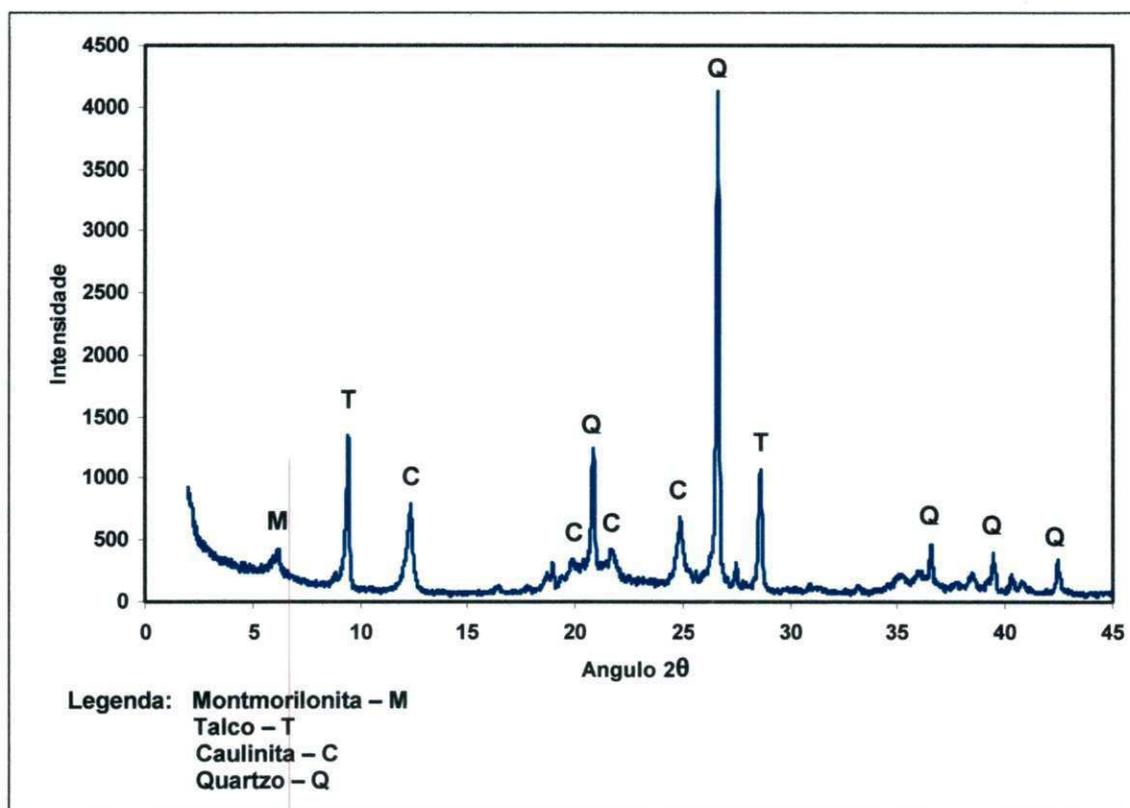


Figura 16 – Difração de raios-X da massa cerâmica antes da sinterização.

5.2. Caracterização da Massa Cerâmica Sinterizada

5.2.1. Difração de Raios-X

A Figura 17 mostra o resultado da difração de raios-X da massa cerâmica sinterizada. Observa-se a presença de picos relativo à cordierita e indialita, nas quatro diferentes temperaturas de sinterização efetuadas e com aumento da intensidade dos picos devido ao aumento da temperatura de sinterização de 1150 a 1280°C. Isto comprova que a composição da massa estudada favoreceu a formação de cordierita após sinterização.

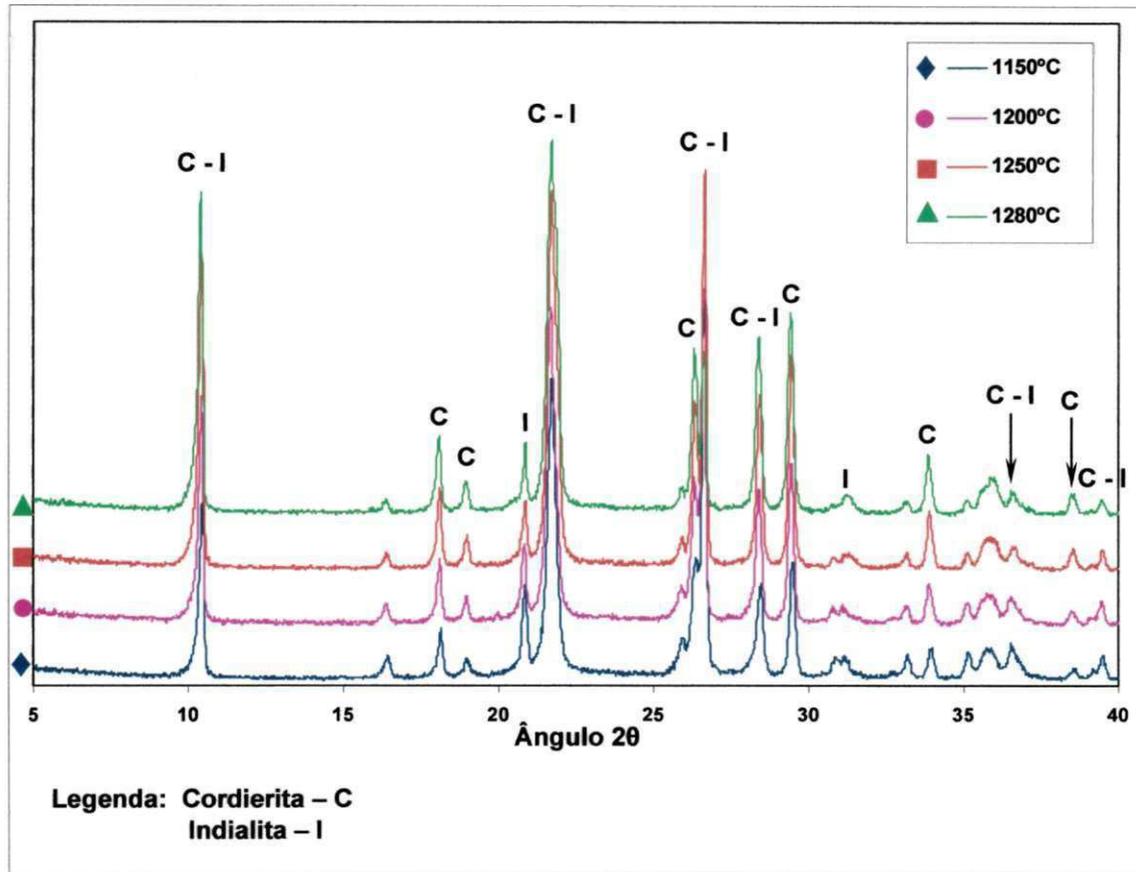


Figura 17 – Difração de raios-X das massas cerâmicas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

5.3. Caracterização Física das Membranas de Cordierita

A Figura 18 mostra as imagens obtidas através de câmera fotográfica das membranas produzidas nas quatro temperaturas de sinterização. Foi observado que o aumento da temperatura de sinterização provocou um escurecimento na coloração da membrana, ocorrendo também um pequeno aumento na retração, de acordo com os dados da Tabela 6.

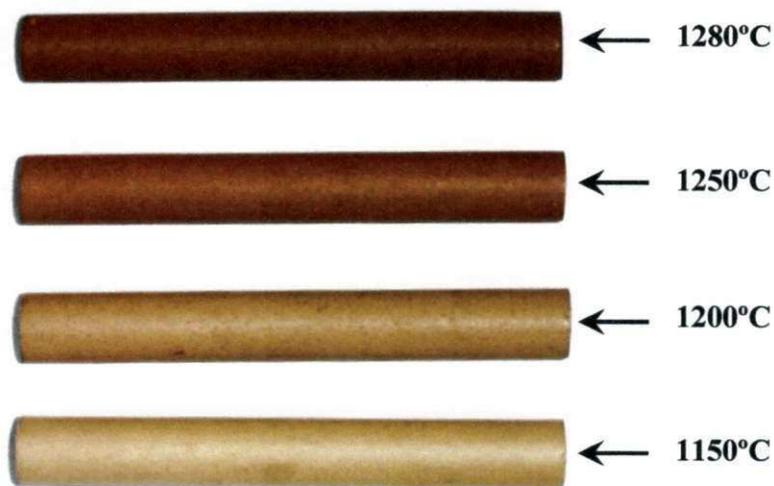


Figura 18 – Imagens das membranas de cordierita em função das temperaturas de sinterização.

Tabela 6 – Dimensões e retração das membranas de cordierita após sinterização nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	DIMENSÕES ANTES DA SINTERIZAÇÃO (mm)			DIMENSÕES APÓS A SINTERIZAÇÃO (mm)			RETRAÇÃO (%)	
	COMPRI-MENTO	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	COMPRI-MENTO	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	COMP.	DIÂM.
1150	87,0	10,9	7,7	81,3	10,2	7,2	7,0	6,9
1200	87,0	10,9	7,7	81,3	10,2	7,2	7,0	6,9
1250	87,0	10,9	7,7	80,7	10,1	7,15	7,8	7,7
1280	87,0	10,9	7,7	80,25	10,05	7,1	8,4	8,4

Após as sinterizações, todas as membranas foram serradas com o mesmo comprimento, ficando assim, com as dimensões definitivas de acordo com o desenho mostrado na Figura 19.

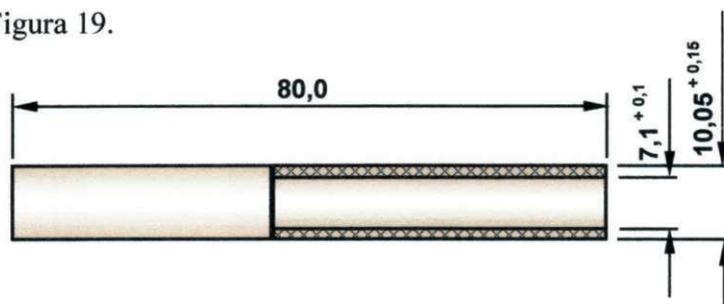


Figura 19 – Dimensões (em mm) da membrana após o processo de sinterização.

5.4. Caracterização Morfológica das Membranas de Cordierita

5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 20 mostra micrografias das membranas de cordierita sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280 °C. De acordo com os resultados percebe-se a ausência de trincas ou defeitos superficiais. Foi verificada a presença de poros, todos menores que 10 µm, o que se pode caracterizar como membranas para microfiltração. 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 (1280°C) apresentando poros maiores e em menor quantidade, porém essas observações não são conclusivas.

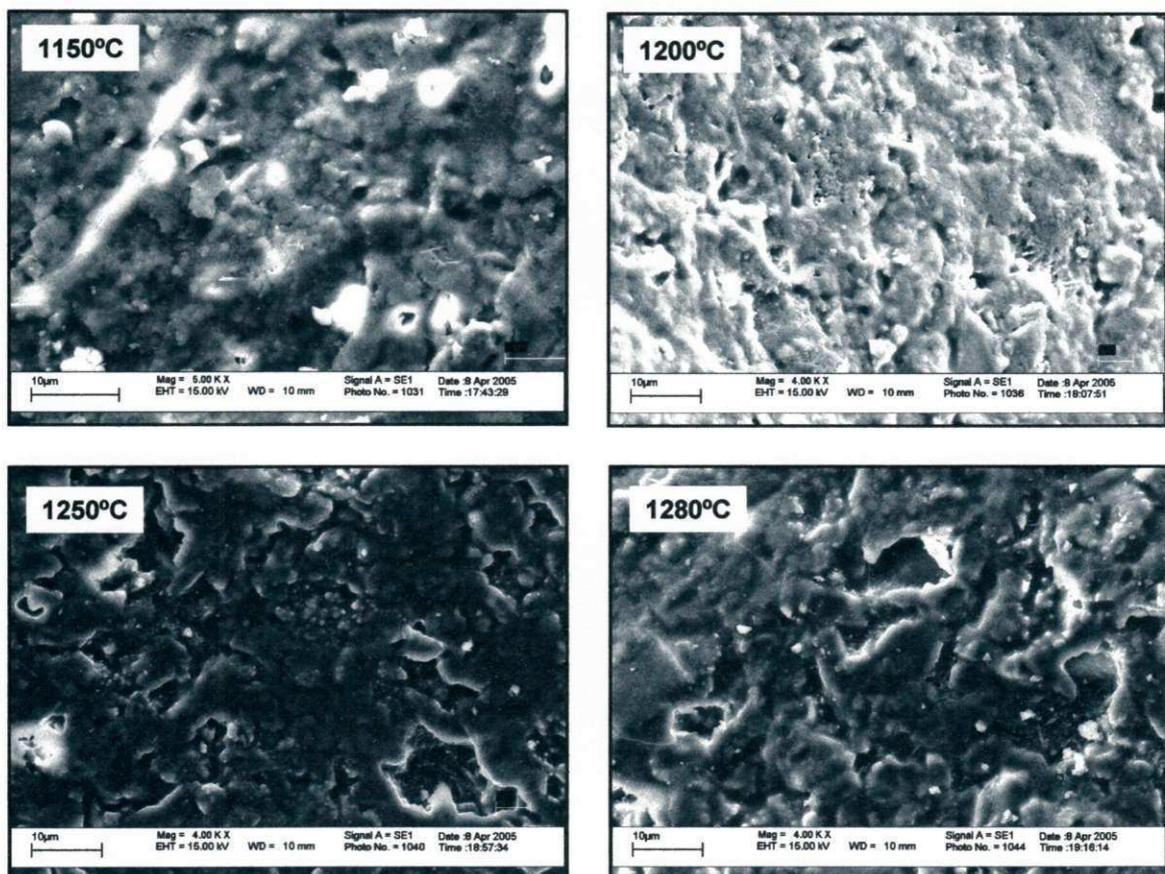


Figura 20 – Micrografia das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

A porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio a ser discutida no item seguinte, fornecerá informações mais precisas.

5.4.2. Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam os gráficos do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulada de mercúrio para as quatro sinterizações efetuadas. Observa-se que as amostras apresentam a grande maioria de poros variando de 1,0 a 10 μm , confirmando assim, o que foi observado no ensaio de MEV.

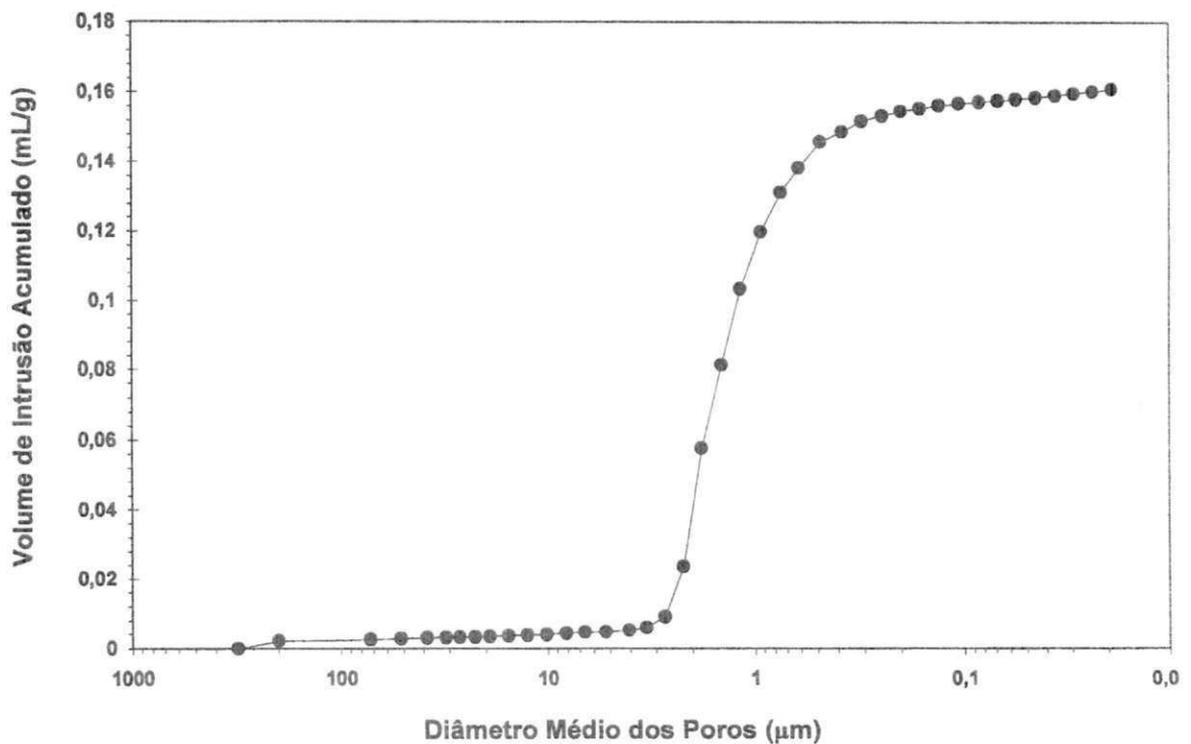


Figura 21 – Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1150°C.

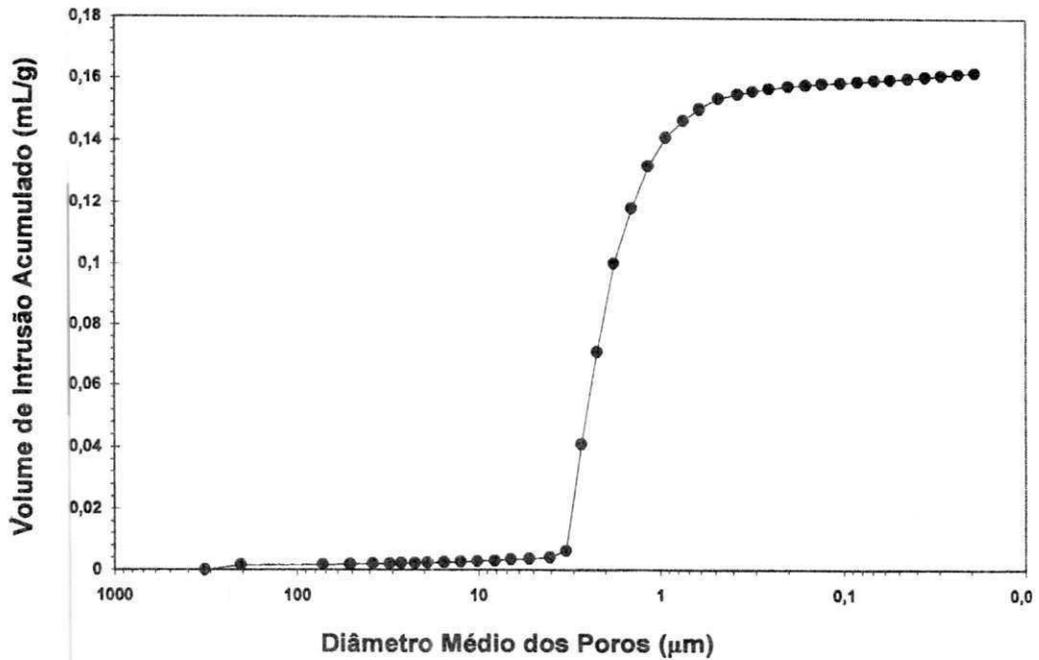


Figura 22 – Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1200°C.

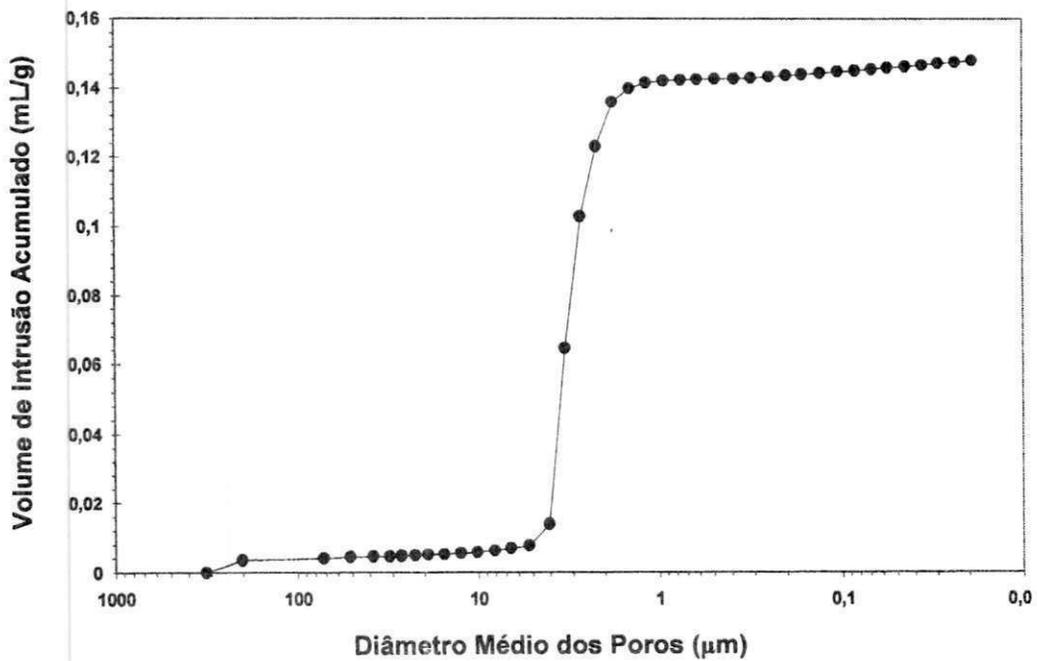


Figura 23 – Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1250°C.

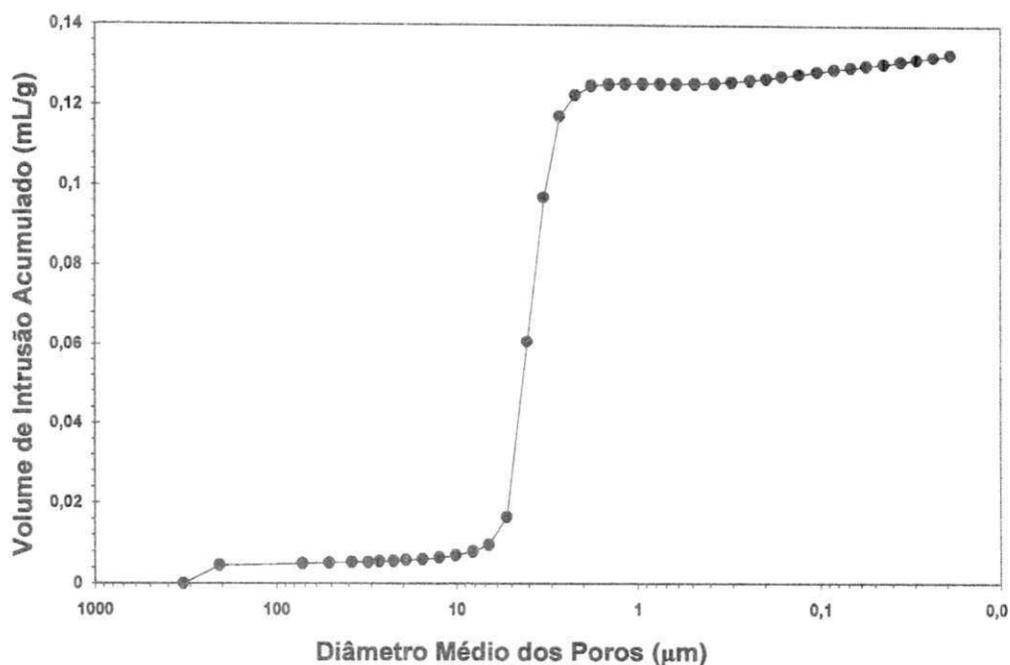


Figura 24 – Gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado na membrana sinterizada a 1280°C.

As Figuras 25, 26, 27 e 28 apresentam os gráficos da distribuição dos diâmetros médios dos poros das membranas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C, respectivamente. Pode-se verificar que as amostras sinterizadas a 1250 e 1280°C são as que apresentam menor variação no diâmetro médio dos poros, uma vez que a área sob a curva para estas temperaturas são as menores. Ou seja, quanto menor for esta área, menor será a variação dos diâmetros médios dos poros das membranas. As membranas sinterizadas a 1150 e 1200°C apresentam uma variação mais acentuada.

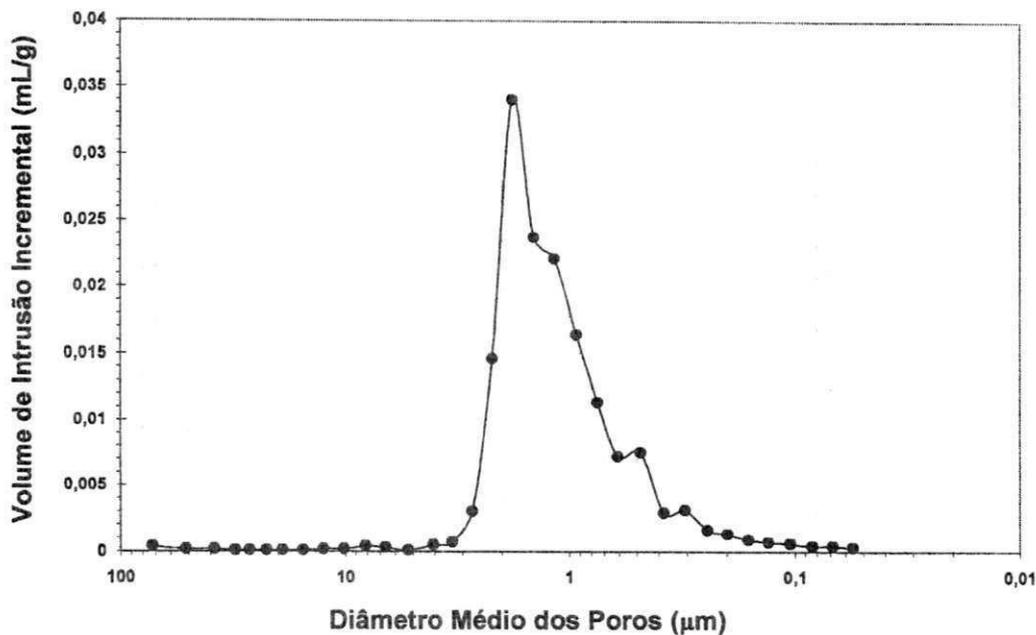


Figura 25 – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1150°C.

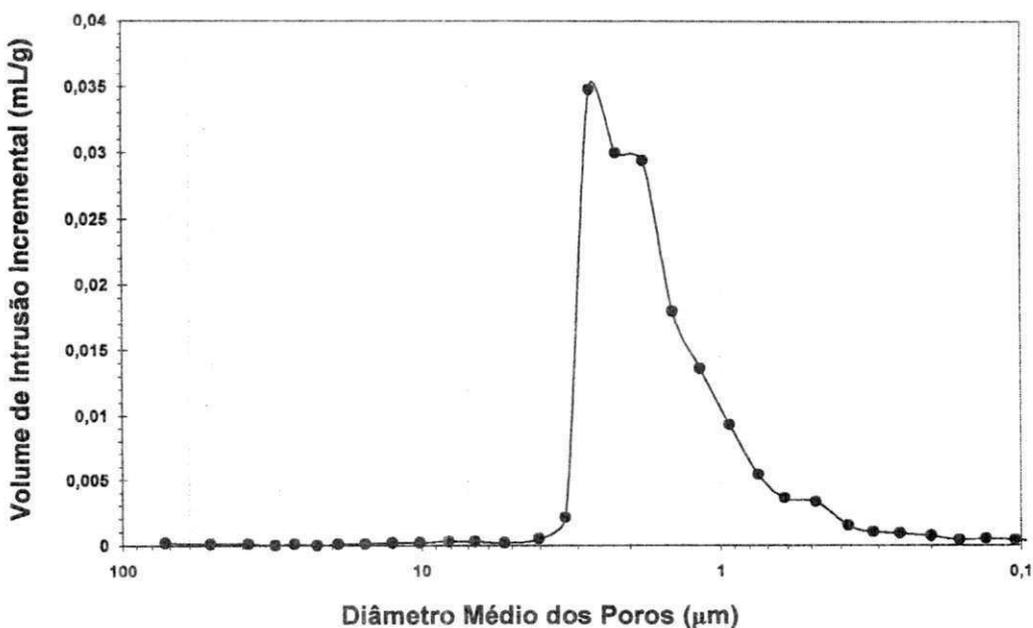


Figura 26 – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1200°C.

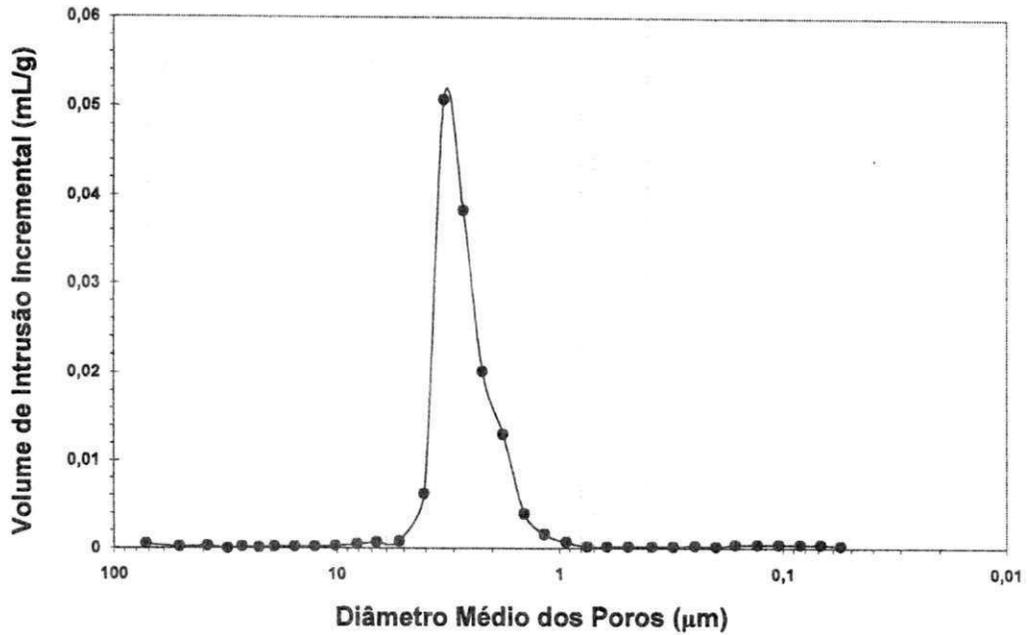


Figura 27 – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1250°C.

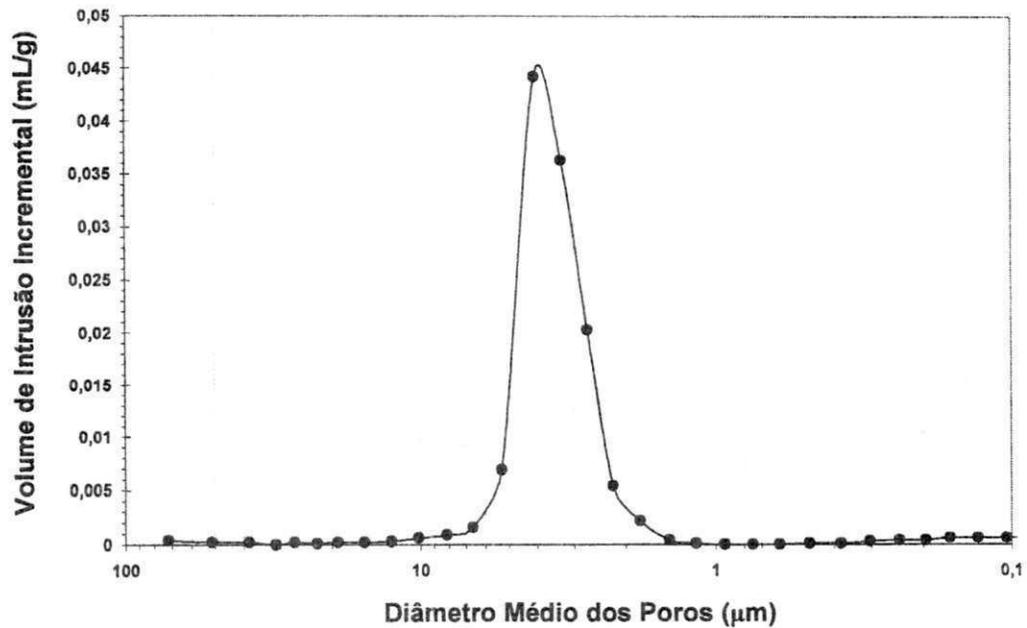


Figura 28 – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio nas membranas sinterizadas a 1280°C.

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas de cordierita e sua relação com a temperatura de sinterização são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Temperatura de Sinterização (°C)	Diâmetro Médio dos Poros (μm)	Porosidade (%)
1150	1,430	28,72
1200	2,213	29,11
1250	3,299	27,68
1280	4,070	24,34

De acordo com a Tabela 7 verificou-se que a elevação da temperatura de sinterização provocou diminuição da porosidade. Isto ocorreu porque a elevação da temperatura de sinterização provocou, além de um crescimento de grãos, a formação de fase líquida, conferindo uma maior densificação. Por outro lado verificou-se que a elevação da temperatura também provocou o aumento no diâmetro médio dos poros das membranas. Isto se deve provavelmente ao escoamento da fase líquida formada, preenchendo os poros menores e conseqüentemente aumentando os poros maiores. De maneira geral verifica-se que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu uma diminuição da porosidade e um aumento no tamanho dos poros remanescentes.

5.4.3. Medidas de Fluxo das Membranas de Cordierita

Os resultados dos fluxos de água destilada que permeiam através das membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C estão mostrados nos gráficos das Figuras 29, 30, 31 e 32 respectivamente. Foram ensaiadas três amostras para cada temperatura de sinterização.

Na Figura 33 mostra-se o gráfico comparativo dos fluxos medidos das membranas sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C, sendo cada curva a média das três amostras.

A membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1280°C, seguindo-se da de 1250°C, 1200°C e, finalmente a de 1150°C.

Observou-se que os fluxos permeados através das membranas sinterizadas, na mesma temperatura de queima, apresentaram resultados com uma pequena variação entre elas, mostrando assim, certa homogeneidade e membranas livre de defeitos, como por exemplo, formação de trincas.

Inicialmente o fluxo permeado apresentou valores baixos e foi aumentando no decorrer do tempo até atingir um valor máximo. Dentre as membranas sinterizadas a 1150°C, o maior fluxo permeado foi verificado na amostra 02, observando-se um valor de 82,2 kg/h.m². Em seguida o fluxo permeado foi diminuindo ao longo do tempo, se mantendo praticamente constante (neste ponto diz-se que o sistema atingiu o “estado estável”, onde o fluxo de água destilada é tomado como referencia para membrana) após aproximadamente 1 h de funcionamento do sistema, atingindo um valor médio de 67,8 kg/h.m². A Tabela 8 mostra os valores médios dos fluxos permeados nas membranas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C no estado estável.

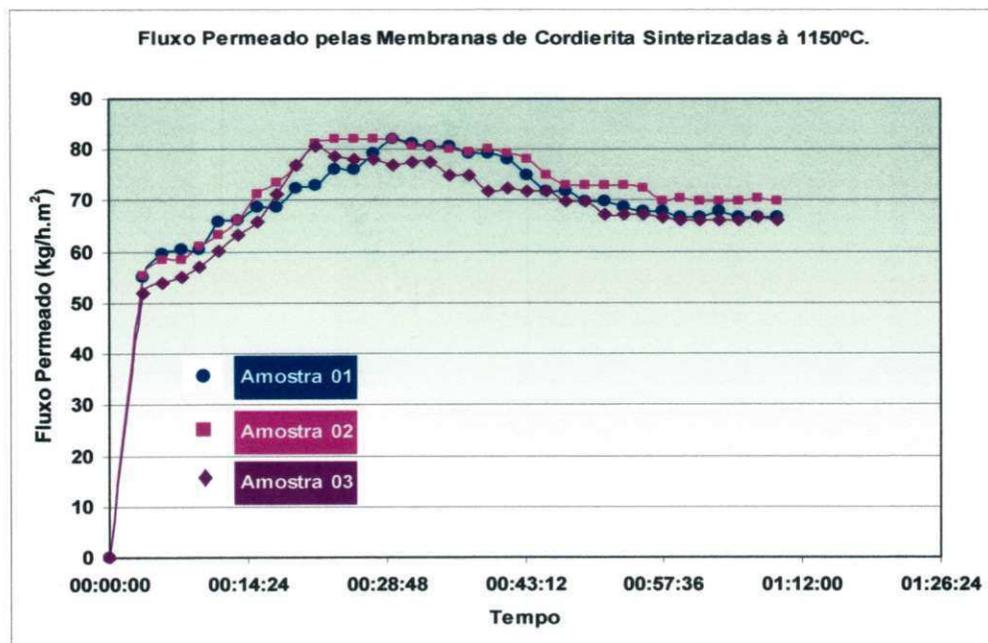


Figura 29 – Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C.

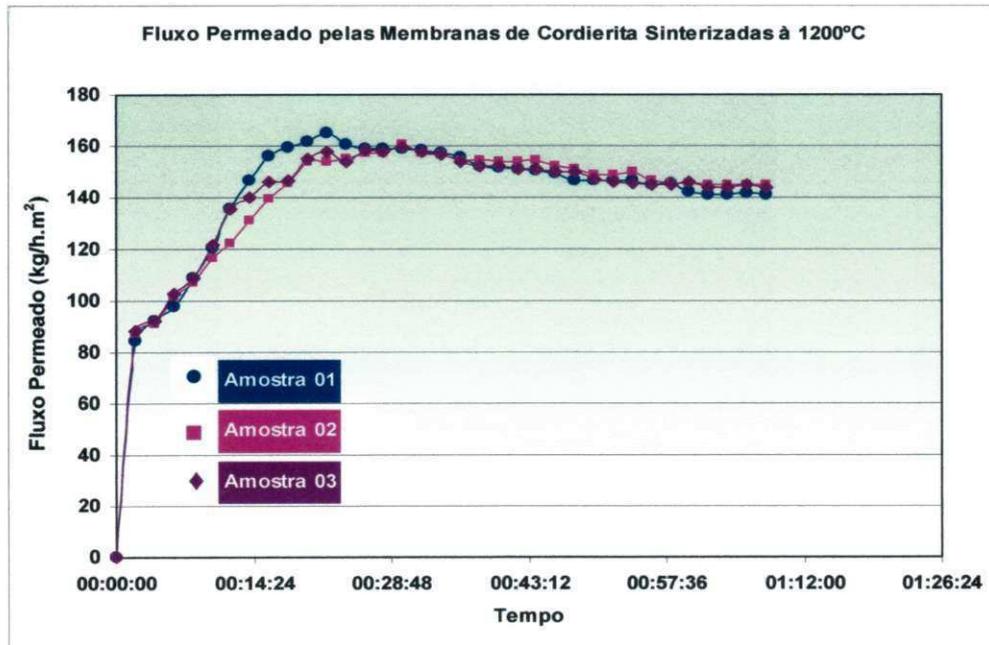


Figura 30 – Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1200°C.

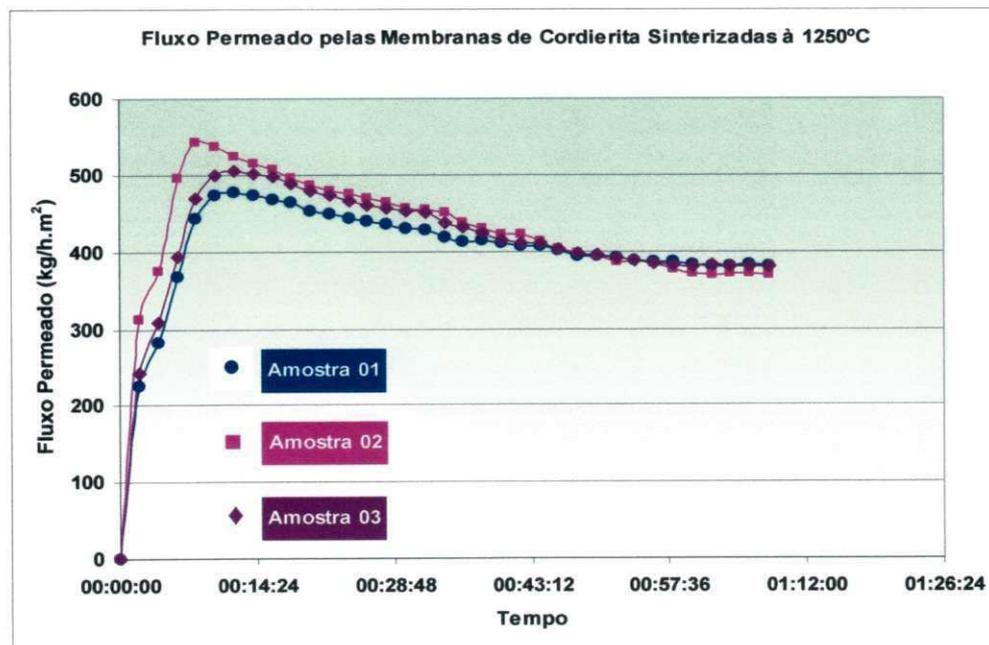


Figura 31 – Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1250°C.

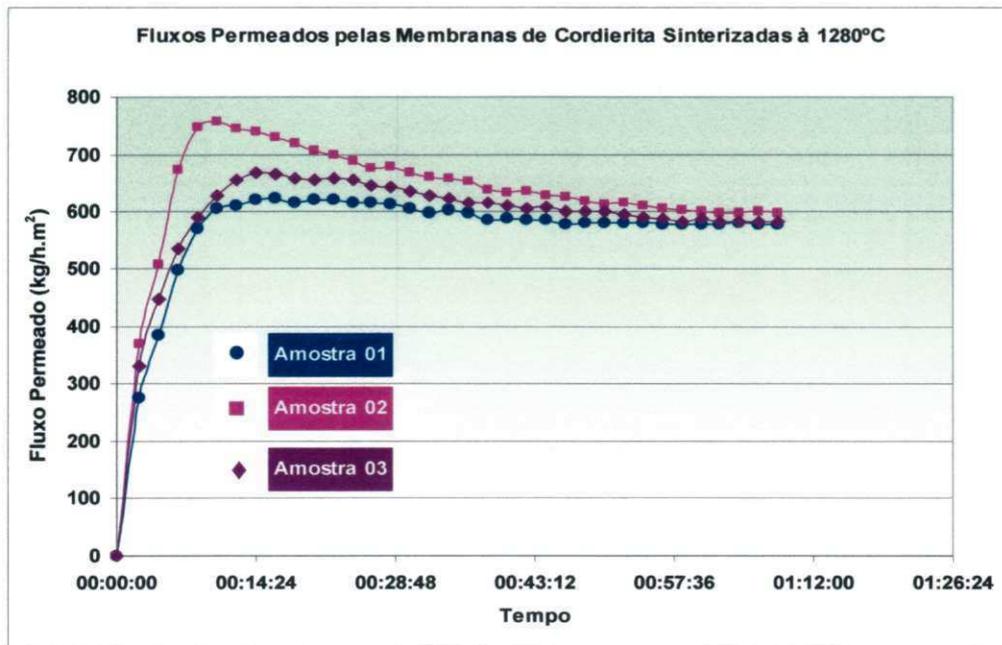


Figura 32 – Gráfico dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizada a 1280°C.

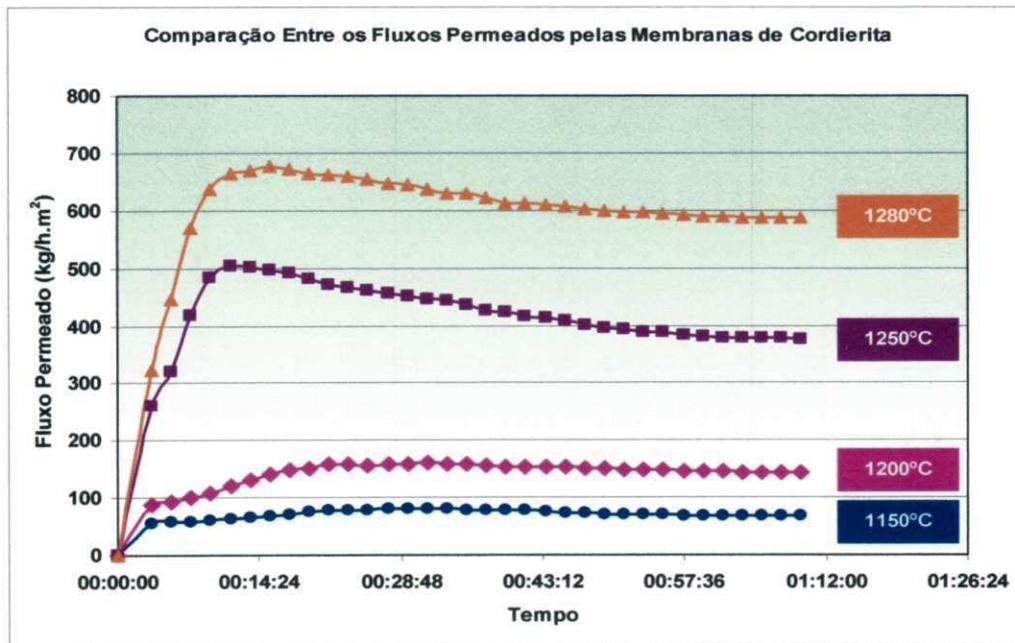


Figura 33 – Gráfico comparativo da média dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

De acordo com o gráfico da Figura 33, verificou-se que o aumento da temperatura de sinterização das membranas provocou um aumento no fluxo permeado. Isto mostra que o fluxo permeado através da membrana é mais sensível a variação dos diâmetros médios dos poros do que da sua porosidade. Esta mesma observação também pode ser verificada no gráfico da Figura 34, onde à medida que o diâmetro médio dos poros aumenta, ocorre o aumento do fluxo permeado.

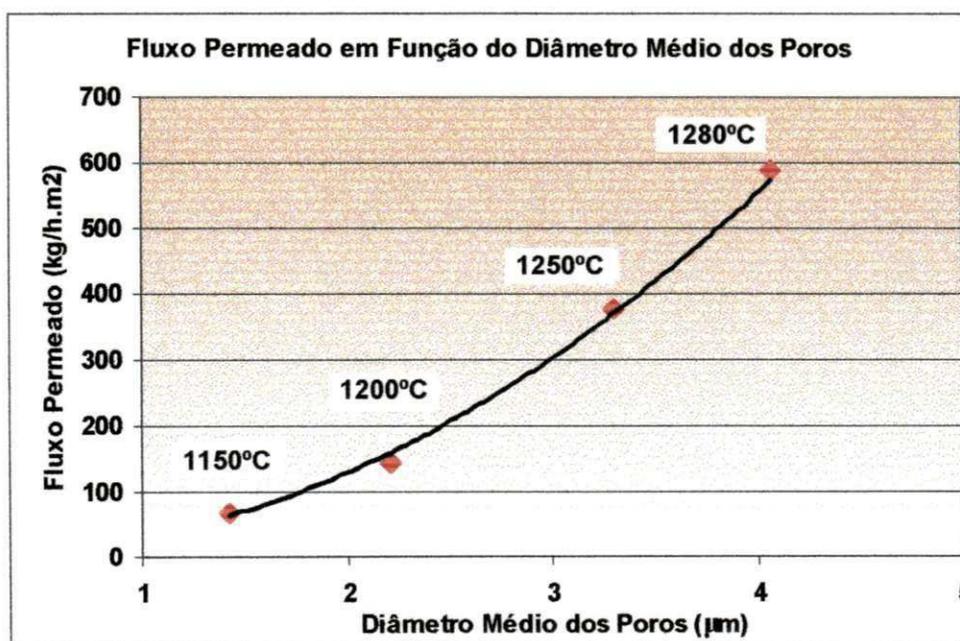


Figura 34 – Gráfico do fluxo permeado em função do diâmetro médio dos poros das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

A Figura 35 mostra a relação entre o fluxo permeado e a porosidade das membranas. Percebe-se que o fluxo sofre uma queda com o aumento da porosidade.

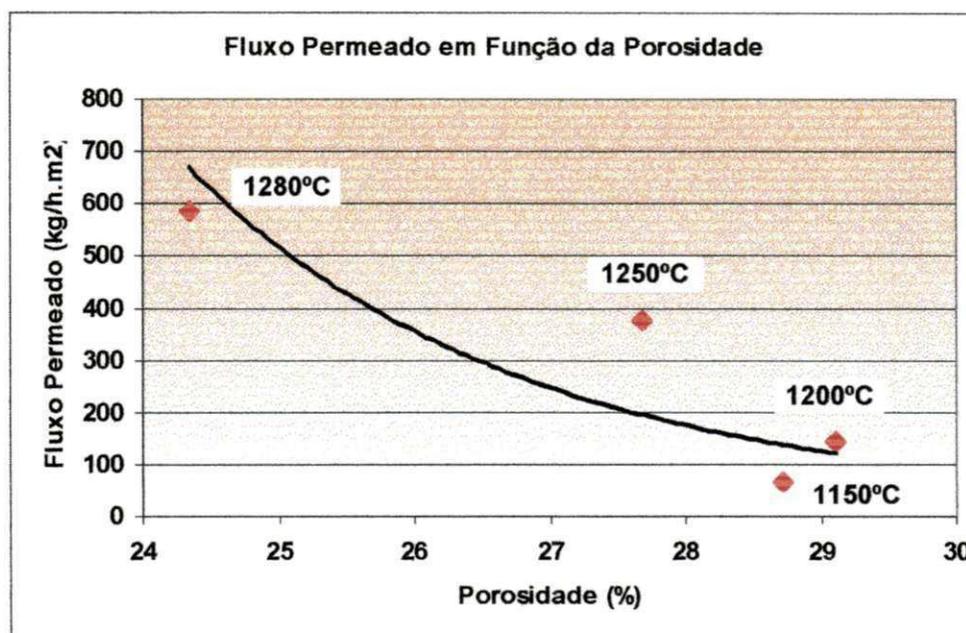


Figura 35 – Gráfico do fluxo permeado em função da porosidade das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

A Tabela 8 mostra os valores médios dos fluxos permeados, além de dados comparativos em relação à membrana de maior fluxo. Estes valores mostram que a membrana de 1150°C apresenta apenas 11,5% do fluxo da membrana de 1280°C, a membrana de 1200°C apresenta 24,4% e a membrana de 1250°C apresenta 64,3% do fluxo da membrana de 1280°C.

Tabela 8 – Valores médios dos fluxos permeados, no estado estacionário, pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1280°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	Fluxo Permeado em Relação a 1280 (%)
1150	67,8	11,5
1200	143,4	24,4
1250	377,7	64,3
1280	587,3	100,0

5.5. Aplicação das Membranas de Cordierita no Tratamento da Água do Rio Sucuriçu

5.5.1. Análises da Água do Rio Sucuriçu

Análise Granulométrica

A Figura 36 apresenta a distribuição granulométrica por tamanho de partículas dos sólidos em suspensão na água do rio Sucuriçu. Verifica-se um maior percentual de partículas com dimensões variando entre 8 e 30 μm .

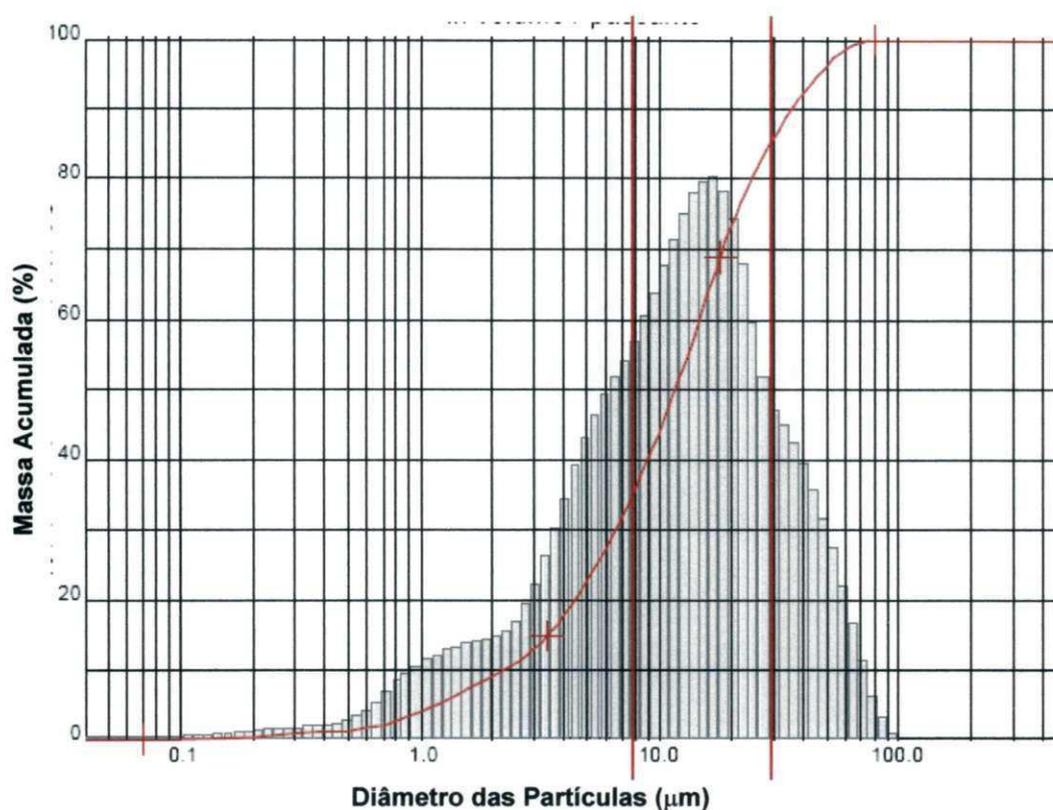


Figura 36 – Distribuição granulométrica das partículas em suspensão na água do rio Sucuriçu.

Análise Físico-Química

O laudo nº 103/2005, em anexo, mostra o resultado da análise físico-química da água do rio Sucuriju. Observa-se que a turbidez da água está com 311 UTN, valor muito acima do máximo permissível (5 UTN). O teor de sílica encontrado foi de 4,4mg/L, também considerado elevado e, portanto, acima do máximo permissível. Outro dado a ser considerado é o total de sólidos dissolvidos encontrados na referida água, que é de 13888 mg/L, valor bem acima do normal (1000 mg/L). 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. Medida de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Rio Sucuriju

Os resultados dos fluxos de água do rio Sucuriju permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C estão mostrados nos gráficos das Figuras 37, 38, 39 e 40, respectivamente. Na Figura 41 mostra-se o gráfico comparativo dos fluxos permeados pelas membranas sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C.

A membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1280°C, em seguida a de 1250°C, 1200°C e, finalmente a de 1150°C. Observa-se que o comportamento do fluxo das membranas utilizando a água do rio Sucuriju é diferente do fluxo permeado com água destilada, isto porque, as partículas que estão em suspensão na água do rio provocam entupimento em parte dos poros das membranas, diminuindo assim, o fluxo. Verifica-se que a membrana mais atingida por este processo de entupimento foi a sinterizada a 1280°C.

Inicialmente o fluxo permeado apresentou valores altos e foi diminuindo no decorrer do tempo até atingir um valor praticamente constante após aproximadamente 110 minutos de funcionamento do sistema. A Tabela 9 mostra os valores médios dos fluxos permeados nas membranas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C após a estabilidade e a relação com a membrana de maior fluxo.

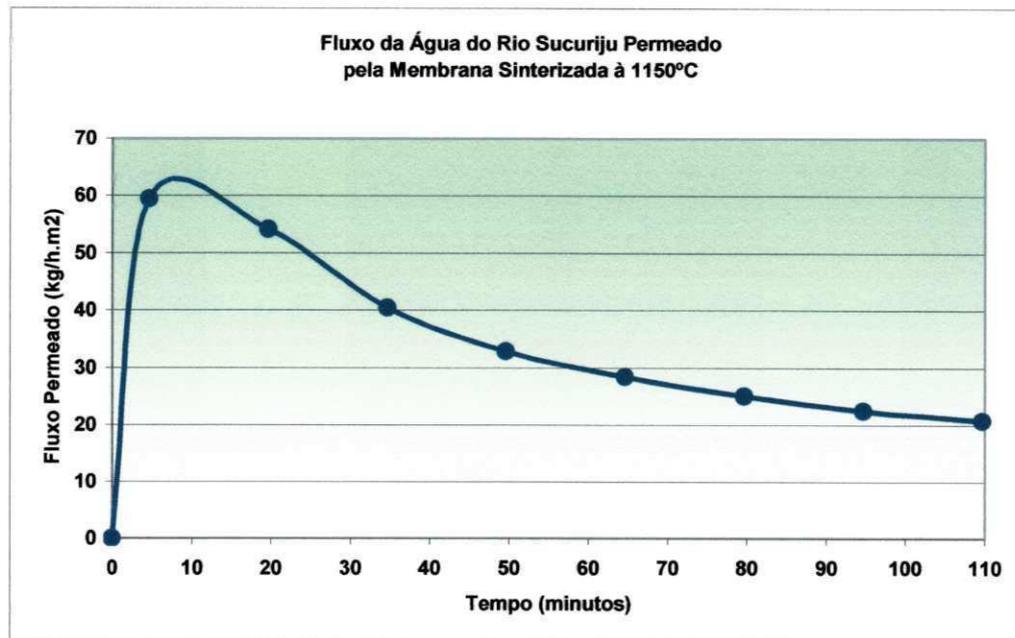


Figura 37 – Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriyu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1150°C.

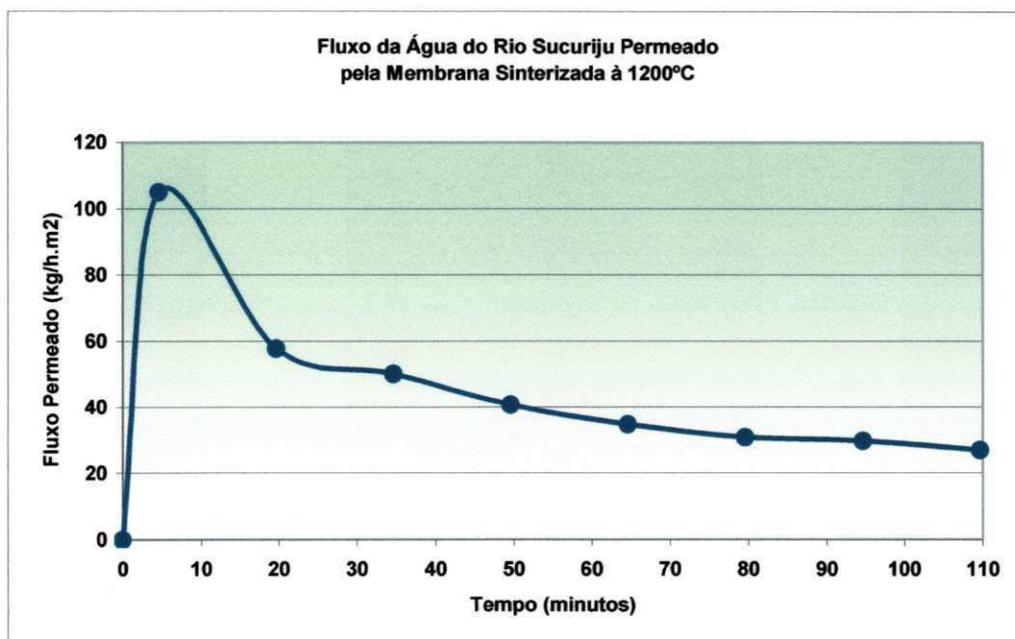


Figura 38 – Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriyu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1200°C.

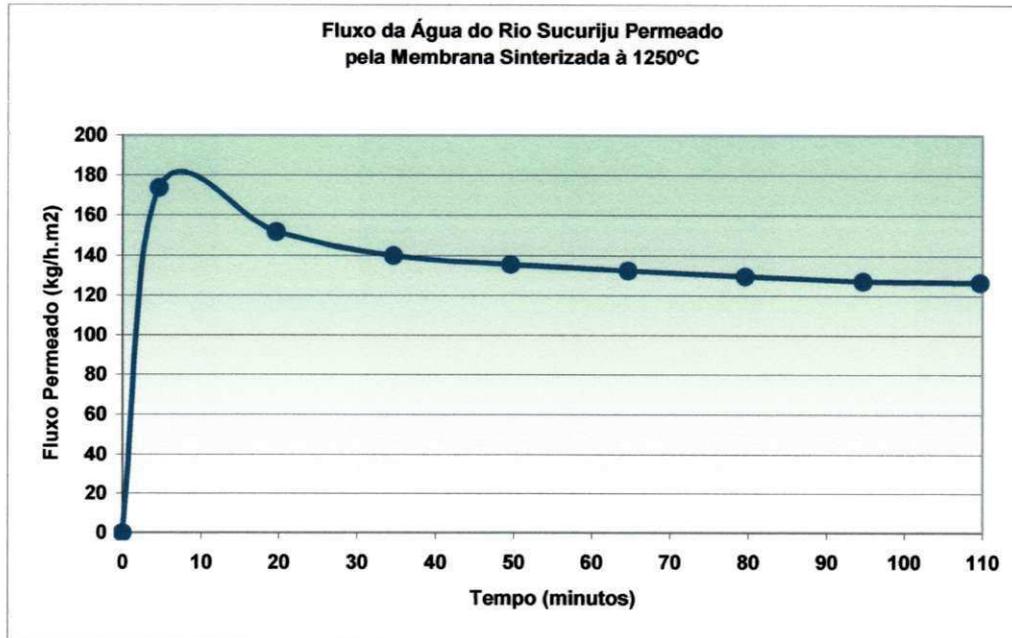


Figura 39 – Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriyu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1250°C.

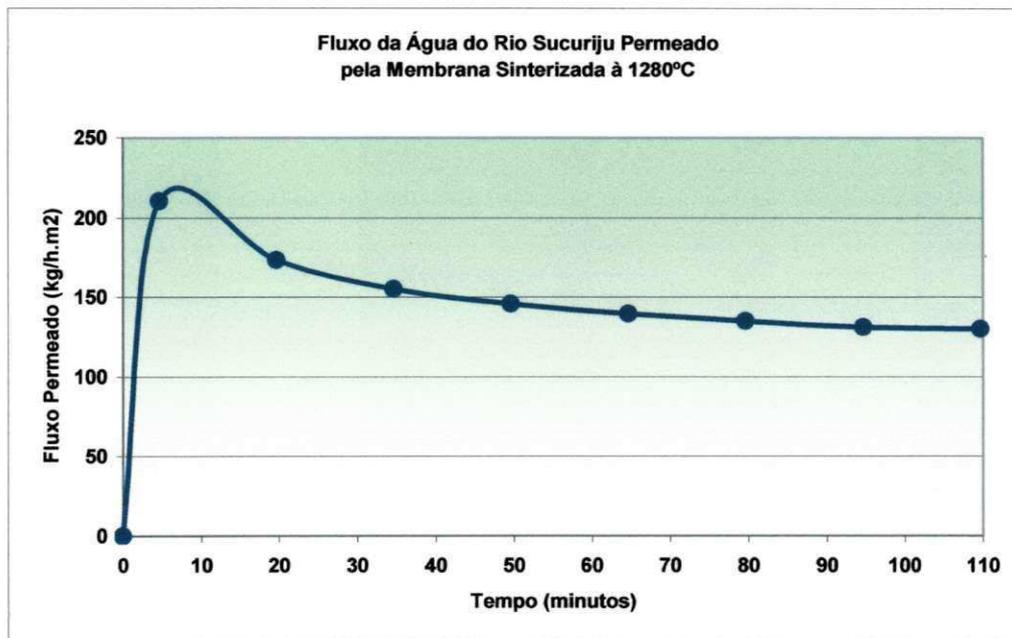


Figura 40 – Gráfico do fluxo da água do rio Sucuriyu permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1280°C.

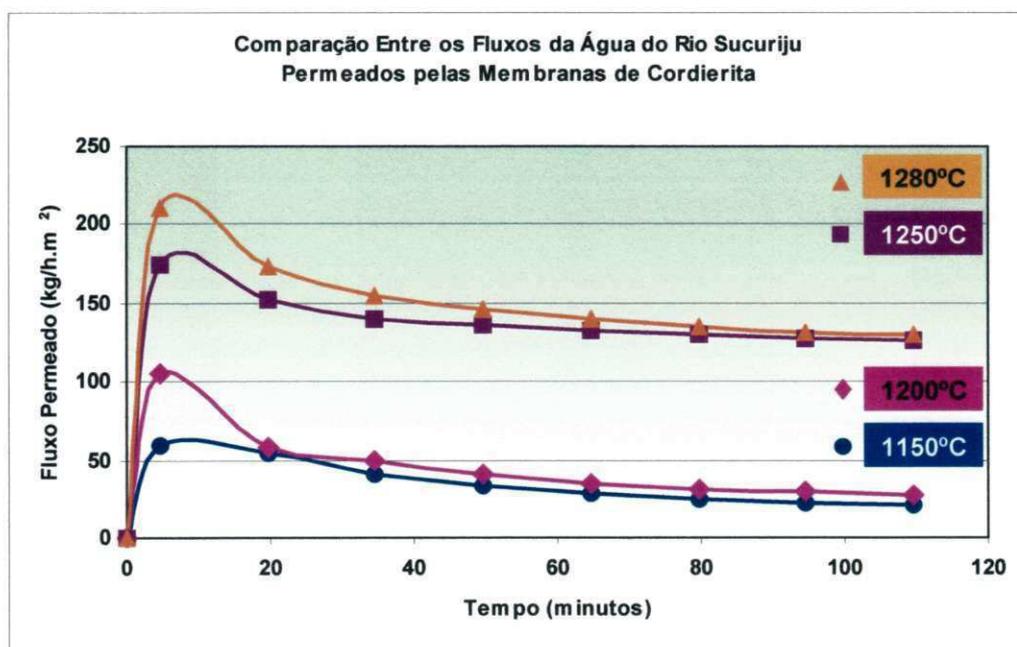


Figura 41 – Gráfico comparativo dos fluxos da água do rio Sucuriçu permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Tabela 9 – Valores médios dos fluxos da água do rio Sucuriçu permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1280°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	Fluxo Permeado em Relação a 280 (%)
1150	20,7	15,9
1200	26,9	20,7
1250	126,5	97,4
1280	129,9	100,0

5.5.3. Fluxo Relativo das Membranas de Cordierita (J/J_0)

Os resultados dos fluxos relativos (fluxo da água do rio Sucuriçu em relação à água destilada - J/J_0) permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C estão mostrados nos gráficos das Figuras 42, 43, 44 e 45, respectivamente. A Figura 46 mostra o gráfico comparativo dos fluxos relativos permeados pelas membranas sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C. A membrana que obteve maior fluxo relativo foi a sinterizada a 1250°C, seguindo-se da de 1150°C, 1280°C e, finalmente a de 1200°C. Observa-se que houve mudanças no comportamento do fluxo relativo das membranas em relação aos fluxos permeados com água destilada e com água do rio Sucuriçu, também por causa do entupimento de alguns poros das membranas. O comportamento dos fluxos relativos é análogo aos descritos anteriormente. A Tabela 10 mostra os valores médios dos fluxos relativos permeados nas membranas sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C após a estabilidade, ou seja, após 110 minutos de ensaio, e a relação com a membrana de maior fluxo.

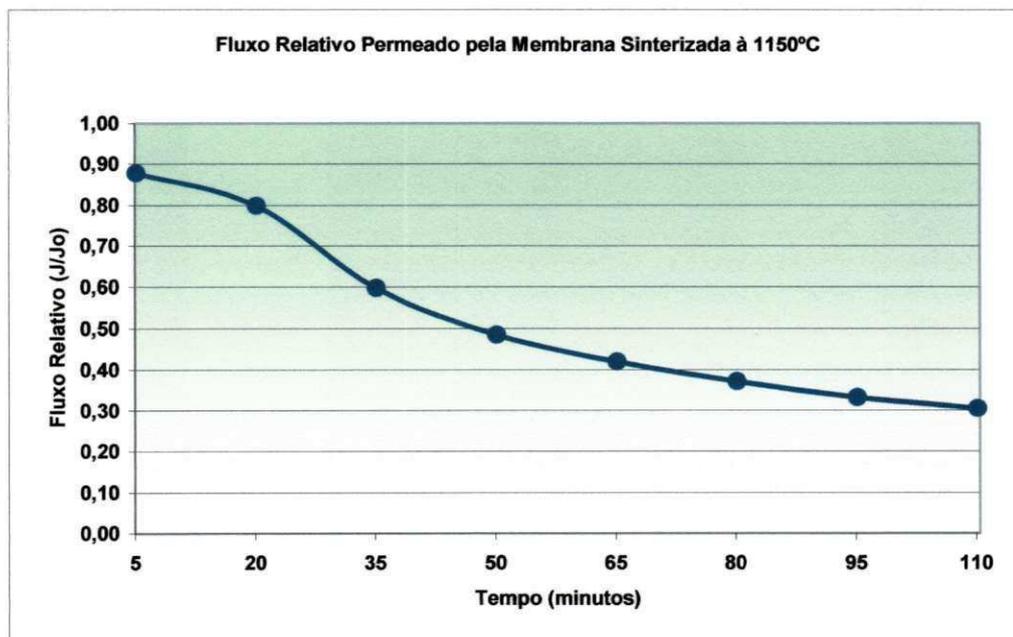


Figura 42 – Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1150°C.

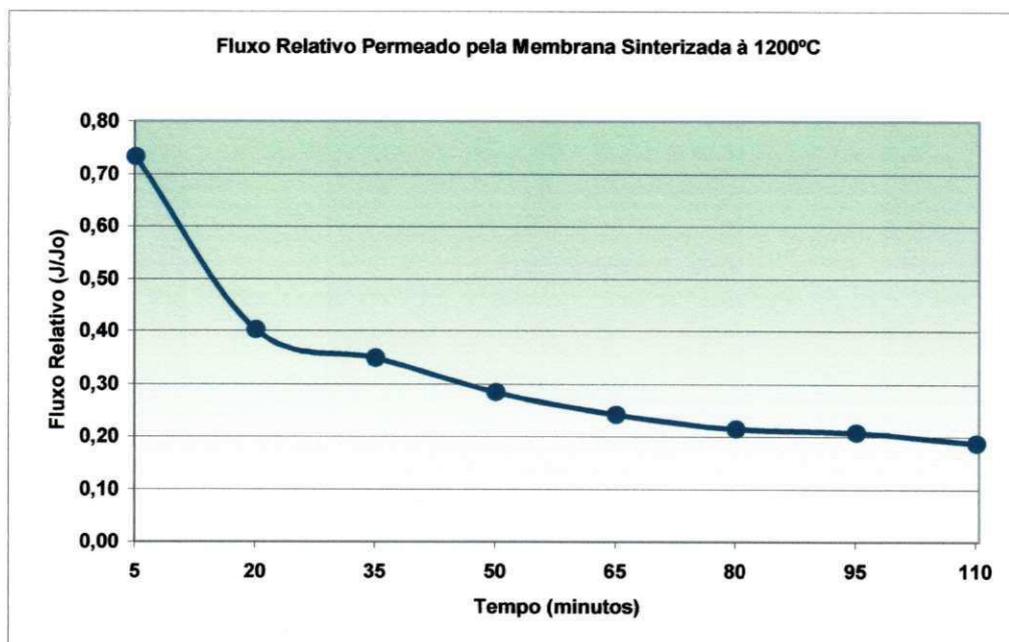


Figura 43 – Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1200°C.

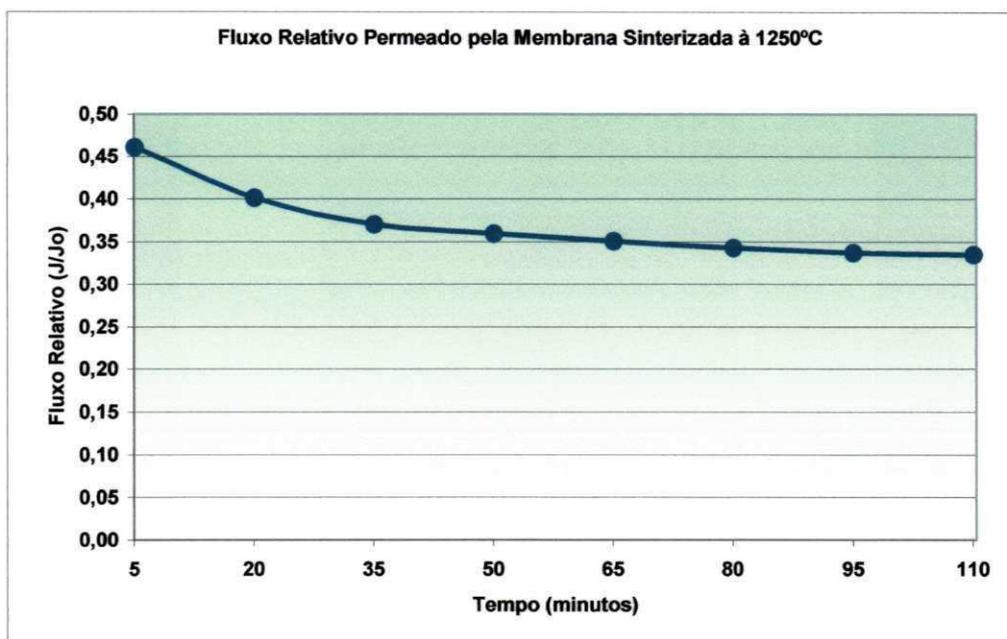


Figura 44 – Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1250°C.

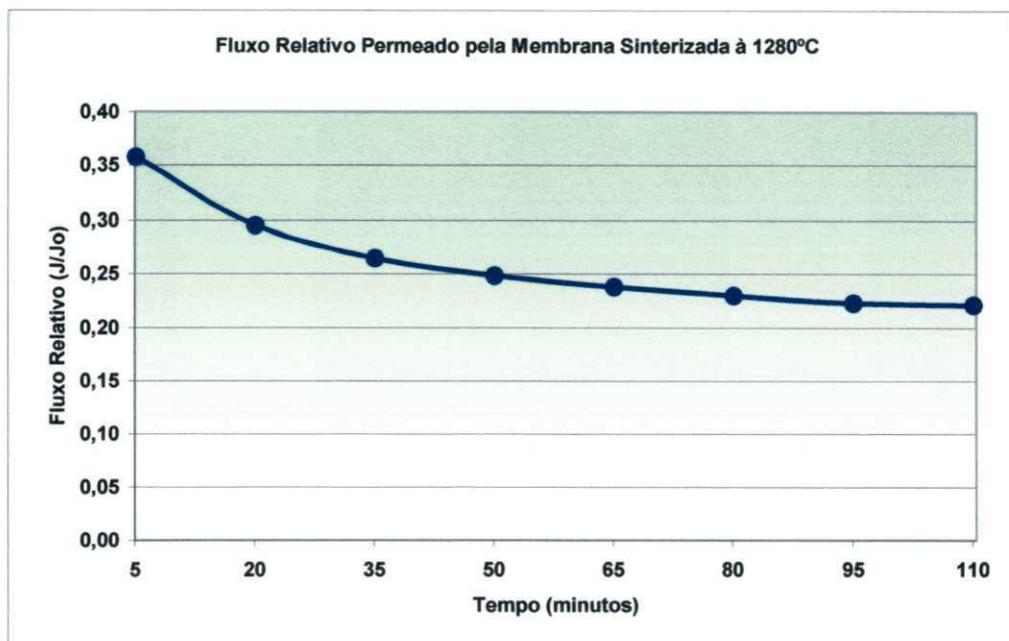


Figura 45 – Gráfico do fluxo relativo permeado pela membrana de cordierita sinterizada a 1280°C.

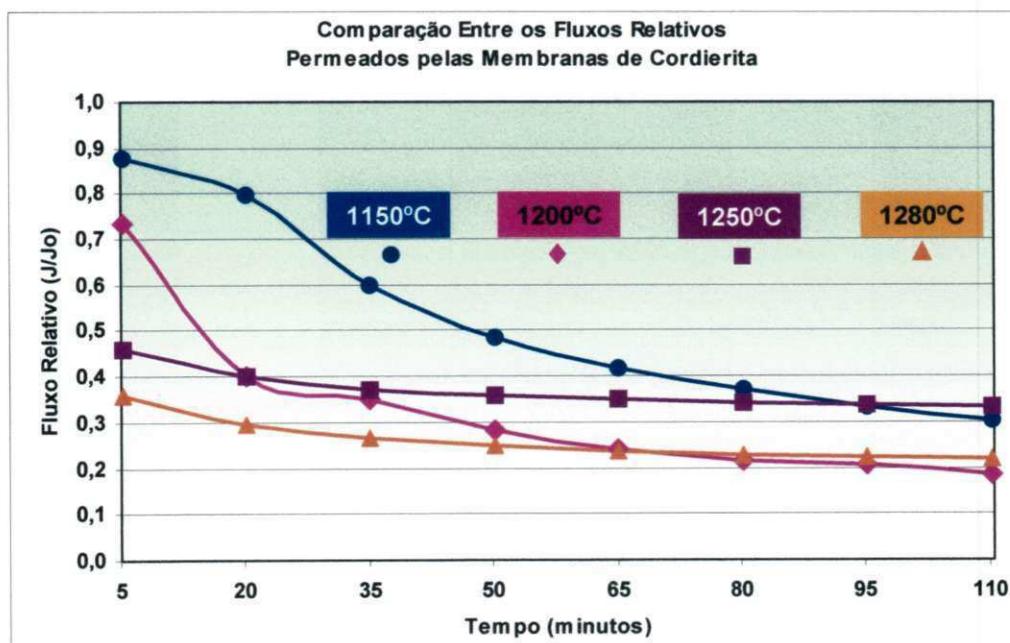


Figura 46 – Gráfico comparativo dos fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Tabela 10 – Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C e relação com a membrana sinterizada a 1250°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Relativo Permeado (J/J ₀)	Fluxo Permeado em Relação a 1250 (%)
1150	0,305	91,0
1200	0,187	55,8
1250	0,335	100,0
1280	0,221	66,0

5.5.4. Ensaio de Turbidez

Foi feito o ensaio de turbidez na água permeada pelas membranas. Os resultados podem ser vistos na Tabela 11. Percebe-se uma diminuição no valor da turbidez de 311 UTN para valores próximos de zero, mostrando assim que grande parte do material sólido que estava em suspensão na água do rio foi retido pelas membranas.

Tabela 11 – Valores médios e finais da turbidez da água do rio Sucuriçu após passagem pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Turbidez Média da Água Permeada pela Membrana (UTN)	Turbidez Final da Água Permeada pela Membrana (UTN)
1150	0,08	0,01
1200	0,10	0,04
1250	0,18	0,00
1280	0,11	0,02

5.5.5. Rendimento das Membranas de Cordierita

O resultado do rendimento das membranas pode ser visto no gráfico da Figura 47. Observa-se que todas as membranas ensaiadas obtiveram resultados entre 99,75

e 99,90% no início do ensaio, chegando a valores próximos dos 100% ao final dos 110 minutos do experimento. Praticamente todo material em suspensão presente na água do rio foi retido pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

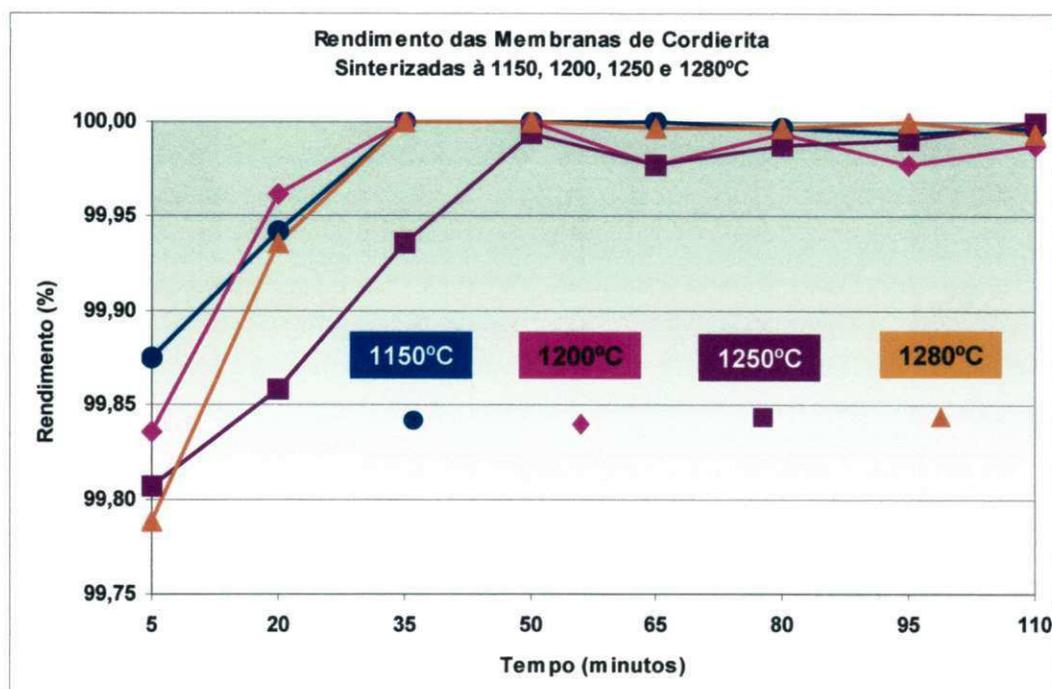


Figura 47 – Gráfico do rendimento das membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Observa-se também que o rendimento inicial é maior na membrana sinterizada à 1150°C, isto porque o diâmetro médio dos poros desta membrana é o menor de todos, retendo assim, a maioria das partículas sólidas presentes na água. À medida que a temperatura de sinterização das membranas aumenta, ocorre também o aumento no diâmetro médio dos poros, havendo, conseqüentemente, uma diminuição no rendimento das membranas, justamente porque os poros maiores retêm menor quantidade de partículas em suspensão.

6. CONCLUSÕES

Considerando os resultados e as discussões obtidas nesta pesquisa, tem-se a destacar as seguintes conclusões:

- a caracterização mineralógica da massa cerâmica antes da sinterização mostrou a presença de montmorilonita, talco, caulinita e quartzo;
- foram preparadas com sucesso, membranas cerâmicas tubulares de cordierita, sinterizadas em diferentes temperaturas;
- em todas as quatro temperaturas de sinterização, houve formação de cordierita e indialita de acordo com o ensaio de difração de raios-X;
- houve uma variação significativa na coloração e um pequeno aumento na retração da membrana com a elevação da temperatura de sinterização;
- as micrografias das amostras de membranas mostraram a presença de poros menores do que 10 μm , porém com observações não conclusivas;
- a elevação da temperatura de sinterização provocou aumento no diâmetro dos poros das membranas de cordierita;
- a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio realizado nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1280°C, mostraram diâmetro médio de poros de 1,43; 2,21; 3,23 e 4,07 μm , respectivamente, caracterizando-as como membranas para microfiltração;
- as membranas sinterizadas a 1250 e 1280°C apresentaram uma distribuição mais estreita de diâmetro médio dos poros do que as membranas sinterizadas à 1150 e à 1200°C;
- o aumento da temperatura de sinterização provocou diminuição na porosidade das membranas;
- quando do aumento da temperatura de sinterização das membranas de cordierita, verificou-se um aumento do fluxo permeado tanto com água destilada, como com a água do rio Sucuriçu;

-
- o maior fluxo, tanto de água destilada, como da água do rio Sucuriçu, foi obtido pela membrana sinterizada a 1280°C, seguindo-se da de 1250°C, 1200°C e, finalmente a de 1150°C;
 - o fluxo permeado pelas membranas de cordierita sofreu mais a influência devido ao aumento no diâmetro médio dos poros do que na redução da porosidade;
 - o fluxo permeado pelas membranas de cordierita utilizando água destilada foi maior que o fluxo permeado utilizando a água do rio Sucuriçu em virtude das partículas em suspensão na água do rio provocarem entupimento em parte dos poros das membranas;
 - as membranas de cordierita, quando aplicadas no tratamento da água do rio Sucuriçu, reduziram significativamente a turbidez da água, com um rendimento próximo aos 100% para todas elas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões obtidas, verifica-se a necessidade de outros estudos que possam ajudar a encontrar novas soluções. Para isso são apontadas as seguintes sugestões:

1. Analisar por meio de microscopia eletrônica de varredura, a secção longitudinal das membranas cerâmicas.
2. Estudar outros modelos de secção transversal para as membranas cerâmicas visando aumentar a área superficial para otimizar a vazão durante o sistema de fluxo tangencial.
3. Estudar outras composições com matérias-primas regionais e de baixo custo.
4. Aplicar as membranas cerâmicas de cordierita na separação de óleo e água e em outros tipos de efluentes.
5. Fazer estudos em escala piloto das membranas cerâmicas de cordierita.
6. Estudar processos de limpeza e vida útil das membranas cerâmicas de cordierita.

8. REFERÊNCIAS

ACIMOVIC, Z.; PAVLOVIC L.; TRUMBULOVIC, L.; ANDRIC, L.; STAMATOVIC, M. Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry, **Materials Letters**, v. 57, 2003, p 2651-2656.

ALVES, F. B.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Caracterização de argilas da fazenda Santa Helena do município de Campos do Goytacazes – RJ. In: **Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Porto Alegre, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Lixiviação de resíduos – **NBR 7170**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos sólidos – **NBR 10004**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de resíduos sólidos – **NBR 70006**. Rio de Janeiro, 1987.

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.

BARUSCHKUN, V. I.; MOTVEYER, G. M.; MCHELDOV, O. P. **Termodinamika Silikatov**, Stroizdat, Moscow, 1973.

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRIGUEZ, M. A., Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. **Bol. Society Ceramic**. v. 5, 2004, p. 821-834.

BHAVE, R. R. **Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications**, Van Nostrand Reinhold, New York-NY, 1991.

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

BONNEAU, D.; BRINKMAN, G. E.; GUIBAUD, J. Nouveaux et développements dans la gamme Membralox. In: **Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic membranes**. Montpellier, France, July 1991, p. 313-318.

BRANDT, D. C.; LEITNER, G. F.; LEITNER, W. E. **Reverse Osmosis States of the Art**. In: Zahid Amjad (ed), **Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications**, Van Nostrand, New York-NY, 1993.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology**. Elsevier Science and Technology Series 4, Elsevier. Amsterdam, 1996.

CHEN, Y. D.; YANG, R. T., Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, 1994.

CORBITT, N., **Inorganic Membranes: Markets, Technologies, Players**. **Business Communications Company, Inc**, 1997.

COT, L. **Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle Classe de Matériaux Céramique**, *J. Chim Phys*, v. 88, 1991, p. 2083 – 2095.

CRULL, A. Prospects for the inorganic membrane business. In: **Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic membranes**. Montpellier, France, July 1991, p. 279-288.

DECLoux, M.; MESSAOUD, E. B.; LAMELOISE, M. L. Etude du couplage microfiltration tangentielle/échange d'ions en raffinerie de sucre de canne. **Ind. Alim. Agricol.**, 1992.

FRANÇA, K. B. **Projeto: Programa Água Doce**. Universidade Federal de Campina Grande, Ministério do Meio Ambiente e Secretaria de Recursos Hídricos, 2004.

FRANÇA, R. V. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de águas contaminadas por óleo e resíduos sólidos**. Campina Grande: UFCG / Departamento de Engenharia de Materiais, 2004. Trabalho de Conclusão de Curso.

GALERIA DE INVENTORES BRASILEIROS. **Vidro inteligente**. Disponível em: <<http://www.inventabrasilnet.t5.com.br/solgel.htm>>. Acesso em: 27 junho 2005.

GILLOT, J. **The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective**. In: R. R. Bhave (ed.) *Inorganic membranes*, Van Nostrand, New York-NY, Chap. 1, 1991.

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Editora Universitária, UFRN, Natal-RN, 1993.

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

HOAR, T. P.; MOTT, N. F. Mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. **Journal of Physical Chemical Solids**, v. 9, 1959.

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

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

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Membranas de ligas metálicas geram hidrogênio puro**. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias>>. Acesso em: 21 junho 2005.

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, 1991, p. 175-180.

KLEIN, L. C.; GALLAGHER, D. Pore structures of sol-gel silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 39, 1988, p. 213-220.

KORESH, J. E.; SOFFER, A., Study of molecular sieve carbons. Part I. Pore Structure, gradual pore opening and mechanism of molecular sieving. **Journal of Chemical Society Faraday Trans. I**, v. 76, 1980.

LARBOT, A.; JULBE, A.; RANDON, J.; GUIZARD, C.; COT, L. Preparation and Characterization of Inorganic Membranes. In: **First International Conference on Inorganic Membrane**, Montpellier, France, 1989.

LI, Y.; ZHAN, X.; WANG, J. Preparation for ZSM-5 membranes by a two-stage varying-temperature synthesis, **Sep. Purification Technology**, v. 25, 2001.

LINKOV, V. M.; SANDERSON, R. D.; JACOBS, E. P.; LAPIDUS, A. L.; KRYLOVA, A. J. Hollow fibre carbon membranes in Fischer-Tropsch synthesis. In: **Paper presented at the 1st International Workshop on Catalytic Membranes**, Lyon – Villerbanne, França, September 1994.

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, 2002, p. 375-387.

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: **Proceedings of the 1st International Conference on Inorganic membranes**, Montpellier, France, July 1989, p. 271-281.

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

MUKASYAN, A. S.; COSTELLO, C.; SHERLOCK, K. P.; LAFARGA, D.; VARMA, A. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties. **Sep. Purification Technology**, v. 25, 2001.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991.

NETZSCH FILTRATIONSTECHNIK GMBH. Waste water avoidance in the ceramic industry by means of microfiltration. **Interceram**, v. 42, 1993.

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

PARLOVIC, T.; IGNATIEV, A. **Optical and microstructural properties of anodically oxidised aluminium**, *Thin Solid Films*, v. 138, 1986.

PATERSON, R. **Present Applications and Future Prospects for Ceramic Membrane Technology**, Colloid and Membrane Research Group, Department of Chemistry University of Glasgow G12 8QQ, Scotland, U. K., 1995.

PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL. **Membranas e suas aplicações**. Disponível em: <<http://www.celulaacombustivel.com.br/noticias/membranas.htm>>. Acesso em: 21 junho 2005.

QUEMENEUR, F.; JAOUEN, P. Potentialities of inorganic membranes in fish processing industries – economic aspects. In: **Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes**, Montpellier, France, July 1991, p. 585-588.

RANDON, J.; MARDILOVICH, P. P.; GOVYADINOV, A. N.; PATERSON, R. Modelling the pore structure of anodic alumina membranes. In: **Proceedings of 3rd International Conference on Inorganic Membranes**, Worcester-MA, USA, 1994.

SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; STRECKER, K.; ELIAS, C. N.; SUDO, D. M. B. Influencia da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis ZrO₂ e Al₂O₃. In: **Anais do 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Pedro-SP, 06 a 09 de junho de 2005.

SANTOS, E. P.; SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da Cinética de Formação de Membranas Suportadas de SnO₂. In: **Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECIMAT)**, Águas de Lindóia-SP, dezembro de 1996.

SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Efeito da Concentração da Suspensão Coloidal na Formação de Membranas Suportadas de SnO₂. In: **Anais do 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Águas de Lindóia-SP, junho de 1995.

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

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

SOUSA, S. E. H. **Monitoramento e desempenho do sistema de dessalinização via osmose inversa da Cia. de Tecidos Norte de Minas – COTEMINAS – CG**. Campina Grande: UFPB/Departamento de Engenharia Química, 2001. Trabalho de Conclusão de Curso.

SOUZA, M. F.; SOARES, R. M., Ultrafiltro de alumina, **Revista Cerâmica**, v. 45, n.292-293, São Paulo-SP, março/junho 1999.

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

SUREL, O.; FAMELART, M. H. Microfiltration of sodium caseinate on ceramic membranes. In: **Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes**, Montpellier, France, july 1991, p. 509-512.

UHLHORN, R. J. R.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J. Gas transport and separation with ceramic membranes, Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 66, 1992, p. 271-287.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **Cordierita**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/bdcordierita.html>>. Acesso em: 10 março 2005.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. *Cerâmica*, v. 46, nº 297, 2000, p. 15-18

WOUTERS, J. W. Goedkope olie/waterscheiding met keramische membranen, *Polytechn. Tijdschr*, 1994.

YOLAN, M.; LORENS, J.; GUTIEREZ, L. M.; GONZOLEZ, G.; MANS, C. J. *Non-Eryst Solids*, v. 518, 1992, p. 147 e 148.

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 Purification Technology*, article in press, 2004.

ANEXOS

Tabela 01 – Fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C.

Horário		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água Permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 1	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 2	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 3
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado						
14:10:40	14:10:40	0,016667	00:00:00	106,08	0,00	0,00000	0,000	0,000	0,000
14:13:38	14:14:38	0,016667	00:03:28	107,15	1,07	0,00107	54,964	55,477	51,881
14:15:38	14:16:38	0,016667	00:05:28	107,24	1,16	0,00116	59,587	58,559	53,936
14:17:38	14:18:38	0,016667	00:07:28	107,26	1,18	0,00118	60,614	58,559	54,964
14:19:38	14:20:38	0,016667	00:09:28	107,26	1,18	0,00118	60,614	61,128	57,018
14:21:38	14:22:38	0,016667	00:11:28	107,36	1,28	0,00128	65,751	63,182	60,100
14:23:38	14:24:38	0,016667	00:13:28	107,37	1,29	0,00129	66,264	66,264	63,182
14:25:38	14:26:38	0,016667	00:15:28	107,42	1,34	0,00134	68,833	71,401	65,751
14:27:38	14:28:38	0,016667	00:17:28	107,42	1,34	0,00134	68,833	73,456	71,401
14:29:38	14:30:38	0,016667	00:19:28	107,49	1,41	0,00141	72,429	76,538	77,052
14:31:38	14:32:38	0,016667	00:21:28	107,50	1,42	0,00142	72,942	81,161	80,647
14:33:38	14:34:38	0,016667	00:23:28	107,56	1,48	0,00148	76,024	82,188	78,593
14:35:38	14:36:38	0,016667	00:25:28	107,56	1,48	0,00148	76,024	82,188	78,079
14:37:38	14:38:38	0,016667	00:27:28	107,62	1,54	0,00154	79,106	82,188	78,079
14:39:38	14:40:38	0,016667	00:29:28	107,68	1,60	0,00160	82,188	82,188	77,052
14:41:38	14:42:38	0,016667	00:31:28	107,66	1,58	0,00158	81,161	80,647	77,565
14:43:38	14:44:38	0,016667	00:33:28	107,65	1,57	0,00157	80,647	80,647	77,565
14:45:38	14:46:38	0,016667	00:35:28	107,65	1,57	0,00157	80,647	80,134	74,997
14:47:38	14:48:38	0,016667	00:37:28	107,62	1,54	0,00154	79,106	79,620	74,997
14:49:38	14:50:38	0,016667	00:39:28	107,62	1,54	0,00154	79,106	80,134	71,915
14:51:38	14:52:38	0,016667	00:41:28	107,60	1,52	0,00152	78,079	79,106	72,429
14:53:38	14:54:38	0,016667	00:43:28	107,54	1,46	0,00146	74,997	78,079	71,915
14:55:38	14:56:38	0,016667	00:45:28	107,48	1,40	0,00140	71,915	74,997	71,915
14:57:38	14:58:38	0,016667	00:47:28	107,48	1,40	0,00140	71,915	72,942	69,860
14:59:38	15:00:38	0,016667	00:49:28	107,44	1,36	0,00136	69,860	72,942	69,860
15:01:38	15:02:38	0,016667	00:51:28	107,44	1,36	0,00136	69,860	72,942	67,292
15:03:38	15:04:38	0,016667	00:53:28	107,42	1,34	0,00134	68,833	72,942	67,292
15:05:38	15:06:38	0,016667	00:55:28	107,40	1,32	0,00132	67,805	72,429	67,292
15:07:38	15:08:38	0,016667	00:57:28	107,40	1,32	0,00132	67,805	69,860	66,778
15:09:38	15:10:38	0,016667	00:59:28	107,38	1,30	0,00130	66,778	70,374	66,264
15:11:38	15:12:38	0,016667	01:01:28	107,38	1,30	0,00130	66,778	69,860	66,264
15:13:38	15:14:38	0,016667	01:03:28	107,40	1,32	0,00132	67,805	69,860	66,264
15:15:38	15:16:38	0,016667	01:05:28	107,38	1,30	0,00130	66,778	69,860	66,264
15:17:38	15:18:38	0,016667	01:07:28	107,38	1,30	0,00130	66,778	70,374	66,778
15:19:38	15:20:38	0,016667	01:09:28	107,38	1,30	0,00130	66,778	69,860	66,264

Tabela 02 – Fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1200°C.

Horário		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água Permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 1	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 2	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 3
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado						
08:26:20	08:26:20	0,016667	00:00:00	106,08	0,00	0,00000	0,000	0,000	0,000
08:27:52	08:28:52	0,016667	00:02:02	107,72	1,64	0,00164	84,243	87,325	88,353
08:29:52	08:30:52	0,016667	00:04:02	107,87	1,79	0,00179	91,948	90,921	91,948
08:31:52	08:32:52	0,016667	00:06:02	107,98	1,90	0,00190	97,599	101,708	102,736
08:33:52	08:34:52	0,016667	00:08:02	108,20	2,12	0,00212	108,900	107,359	108,900
08:35:52	08:36:52	0,016667	00:10:02	108,43	2,35	0,00235	120,714	116,605	121,742
08:37:52	08:38:52	0,016667	00:12:02	108,72	2,64	0,00264	135,611	122,255	135,611
08:39:52	08:40:52	0,016667	00:14:02	108,94	2,86	0,00286	146,912	130,988	140,234
08:41:52	08:42:52	0,016667	00:16:02	109,12	3,04	0,00304	156,158	139,720	145,885
08:43:52	08:44:52	0,016667	00:18:02	109,18	3,10	0,00310	159,240	145,371	146,912
08:45:52	08:46:52	0,016667	00:20:02	109,23	3,15	0,00315	161,809	154,103	155,131
08:47:52	08:48:52	0,016667	00:22:02	109,29	3,21	0,00321	164,891	154,103	157,699
08:49:52	08:50:52	0,016667	00:24:02	109,21	3,13	0,00313	160,781	155,131	154,103
08:51:52	08:52:52	0,016667	00:26:02	109,17	3,09	0,00309	158,727	157,185	158,213
08:53:52	08:54:52	0,016667	00:28:02	109,17	3,09	0,00309	158,727	157,185	157,699
08:55:52	08:56:52	0,016667	00:30:02	109,17	3,09	0,00309	158,727	160,781	159,240
08:57:52	08:58:52	0,016667	00:32:02	109,16	3,08	0,00308	158,213	157,185	157,699
08:59:52	09:00:52	0,016667	00:34:02	109,14	3,06	0,00306	157,185	156,672	156,672
09:01:52	09:02:52	0,016667	00:36:02	109,11	3,03	0,00303	155,644	154,617	154,103
09:03:52	09:04:52	0,016667	00:38:02	109,04	2,96	0,00296	152,049	154,617	152,049
09:05:52	09:06:52	0,016667	00:40:02	109,03	2,95	0,00295	151,535	154,103	152,049
09:07:52	09:08:52	0,016667	00:42:02	109,02	2,94	0,00294	151,021	154,103	151,021
09:09:52	09:10:52	0,016667	00:44:02	109,01	2,93	0,00293	150,508	154,617	151,021
09:11:52	09:12:52	0,016667	00:46:02	108,99	2,91	0,00291	149,480	152,049	149,994
09:13:52	09:14:52	0,016667	00:48:02	108,94	2,86	0,00286	146,912	151,021	149,994
09:15:52	09:16:52	0,016667	00:50:02	108,94	2,86	0,00286	146,912	148,967	147,426
09:17:52	09:18:52	0,016667	00:52:02	108,93	2,85	0,00285	146,398	148,967	145,885
09:19:52	09:20:52	0,016667	00:54:02	108,93	2,85	0,00285	146,398	149,994	145,371
09:21:52	09:22:52	0,016667	00:56:02	108,90	2,82	0,00282	144,857	146,398	144,857
09:23:52	09:24:52	0,016667	00:58:02	108,91	2,83	0,00283	145,371	145,371	144,857
09:25:52	09:26:52	0,016667	01:00:02	108,85	2,77	0,00277	142,289	145,371	145,885
09:27:52	09:28:52	0,016667	01:02:02	108,83	2,75	0,00275	141,261	144,857	143,830
09:29:52	09:30:52	0,016667	01:04:02	108,83	2,75	0,00275	141,261	144,857	143,830
09:31:52	09:32:52	0,016667	01:06:02	108,84	2,76	0,00276	141,775	144,857	144,857
09:33:52	09:34:52	0,016667	01:08:02	108,83	2,75	0,00275	141,261	144,857	143,830

Tabela 03 – Fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1250°C.

Horário		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água Permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 1	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 2	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 3
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado						
16:10:10	16:10:10	0,016667	00:00:00	106,08	0,00	0,00000	0,000	0,000	0,000
16:11:43	16:12:43	0,016667	00:02:03	110,48	4,40	0,00440	226,018	312,316	242,456
16:13:43	16:14:43	0,016667	00:04:03	111,58	5,50	0,00550	282,523	374,985	308,207
16:15:43	16:16:43	0,016667	00:06:03	113,22	7,14	0,00714	366,766	496,727	393,991
16:17:43	16:18:43	0,016667	00:08:03	114,70	8,62	0,00862	442,790	542,958	468,474
16:19:43	16:20:43	0,016667	00:10:03	115,31	9,23	0,00923	474,125	537,821	500,322
16:21:43	16:22:43	0,016667	00:12:03	115,37	9,29	0,00929	477,207	523,952	504,432
16:23:43	16:24:43	0,016667	00:14:03	115,30	9,22	0,00922	473,611	514,705	501,350
16:25:43	16:26:43	0,016667	00:16:03	115,19	9,11	0,00911	467,961	507,514	497,240
16:27:43	16:28:43	0,016667	00:18:03	115,09	9,01	0,00901	462,824	496,727	487,994
16:29:43	16:30:43	0,016667	00:20:03	114,90	8,82	0,00882	453,064	485,939	478,748
16:31:43	16:32:43	0,016667	00:22:03	114,82	8,74	0,00874	448,955	478,748	473,097
16:33:43	16:34:43	0,016667	00:24:03	114,69	8,61	0,00861	442,277	475,666	466,420
16:35:43	16:36:43	0,016667	00:26:03	114,64	8,56	0,00856	439,708	468,474	459,228
16:37:43	16:38:43	0,016667	00:28:03	114,57	8,49	0,00849	436,113	463,851	456,660
16:39:43	16:40:43	0,016667	00:30:03	114,45	8,37	0,00837	429,948	456,660	453,064
16:41:43	16:42:43	0,016667	00:32:03	114,40	8,32	0,00832	427,380	454,091	449,982
16:43:43	16:44:43	0,016667	00:34:03	114,24	8,16	0,00816	419,161	451,009	437,654
16:45:43	16:46:43	0,016667	00:36:03	114,10	8,02	0,00802	411,970	436,626	431,490
16:47:43	16:48:43	0,016667	00:38:03	114,14	8,06	0,00806	414,024	429,948	424,298
16:49:43	16:50:43	0,016667	00:40:03	114,08	8,00	0,00800	410,942	421,730	415,052
16:51:43	16:52:43	0,016667	00:42:03	114,02	7,94	0,00794	407,860	422,243	410,942
16:53:43	16:54:43	0,016667	00:44:03	114,00	7,92	0,00792	406,833	412,483	409,915
16:55:43	16:56:43	0,016667	00:46:03	113,88	7,80	0,00780	400,669	403,751	402,210
16:57:43	16:58:43	0,016667	00:48:03	113,73	7,65	0,00765	392,964	396,559	396,559
16:59:43	17:00:43	0,016667	00:50:03	113,76	7,68	0,00768	394,505	393,991	395,532
17:01:43	17:02:43	0,016667	00:52:03	113,70	7,62	0,00762	391,423	386,800	391,423
17:03:43	17:04:43	0,016667	00:54:03	113,64	7,56	0,00756	388,341	387,827	388,341
17:05:43	17:06:43	0,016667	00:56:03	113,58	7,50	0,00750	385,259	383,717	384,231
17:07:43	17:08:43	0,016667	00:58:03	113,59	7,51	0,00751	385,772	376,012	382,176
17:09:43	17:10:43	0,016667	01:00:03	113,53	7,45	0,00745	382,690	371,903	381,149
17:11:43	17:12:43	0,016667	01:02:03	113,50	7,42	0,00742	381,149	369,848	382,690
17:13:43	17:14:43	0,016667	01:04:03	113,50	7,42	0,00742	381,149	370,876	381,149
17:15:43	17:16:43	0,016667	01:06:03	113,52	7,44	0,00744	382,176	371,903	380,122
17:17:43	17:18:43	0,016667	01:08:03	113,50	7,42	0,00742	381,149	369,848	380,122

Tabela 04 – Fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1280°C.

Horário		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água Permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 1	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 2	Fluxo Permeado (kg/h.m ²) Amostra 3
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado						
08:20:22	08:20:22	0,016667	00:00:00	106,08	0,00	0,00000	0,000	0,000	0,000
08:22:14	08:23:14	0,016667	00:02:22	111,42	5,34	0,00534	274,304	369,334	329,781
08:24:14	08:25:14	0,016667	00:04:22	113,56	7,48	0,00748	384,231	508,028	447,414
08:26:14	08:27:14	0,016667	00:06:22	115,74	9,66	0,00966	496,213	674,973	535,252
08:28:14	08:29:14	0,016667	00:08:22	117,20	11,12	0,01112	571,210	745,860	591,243
08:30:14	08:31:14	0,016667	00:10:22	117,89	11,81	0,01181	606,654	756,134	627,715
08:32:14	08:33:14	0,016667	00:12:22	117,97	11,89	0,01189	610,763	744,319	655,967
08:34:14	08:35:14	0,016667	00:14:22	118,16	12,08	0,01208	620,523	739,696	668,295
08:36:14	08:37:14	0,016667	00:16:22	118,20	12,12	0,01212	622,578	729,423	666,754
08:38:14	08:39:14	0,016667	00:18:22	118,06	11,98	0,01198	615,386	718,636	658,535
08:40:14	08:41:14	0,016667	00:20:22	118,18	12,10	0,01210	621,550	706,307	655,967
08:42:14	08:43:14	0,016667	00:22:22	118,18	12,10	0,01210	621,550	699,629	658,535
08:44:14	08:45:14	0,016667	00:24:22	118,06	11,98	0,01198	615,386	689,870	655,453
08:46:14	08:47:14	0,016667	00:26:22	118,09	12,01	0,01201	616,927	677,541	647,234
08:48:14	08:49:14	0,016667	00:28:22	118,00	11,92	0,01192	612,304	678,055	644,666
08:50:14	08:51:14	0,016667	00:30:22	117,86	11,78	0,01178	605,113	669,836	636,961
08:52:14	08:53:14	0,016667	00:32:22	117,74	11,66	0,01166	598,949	661,617	628,742
08:54:14	08:55:14	0,016667	00:34:22	117,84	11,76	0,01176	604,085	659,049	623,605
08:56:14	08:57:14	0,016667	00:36:22	117,70	11,62	0,01162	596,894	652,885	616,927
08:58:14	08:59:14	0,016667	00:38:22	117,48	11,40	0,01140	585,593	638,502	614,873
09:00:14	09:01:14	0,016667	00:40:22	117,52	11,44	0,01144	587,648	633,879	610,763
09:02:14	09:03:14	0,016667	00:42:22	117,50	11,42	0,01142	586,620	634,906	606,140
09:04:14	09:05:14	0,016667	00:44:22	117,48	11,40	0,01140	585,593	628,742	607,167
09:06:14	09:07:14	0,016667	00:46:22	117,35	11,27	0,01127	578,915	625,660	601,003
09:08:14	09:09:14	0,016667	00:48:22	117,38	11,30	0,01130	580,456	617,441	601,003
09:10:14	09:11:14	0,016667	00:50:22	117,38	11,30	0,01130	580,456	612,304	600,490
09:12:14	09:13:14	0,016667	00:52:22	117,38	11,30	0,01130	580,456	615,386	594,325
09:14:14	09:15:14	0,016667	00:54:22	117,37	11,29	0,01129	579,942	611,791	590,216
09:16:14	09:17:14	0,016667	00:56:22	117,35	11,27	0,01127	578,915	605,113	588,161
09:18:14	09:19:14	0,016667	00:58:22	117,35	11,27	0,01127	578,915	602,544	584,052
09:20:14	09:21:14	0,016667	01:00:22	117,35	11,27	0,01127	578,915	599,462	587,134
09:22:14	09:23:14	0,016667	01:02:22	117,35	11,27	0,01127	578,915	598,949	584,052
09:24:14	09:25:14	0,016667	01:04:22	117,36	11,28	0,01128	579,429	598,949	583,538
09:26:14	09:27:14	0,016667	01:06:22	117,34	11,26	0,01126	578,401	599,976	583,538
09:28:14	09:29:14	0,016667	01:08:22	117,35	11,27	0,01127	578,915	598,949	584,052

Tabela 05 – Média dos fluxos de água destilada permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°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) 1280°C
0,000	0,000	0,000	0,000
54,107	86,640	260,264	324,473
57,361	91,606	321,905	446,557
58,046	100,681	419,161	568,813
59,587	108,386	484,741	636,105
63,011	119,687	504,089	663,501
65,237	131,159	501,863	670,350
68,662	139,378	496,555	676,171
71,230	147,254	490,905	672,918
75,339	150,508	482,515	664,186
78,250	157,014	472,584	661,275
78,935	158,898	466,933	659,905
78,764	156,672	461,454	653,570
79,791	158,042	455,804	647,234
80,476	157,870	452,208	645,008
79,791	159,583	446,557	637,303
79,620	157,699	443,818	629,769
78,593	156,843	435,941	628,913
77,908	154,788	426,695	622,235
77,052	152,905	422,757	612,989
76,538	152,562	415,908	610,763
74,997	152,049	413,682	609,222
72,942	152,049	409,744	607,167
71,572	150,508	402,210	601,859
70,888	149,309	395,361	599,633
70,031	147,768	394,676	597,750
69,689	147,083	389,882	596,723
69,175	147,254	388,169	593,983
68,148	145,371	384,402	590,730
67,805	145,200	381,320	588,504
67,634	144,515	378,581	588,504
67,977	143,316	377,896	587,305
67,634	143,316	377,725	587,305
67,977	143,830	378,067	587,305
67,634	143,316	377,040	587,305

Tabela 06 – Fluxos da água do rio Sucuriju permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150°C.

Horário (minutos)		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m2)
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado (min)				
0	0	0,166667	0	107,20	0,00	0,00000	0,000
0	10	0,166667	5	118,78	11,58	0,01158	59,484
15	25	0,166667	20	117,74	10,54	0,01054	54,142
30	40	0,166667	35	115,09	7,89	0,00789	40,529
45	55	0,166667	50	113,60	6,40	0,00640	32,875
60	70	0,166667	65	112,74	5,54	0,00554	28,458
75	85	0,166667	80	112,09	4,89	0,00489	25,119
90	100	0,166667	95	111,58	4,38	0,00438	22,499
105	115	0,166667	110	111,23	4,03	0,00403	20,701

Tabela 07 – Fluxos da água do rio Sucuriju permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1200°C.

Horário (minutos)		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m2)
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado (min)				
0	0	0,166667	0	107,20	0,00	0,00000	0,000
0	10	0,166667	5	127,64	20,44	0,02044	104,996
15	25	0,166667	20	118,43	11,23	0,01123	57,686
30	40	0,166667	35	116,94	9,74	0,00974	50,032
45	55	0,166667	50	115,12	7,92	0,00792	40,683
60	70	0,166667	65	113,95	6,75	0,00675	34,673
75	85	0,166667	80	113,19	5,99	0,00599	30,769
90	100	0,166667	95	112,99	5,79	0,00579	29,742
105	115	0,166667	110	112,43	5,23	0,00523	26,865

Tabela 08 – Fluxos da água do rio Sucuriju permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1250°C.

Horário (minutos)		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado (min)				
0	0	0,166667	0	107,20	0,00	0,00000	0,000
0	10	0,166667	5	141,06	33,86	0,03386	173,931
15	25	0,166667	20	136,73	29,53	0,02953	151,689
30	40	0,166667	35	134,42	27,22	0,02722	139,823
45	55	0,166667	50	133,59	26,39	0,02639	135,560
60	70	0,166667	65	132,99	25,79	0,02579	132,478
75	85	0,166667	80	132,40	25,20	0,02520	129,447
90	100	0,166667	95	131,96	24,76	0,02476	127,187
105	115	0,166667	110	131,82	24,62	0,02462	126,468

Tabela 09 – Fluxos da água do rio Sucuriju permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1280°C.

Horário (minutos)		Tempo de Coleta		Peso do Becker c/ Água permeada (g)	Peso da Água (g)	Peso da Água (kg)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)
Inicial	Final	Unitário(h)	Acumulado (min)				
0	0	0,166667	0	107,20	0,00	0,00000	0,000
0	10	0,166667	5	148,13	40,93	0,04093	210,248
15	25	0,166667	20	140,97	33,77	0,03377	173,469
30	40	0,166667	35	137,42	30,22	0,03022	155,233
45	55	0,166667	50	135,60	28,40	0,02840	145,885
60	70	0,166667	65	134,40	27,20	0,02720	139,720
75	85	0,166667	80	133,48	26,28	0,02628	134,995
90	100	0,166667	95	132,67	25,47	0,02547	130,834
105	115	0,166667	110	132,50	25,30	0,02530	129,961

Tabela 10 – Fluxos relativos permeados pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Temperatura de Sinterização (°C)	1150	1200	1250	1280
	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,87734	0,73219	0,46050	0,35799
	0,79855	0,40227	0,40161	0,29537
	0,59778	0,34890	0,37020	0,26432
Fluxo Relativo (J/J ₀)	0,48489	0,28371	0,35891	0,24840
	0,41973	0,24179	0,35075	0,23790
	0,37048	0,21457	0,34272	0,22986
	0,33185	0,20741	0,33674	0,22277
	0,30533	0,18735	0,33484	0,22128

Tabela 11 – Turbidez da água do rio Sucuriçu após permeação pelas membranas de cordierita sinterizadas a 1150, 1200, 1250 e 1280°C.

Horário (minutos)		Tempo Acumulado (min)	Turbidez (UTN)			
Início	Final		1150°C	1200°C	1250°C	1280°C
0	0	0	-	-	-	-
0	10	5	0,39	0,51	0,60	0,66
15	25	20	0,18	0,12	0,44	0,20
30	40	35	0,00	0,00	0,20	0,00
45	55	50	0,00	0,00	0,02	0,00
60	70	65	0,00	0,07	0,07	0,01
75	85	80	0,01	0,02	0,04	0,01
90	100	95	0,02	0,07	0,03	0,00
105	115	110	0,01	0,04	0,00	0,02

Tabela 12 – Rendimento das membranas de cordierita no processo de separação das partículas em suspensão da água do rio Sucuriçu.

Temperatura de Sinterização (°C)	1150	1200	1250	1280
	99,87	99,84	99,81	99,79
	99,94	99,96	99,86	99,94
	100,00	100,00	99,94	100,00
Rendimento (%)	100,00	100,00	99,99	100,00
	100,00	99,98	99,98	100,00
	100,00	99,99	99,99	100,00
	99,99	99,98	99,99	100,00
	100,00	99,99	100,00	99,99

Análise físico-química da água do rio Sucuriçu realizado pelo Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES:

Laudo N ^o : 103/2005	Data da Coleta: 09/05/2005
Interessado: Projeto Sucuriçu	Resp. pela Coleta: Félix e Fernando
Município: Amapá	Data da Entrega da Amostra: 17/05/2005
Localidade: Vila Sucuriçu	Tipo de Recipiente: Garrafa plástica
Procedência: Rio Sucuriçu	Data da Análise: 17/05/2005

PARÂMETROS	RESULTADOS	VMP (*)
Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C	14.410	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,0	6,0 a 9,5
Turbidez, (uTN)	311	5,0
Cor	Objetável	Não objetável
Odor	Não objetável	Não objetável
Sabor	Objetável	Não objetável
Dureza em Cálcio (Ca^{++}), mg/L	158,0	---
Dureza em Magnésio (Mg^{++}), mg/L	484,5	---
Dureza Total (CaCO_3), mg/L	2.413,75	500,0
Sódio (Na^+), mg/L	1.773,93	200,0
Potássio (K^+), mg/L	169,88	---
Ferro Total, mg/L	0,08	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L (CaCO_3)	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L (CaCO_3)	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L (CaCO_3)	82,8	---
Alcalinidade Total, mg/L (CaCO_3)	82,8	---
Sulfato (SO_4^-), mg/L	713,86	250,0
Cloreto (Cl^-), mg/L	7.556,18	250,0
Nitrato (NO_3^-), mg/L	0,13	10,0
Nitrito (NO_2^-), mg/L	0,03	1,0
Silica, mg/L (SiO_2)	4,4	---
ILS (Índice de Saturação de Langelier)	-0,569	≤ 0
Total de Sólidos Dissolvidos Secos a 180°C, mg/L	13.888	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.

Análise realizada por: Prof. Kepler B. França (CRQ – 01.303.119)

Visto da Coordenação: Prof. Kepler B. França

Data: 17/05/2005

Fernando Almeida da Silva