

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES COM
RESÍDUO DE CAULIM

RONALDO DA NÓBREGA TAVARES

Orientadores: Prof. HÉLIO DE LUCENA LIRA (PhD)
Prof. Dr. GELMIRES DE A. NEVES

CAMPINA GRANDE – PB
Março/2011

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 DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES COM
RESÍDUO DE CAULIM

RONALDO DA NÓBREGA TAVARES

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

Orientadores: Prof. Hélio de Lucena Lira (PhD)
Prof. Dr. Gelmires de A. Neves



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

T231d Tavares, Ronaldo da Nóbrega.
Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares com resíduo de caulim / Ronaldo da Nóbrega Tavares. — Campina Grande, 2011.
110 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Profº. PhD. Hélio de Lucena Lira, Profº. Drº. Gelmires de A. Neves.

Referências.

1. Membranas Cerâmicas Tubulares.
2. Resíduo de Caulim.
3. Microfiltração. I. Título.

CDU 666.3-187(043)

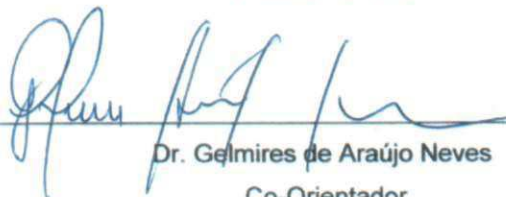
ESTUDO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES COM RESÍDUO DE
CAULIM.

Ronaldo da Nóbrega Tavares

Dissertação Aprovada em 30/03/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



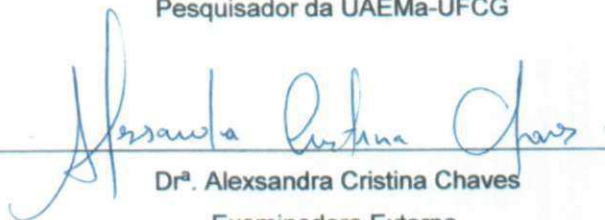
Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
UAEMa - UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Co-Orientador
UAEMa - UFCG



Dr. Fernando Almeida Silva
Examinador Externo
Pesquisador da UAEMa-UFCG



Dr.ª Alexandra Cristina Chaves
Examinadora Externa
Pesquisadora da UAEMa-UFCG

DEDICATÓRIA

A Deus, senhor de toda sabedoria e conhecimento, aos meus pais, Austregesilo Ferreira Tavares (*in memoriam*) e Maria de Lourdes Tavares da Nóbrega, pela demonstração do verdadeiro amor, a minha esposa, filhos e filhas.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Mecânico pela UFPB (1978)

Administrador pela URPB (1983)

Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela UFPB (1992)

Especialista em Gestão Ambiental na Indústria pela UEPB (2009)

AGRADECIMENTOS

Com a conclusão do trabalho, além da saudade fica também, a sensação de plenitude, especialmente, pela oportunidade de conhecer, trabalhar e conviver com pessoas tão maravilhosas;

Ao Prof^o. PhD. Hélio de Lucena Lira, por acreditar, direcionar e orientar além do apoio, paciência e estímulo;

Ao Prof^o. Dr. Gelmires de Araujo Neves, pelo acompanhamento, apoio e incentivos;

Ao Prof^o. PhD. Kepler Borges França, por disponibilizar o Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES), para realização deste trabalho;

Ao Prof^o. Dr. Fernando Almeida da Silva, pela imprescindível ajuda;

Aos colegas do Laboratório de Reciclagem, e caracterização de materiais especialmente Juliana Cartaxo;

Aos funcionários e técnicos do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES).

A todos os meus colegas do mestrado;

A minha esposa Neide e filhas;

Ana, Bruna e Thais e ao meu filho Rodolfo.

E a todos que colaboraram direta e indiretamente para que este trabalho pudesse ser realizado.

“Nos temos que ser a mudança que
queremos ver no mundo”

Mahatma Gandhi.

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES COM RESÍDUO DE CAULIM

RESUMO

A indústria de beneficiamento de caulim produz resíduos que em dependência da sua composição e quantidade, podem implicar em sérios danos ao meio ambiente. É necessário, portanto a busca de soluções, por parte do setor empresarial e da comunidade científica do reaproveitamento deste resíduo como material alternativo, para gerar novos produtos. A utilização do processo de separação por membrana inorgânica constitui uma evolução tecnológica no melhoramento de vários processos industriais. O número de aplicações de membranas cerâmicas porosas é imenso e devidamente consolidado. A pesquisa por materiais de baixo custo, ou resíduos, para produção de membranas cerâmicas porosas é um importante elemento para viabilizar essa demanda. Portanto, este trabalho consiste no desenvolvimento de membranas cerâmicas porosas tubulares, utilizando em sua composição resíduos de caulim e matérias-primas naturais, tais como argilas, bentonitas e talco, produzidas pelo processo de extrusão. Foram utilizadas quatro temperaturas de sinterização (850°C; 900°C; 950°C e 1000°C), objetivando identificar a influência destas temperaturas nas características das membranas. Foi realizada a análise química da massa crua, pela fluorescência de raios-X, identificando alto teores de SiO₂, Al₂O₃ e MgO. A análise granulométrica, feita por difração de laser, encontrou diâmetro médio das partículas de 29,04 µm. A difração de raios-X, para a massa crua, identificou a mica, talco, caulinita e quartzo, e para a massa após sinterização, nas temperaturas de 950°C e 1000°C verificou-se, além das fases quartzo e caulinita, o aparecimento da fase cordierita. Com relação à caracterização morfológica, foram utilizados ensaios com MEV, mostrando a presença de poros e a ausência de defeitos e a porosimetria através de intrusão de mercúrio que identificaram poros com tamanhos médios de 0,159, 0,162, 0,175 e 0,220µm adequados ao uso em microfiltração e porosidade de 43,4, 44,3, 42,2 e 41,2%, para temperaturas de sinterização de 850, 900, 950 e 1000°C respectivamente. Os ensaios de permeabilidade através de aplicação de fluxo tangencial com água dessalinizada mostraram que as membranas sinterizadas a 1000°C obtiveram maior permeabilidade. Os valores médios de fluxos encontrados nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 850; 900; 950; 1000°C foram aproximadamente 53,87, 65,85, 66,20 e 72,75, Kg/h.m² respectivamente. No ensaio funcional, as membranas foram testadas, utilizando fluxo tangencial, na separação de efluentes de um poço artesiano, aonde a membrana sinterizada a 950°C, foi a que obteve o melhor fluxo 50,55 Kg/h.m² e portanto o melhor rendimento 97,60%, na redução da turbidez, valores desejáveis para aplicação de membranas.

PALAVRAS CHAVE: Membranas cerâmicas; resíduos de caulim, microfiltração; extrusão.

DEVELOPMENT OF TUBULAR CERAMIC MEMBRANES WITH RESIDUE OF CAULIM

ABSTRACT

The industry of kaolin improvement produces a residue in a great amount that can cause serious damage to the environment. It is needed to find solutions from industry and scientific community to recycle this residue as an alternative material to produce new goods. The use of inorganic membrane separation process is a new technology in the improvement of several industrial processes. The number of porous ceramic membrane application is great and properly established. The search for low cost materials or residues to produce porous ceramic membrane is important to facilitate this requires. So, the aim of this work is to develop tubular porous ceramic membranes, using kaolin residue and raw materials, such as, bentonite and talc, and prepared by extrusion process. It was used four sintering temperatures (850°C, 900°C, 950°C and 1000°C) to study the influence of these temperatures in the membrane characteristics. It was done chemical analysis of the ceramic mass before firing, by X-ray fluorescence, identifying high content of SiO₂, Al₂O₃ and MgO. The X-ray diffraction, for the ceramic mass before firing indentified mica, talc, kaolinite and quartz, e for the ceramic mass after firing, at 950° and 1000°C, identified quartz, kaolinite and also cordierite. In relation to morphological characterization, it was used SEM that show the presence of pores and no defects on the membrane surface and mercury porosimetry shows pores with average size of 0,159, 0.162, 0.175 and 0.220 µm, that is appropriated to microfiltration, and porosity of 43.4, 44.3, 42.2 and 41.2%, for sintering temperature of 850, 900, 950 and 1000°C, respectively. The permeate water flow were 53.87 l/h.m², 65.85 l/h.m², 66.20 l/h.m² and 72.75 l/h.m² for membranes sintering at 850°C, 900°C, 950°C and 1000°C, respectively. From the separation test with water from artesian well it was observed that the membrane sintering at 950°C gives the best permeate flow of 50.55 l/h.m² and better performance of 97.60 of reduction in turbidity.

Keywords: Ceramic membrane; kaolin residue; microfiltration; extrusion.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	8
3.1.1 Gerenciamento de Resíduos Sólidos	8
3.1.2 Classificação dos Resíduos Sólidos	10
3.2 CAULIM	13
3.2.1 Extração, Beneficiamento de Produção do Caulim	14
3.2.2 Processo de Desagregação e Desareamento	16
3.2.3 Processo de Peneiramento e Estocagem (decantação) do Caulim	17
3.2.3.1 <i>Processo de filtração</i>	18
3.2.3.2 <i>Processo de secagem, calcinação e moagem</i>	18
3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS DOS RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM	19
3.4 ESTUDOS SOBRE MEMBRANAS	24
3.4.1 Conceitos	24
3.4.2 Membranas – Características e Aplicações	24
3.5 MATÉRIAS-PRIMAS PARA DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS	26
3.6 TÉCNICAS PARA O PREPARO DE MEMBRANAS CERÂMICAS	28

3.6.1	Processo Sol-Gel	29
3.6.2	Oxidação Anódica	29
3.6.3	Sinterização	30
3.7	CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS	34
3.7.1	Caracterização de Membranas Cerâmicas Porosas	35
3.7.1.1	<i>Microscopia Eletrônica</i>	36
3.7.1.2	<i>Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio</i>	36
3.7.1.3	<i>Permeabilidade</i>	37
3.8	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	39
3.8.1	Microfiltração	40
3.9	APLICAÇÕES DAS MEMBRANAS CERÂMICAS	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	MATERIAIS	52
4.2	METODOLOGIA	53
4.2.1	Caracterização Física e Mineralógica da Massa Cerâmica	53
4.2.1.1	<i>Caracterização Física</i>	53
4.2.1.2	<i>Caracterização Mineralógica</i>	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MASSA CERÂMICA ANTES DA SINTERIZAÇÃO	69
5.1.1	Caracterização Física	69
5.1.1.1	<i>Análise Granulométrica</i>	69
5.1.1.2	<i>Índices de Atterberg</i>	70
5.1.2	Caracterização Mineralógica	71
5.1.2.1	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	71
5.1.2.2	<i>Análise Química</i>	72
5.1.2.3	<i>Difração de Raios-X</i>	73
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MASSA CERÂMICA SINTERIZADA	74
5.2.1	Difração de Raios-X	74
5.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICA DAS MEMBRANAS	75
5.4	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS	76

5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
5.4.2	Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio	78
5.4.3	Medidas de Fluxo das Membranas Cerâmicas utilizando Água Dessalinizada.....	81
5.4.4	Medidas de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Poço de Uruçu	87
5.4.5	Fluxo Relativo das Membranas (J/J_0)	92
5.4.6	Ensaio de Turbidez	95
5.4.8	Rendimento das Membranas	96
5.4.8.1	<i>Rendimento das Membranas com relação à Turbidez.....</i>	96
6	CONCLUSÕES.....	98
	REFERÊNCIAS	101
	ANEXO	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 – Dados da distribuição granulométrica das massas cerâmicas, antes da queima.	69
Tabela 5.2 – Índices de Atterberg da massa cerâmica antes da sinterização	70
Tabela 5.3 – Composição química da massa cerâmica antes da sinterização	72
Tabela 5.4 – Dimensões e retração das membranas após sinterização nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C	75
Tabela 5.5 – Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C	79
Tabela 5.6 – Valores médios dos fluxos permeados, no estado estacionário, pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C	86
Tabela 5.7 – Valores médios dos fluxos permeados, no estado estacionário, pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C e relação com a membrana sinterizada a 1000°C	87
Tabela 5.8 – Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas de sinterizadas a 850, 900, 950 e 100°C e relação com a membrana sinterizada a 950°C	95
Tabela 5.9 – Valores finais da turbidez da água do poço de Uruçu após passagem pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C	96
Tabela 5.10 – Rendimento das Membranas com Relação à Turbidez água do poço de Uruçu sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples	32
Figura 3.2 – Comparação entre os métodos convencional (a) e tangencial (b).....	41
Figura 4.1 – Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas	56
Figura 4.2 – Curvas de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas	58
Figura 4.3 – Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo tangencial provocando a permeação da água através da membrana.....	62
Figura 4.4 – Principais dimensões da membrana para efeito de cálculo e determinação de fluxo permeado em função do tempo.....	62
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica da massa cerâmica antes da sinterização	70
Figura 5.2 – Curva TG da massa cerâmica antes da sinterização	72
Figura 5.3 – Difração de raios-X da massa cerâmica antes da sinterização	73
Figura 5.4 – Difração de raios-X da massa cerâmica depois de sinterizadas nas temperaturas de 850 °C, 900 °C, 950 °C e 1000°C.....	74
Figura 5.5 – Imagens das membranas em função das temperaturas de sinterização	75
Figura 5.6 – Dimensões (em mm) da membrana após o processo de sinterização	76
Figura 5.7 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 850°C.	76
Figura 5.8 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 900°C.	77
Figura 5.9 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 950°C.	77
Figura 5.10 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 1000°C.	78
Figura 5.11 – Relação entre temperatura de sinterização e porosidade	79
Figura 5.12 – Relação entre temperatura de sinterização e diâmetro médio dos poros.....	80
Figura 5.13 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 850°C.....	82
Figura 5.14 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 900°C.....	82

Figura 5.15 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 950°C.....	83
Figura 5.16 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizada a 1000°C	83
Figura 5.17 – Comparativo da média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.....	84
Figura 5.18 – Fluxo médio permeado em função da temperatura de sinterização a 850, 900, 950 e 1000°C.....	85
Figura 5.19 – Relação entre o fluxo permeado e o diâmetro médio dos poros	85
Figura 5.20 – Relação entre fluxo permeado e porosidade.....	86
Figura 5.21 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 850°C	89
Figura 5.22 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 900°C	89
Figura 5.23 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 950°C	90
Figura 5.24 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 1000°C	90
Figura 5.25 – Comparativo dos fluxos da água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.....	91
Figura 5.26 – Relação do fluxo da água do poço de Uruçu permeado pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000 °C	91
Figura 5.27 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 850°C.....	93
Figura 5.28 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 900°C.....	93
Figura 5.29 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 950°C.....	94
Figura 5.30 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 1000°C.....	94
Figura 5.31 – Fluxo relativo comparativo permeado pela membrana sinterizada a 850, 900, 950 e 1000°C	95

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAP	- Concreto Asfáltico de Petróleo
CBR	- (California Bearing Ratio) Ensaio do índice de Suporte Califórnia
h_{ot}	- umidade ótima
IP	- índice de plasticidade
ISC	- Índice de Suporte Califórnia
J	- Fluxo permeado
J_0	- Fluxo permeado utilizando água dessalinizada
LL	- limite de liquidez
LP	- limite de plasticidade
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MF	- Microfiltração
NBR	- Norma Brasileira Registrada
NF	- Nanofiltração
OI	- osmose inversa
P	- pressão
R	- Rejeição
r_p	- raio do poro
TG	- Análise termogravimétrica
UTN	- Unidade de Turbidez

1 INTRODUÇÃO

A civilização humana sempre dependeu dos recursos naturais para o seu desenvolvimento. Às matérias-primas minerais são atribuídas importância fundamental no processo evolutivo da humanidade, sempre associado ao domínio e ao uso de suas propriedades com vistas ao atendimento de suas necessidades.

O aumento significativo da população mundial, aliado ao desenvolvimento tecnológico, criou demandas crescentes, na produção de bens industrializados, tendo como consequências um aumento do volume de recursos minerais explorados, atingindo quantidades jamais vistas.

Associado a essa grande expansão produtiva ocorreu à geração de uma enorme quantidade de resíduos sólidos, urbanos e industriais, o que se tornou um dos maiores problemas para a sustentabilidade do desenvolvimento humano (MENEZES et al, 2008 apud ALMEIDA, 2006).

Resíduos sólidos são aqueles nos estados sólidos e semi-sólidos (pastoso), que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrições. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornam inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos de água, que exigem para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 10004, 2004).

No Brasil, diversos pesquisadores vêm intensificando estudos sobre reciclagem de resíduos para uso como matérias-primas alternativas para diversos fins industriais podendo-se destacar dentre eles: os resíduos de construção e demolição, os resíduos cerâmicos, cinzas voláteis, resíduos de casca de arroz, resíduos de mineração, etc. A reciclagem destes resíduos é uma das maneiras de diversificar a oferta de matérias-primas alternativas para produção de componentes cerâmicas de valor agregado (BRASILEIRO, 2005).

Na Paraíba e no Rio Grande do Norte existem grandes beneficiadores nacionais de caulins primários para uso em uma vasta gama de produtos

destacando-se a indústria cerâmica e a indústria de papel. Esses caulins primários são oriundos da Província Pegmatítica da Borborema.

Nas indústrias de beneficiamento de caulim são gerados dois tipos de resíduos: primeiro, o resíduo grosso proveniente da lavagem da matéria-prima bruta, que contém sílica e outras contaminações. O volume total desses resíduos é bastante significativo, uma vez que o processo de beneficiamento tem um rendimento da ordem de 30% do total extraído da jazida. Já o segundo denominado resíduo “fino” ou “borra”, obtido durante a fase de peneiramento por via úmida em malha ABNT Nº 200 (abertura de 0,074 mm), foi o utilizado neste trabalho.

Os resíduos gerados, muitas vezes são lançados diretamente nos ecossistemas, sem serem submetidos a qualquer processo de tratamento para eliminar ou reduzir os constituintes presentes neste despejo, que podem ser poluentes nocivos ao *habitat* natural e, conseqüentemente, à manutenção da vida, quando presentes em teores acima dos toleráveis (NEVES, 2002).

O seu gerenciamento, bem como, aproveitamento desses resíduos, tem sido uma preocupação constante, por parte dos gestores dessas indústrias e também da comunidade científica visando reduzir os custos do processo de beneficiamento, como também minimizar o impacto ambiental causado. O emprego de resíduos na indústria cerâmica pode vir a se tornar uma atividade freqüente e de extrema importância, principalmente, pela quantidade disponível com potencialidades de reciclagem.

A utilização de resíduos industriais como matéria-prima e sua transformação em produtos, como por exemplo, membranas cerâmicas, que possam ser comercializados ou que se mostrem economicamente viáveis, se apresentam como uma opção interessante tanto para as empresas que deles se descartam, bem como para o meio ambiente.

As membranas cerâmicas podem ter diversas aplicações úteis. Atualmente, as membranas cerâmicas movimentam um mercado variado em termos de materiais e aplicações. E novas aplicações e benefícios estão sendo encontrados, como por exemplo, no tratamento de águas para o consumo humano.

As motivações para desenvolvimento deste projeto foram impulsionadas por dois fatores: o primeiro é a necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas sobre reciclagem, tanto em nível industrial como também em instituições de pesquisas no Brasil, que objetivem soluções alternativas para os problemas dos resíduos gerados pelas indústrias de mineração em relação ao meio ambiente, já que essas empresas, principalmente as de beneficiamento de caulins, são citadas como grandes poluidoras. O segundo fator foi à inexistência de estudos sistemáticos que envolvam de forma detalhada a incorporação desses resíduos como matéria-prima alternativa em substituição as matérias-primas convencionais para produção de membranas cerâmicas. Esta justificativa é corroborada pelos resultados encorajadores obtidos, aliado ao crescimento da atividade poluidora em causa, e ao seu crescente desperdício e impacto ambiental tão negativo, numa região carente e num estado dos mais pobres do país, onde devem ser preconizadas ações de caráter emergencial por suas repercussões sócio-econômicas e ambientais.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver em laboratório membranas cerâmicas tubulares utilizando resíduos de caulim na sua composição, sinterizadas em diferentes temperaturas, com intuito de verificar sua aplicabilidade em microfiltração. Para obtenção das membranas foi utilizada uma massa cerâmica, com resíduo de caulim, argila ball Clay, bentonita e talco. Estes minerais são todos de baixo custo e de processamento viável, o que poderá vir a contribuir para o desenvolvimento de indústrias locais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo, produzir em laboratório membranas cerâmicas tubulares com incorporação de resíduo de caulim, sinterizadas em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em processos de separação com membranas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- desenvolver uma composição de massas cerâmicas com a incorporação de resíduos de caulim;
- caracterizar mineralogicamente e fisicamente a massa cerâmica;
- confeccionar membranas em forma de tubos através do processo de extrusão à vácuo, sinterizando-as em temperaturas diferentes;
- verificar a influência da temperatura de sinterização no tamanho, na forma e na distribuição dos poros;
- analisar o tamanho, a forma e a distribuição do tamanho de poros através de caracterização micro estrutural, com o uso da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- promover ensaios de fluxo tangencial com água dessalinizada para verificar a permeabilidade das membranas;
- testar através de um sistema de fluxo tangencial a separação de efluentes com as membranas produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Resíduos sólidos é o termo que designa lixo, refugo e outras descargas de materiais sólidos incluindo materiais provenientes de operações industriais, minerais, comerciais, agrícolas e de atividades da comunidade (SOUZA NETO, 2006).

Essa grande quantidade de resíduos sólidos lançados sobre o ambiente aumenta a poluição do solo, águas e ar, tendo como consequência o agravamento das condições de saúde da população, portanto o gerenciamento desses resíduos é de importância vital.

3.1.1 Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Um dos principais problemas vivenciados hoje pelas empresas na área de meio ambiente no Brasil, relaciona-se ao gerenciamento dos resíduos industriais. São inclusive questionadas as condutas das empresas que prestam serviços quanto à disposição de resíduos, uma vez que não apresentam coerência com a realidade observada no setor (ALVES, 1998).

Thiensen (2001) descreve uma metodologia de minimização de resíduos, utilizando técnicas aplicadas à eliminação, redução e controle de resíduos que causam a contaminação do meio ambiente. O autor salienta a importância de se evitar a produção do resíduo e sugere uma hierarquia na escolha das opções de gerenciamento, em um intervalo de maior para menor prioridade na escolha dessas opções apresentadas no quadro 3.1.

Técnicas	Descrição
Eliminação	Completa eliminação de resíduos
Redução na fonte	Evitar, reduzir ou eliminar o resíduo, geralmente dentro da unidade de produção, através de mudanças no processo ou nos procedimentos industriais
Reciclagem	É o uso, reuso e reciclagem de resíduos para propósitos originais ou outros propósitos. A utilização de matéria-prima em outro processo, na recuperação de materiais ou na produção de energia
Tratamento	A destruição, desinfecção e neutralização dos resíduos em substâncias menos nocivas
Disposição	A liberação de resíduos no ar, água ou solo em formas apropriadas de controle, ou seja, formas seguras para diminuir sua periculosidade. A disposição segura do resíduo no solo envolve a redução de volume, a concentração do lixiviado, o encapsulamento e técnicas de monitoramento.

Quadro 3.1: Hierarquia de gerenciamento de resíduos.

Fonte: Thiensen (2001).

O gerenciamento de resíduos inclui a prevenção de poluição. A prevenção da poluição refere-se à eliminação, a troca ou a redução de prática de operação da qual resulta em descarte do solo, do ar, ou da água. Aos princípios de prevenção devem ser incorporados num plano e gerenciamento nos processos de exploração e beneficiamento com planejamento de atividades associadas, bem como aplicações de hierarquia descrito no quadro 3.1. Se a eliminação dos resíduos não for possível, então minimizar a quantidade de resíduos gerada deve ser estudado (E & FORUM, 1993).

A minimização da quantidade de resíduos pode gerar benefícios para a empresa criando oportunidades para melhorar seu desempenho econômico e ambiental. As ações que levam a esses benefícios são: a redução da dependência da matéria-prima, a diminuição de custo de produção, a melhoria da imagem da empresa perante a sociedade em relação ao meio ambiente e o aumento da capacidade de competir no mercado (THIENSEN, 2001).

3.1.2 Classificação dos Resíduos Sólidos

Segundo a Norma ABNT NBR 10004 (2004) os resíduos sólidos são classificados quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, indicando quais resíduos deve ter manuseio e destinação mais rigidamente controlado.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas os insumos e o processo do qual teve origem.

A classificação dos resíduos sólidos, segundo a ABNT (2004), baseia-se na característica dos resíduos e da sua periculosidade segundo padrões de concentração de poluentes, a saber:

Anexo A: Resíduos perigosos de fontes não específicas;

Anexo B: Resíduos perigosos de fontes específicas;

Anexo C: Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos;

Anexo D: Substâncias agudamente tóxicas;

Anexo E: Substâncias tóxicas;

Anexo F: Concentração – limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação;

Anexo G: Padrões para o ensaio de solubilização;

Anexo H: Codificação de alguns resíduos classificados como não perigosos.

Esses resíduos são classificados como:

a) Resíduos classe I – perigosos;

São classificados como resíduos classe I ou perigosos, os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que em função de suas característica de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade podem apresentar risco a saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doença e/ou apresentar efeitos

adversos ao meio ambiente, quando manuseado ou dispostos de forma inadequada.

Os anexos A e B da referida norma fornece uma relação de resíduos sólidos industriais reconhecidamente perigosos.

Se os resíduos submetidos ao teste de lixiviação, conforme norma da ABNT NBR 1005 de 2004 “Lixiviação de resíduos – procedimento”, apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado em concentração superior aos padrões constantes do anexo F – limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação são classificados como perigosos.

Os valores padronizados no anexo F se referem exclusivamente a alguns metais pesados e pesticidas. Assim sendo, o teste de lixiviação se aplica somente aqueles resíduos que apresentam entre seus constituintes um ou mais dos elementos e substâncias constantes do anexo citado.

São classificados como resíduos perigosos os resíduos de restos de embalagens contaminadas com substâncias do anexo D e os resíduos de derramamento ou produtos fora de especificação de qualquer substância dos anexos D e E.

Qualquer outro resíduo, que se supõe ser tóxico e que não consta nos anexos, deve ter sua classificação baseada em dados bibliográficos disponíveis uma vez que os testes de toxicidades a organismos superiores não são usuais entre nós.

b) Resíduos classe II A – não inertes

São classificados como classe II A ou resíduos não inertes os resíduos sólidos que não se enquadram na classe I – perigosos ou na classe II B inertes. Estes resíduos podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

c) Resíduos classe II B – inertes.

São classificados como classe II B ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que submetidos ao teste de solubilização, conforme ABNT e a partir da NBR 1006 (2004) – “Solubilização

de resíduos – procedimentos”, não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos no anexo G “Padrões para o ensaio de solubilização”.

Como exemplo destes materiais pode-se citar: o próprio resíduo de caulim utilizado neste trabalho, além de: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borracha que não são facilmente decompostas.

Como ficaram demonstrados os resíduos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas e com base na identificação de contaminantes presentes em sua massa.

Os resíduos que não forem classificados nestes anexos devem ser avaliados quanto à presença, em sua composição, de substâncias constantes no anexo C. As substâncias presentes no anexo C são aquelas que, com certeza, são tóxicas, cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas aos seres vivos e ao homem. Entretanto, a simples presença de uma dessas substâncias no resíduo não implica, necessariamente, sua classificação como perigosos. Para isso deverão ser analisados conjuntamente os seguintes fatores:

- natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo;
- concentração do constituinte no resíduo;
- potencial que o constituinte tem de migrar do resíduo para o ambiente sob condições imprópria de manipulação;
- persistência que o constituinte de qualquer produto tóxico de sua degradação tem em si degrada-se em constituinte não perigosos, considerando-se a velocidade em que ocorre essa degradação;
- extensão em que o constituinte ou os produtos de sua degradação seja capaz de bioacumular nos ecossistemas.

Caso ainda não seja possível a sua classificação, deve-se avaliar sua periculosidade real por meio da comprovação de pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

Se ainda sim existirem dúvidas quanto à classificação, deve-se proceder da mesma maneira como se fez em relação às substâncias do anexo C, ou seja, analisar os fatores descritos no parágrafo anterior.

A partir dessas considerações é possível classificar o resíduo como perigoso ou não. Se o resíduo for classificado como não perigoso, o próximo passo será submetê-lo ao teste de solubilização que consiste em comparar os resultados obtidos da análise do extrato do teste de solubilização com os padrões do anexo G e classificam-se os resíduos como inertes ou não inertes.

3.2 CAULIM

O termo caulim tem origem na expressão “Kauling”, que na língua chinesa significa colina alta, se referindo a uma colina localizada no norte da China, onde o material é extraído há tempos. Por este motivo, em várias partes do mundo o caulim é conhecido como “China Clay” (argila da China) (SOUZA NETO, 2006).

O caulim é um minério argiloso de cor branca, ou quase branca, devido o baixo teor de ferro que começou a ser explorado a mais de 3.000 anos na China, sendo um dos mais importantes e um dos seis minerais mais abundantes no topo da crosta terrestre. Tecnicamente existem dois tipos de caulim:

Caulim residual formado a partir da ação do intemperismo ou soluções hidrotermais sobre rochas.

Caulim sedimentários que resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários pelas correntes de água e matérias orgânicas (CLERICUZI et al, 2001).

Em sua composição mineralógica, o caulim é formado essencialmente pelos argilominerais caulinita e halosita, também ocorrendo alguns outros minerais do grupo da caulinita. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sob a forma de impurezas: grãos de feldspato, quartzo, areia, palhetas de mica, óxido de ferro, etc. (SILVA, 1993).

A composição química do caulim está relacionada com a composição do mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Entretanto, outros elementos são constituintes do caulim, além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio.

3.2.1 Extração, Beneficiamento de Produção do Caulim

Antes da sua utilização final, o caulim precisa ser refinado e processado para aprimorar as suas propriedades físicas, tais como: alvura, granulometria, viscosidade e pureza que são comercialmente importantes, dependendo de sua utilização final.

A primeira aplicação do caulim se deu na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado na indústria de papel e na indústria de borracha. O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão sendo desenvolvidos e pesquisados. Atualmente o caulim é empregado na produção de tintas, plásticos, borrachas, cosméticos, produtos químicos, produtos veterinários, catalisadores para refino de petróleo, cimentos, materiais refratários, produtos alimentícios e farmacêuticos, etc. (SOUZA NETO, 2006).

Suas principais aplicações ocorre na indústria de papel, que consomem cerca de 47% da produção mundial, como agente de enchimento ou carga (*filler*) e como agente de revestimento e cobertura (*coating*) e na composição de pastas cerâmicas. O caulim tipo *filler*, de carga, é adicionado à celulose com a finalidade de melhorar a formação e opacidade durante a produção de papel. Já o caulim tipo *coating* de revestimento, é empregado na cobertura do papel destinado a impressão de alta qualidade, conferindo-lhe maior brilho, maciez e alvura (SILVA, 1993).

Reservas de Caulim

As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém, apenas 4 países detêm cerca de 95,0% de um total estimado de aproximadamente 14,2 bilhões de toneladas: Estados Unidos (53,0%), Brasil (28,0%), Ucrânia (7,0%) e Índia (7,0%). Os Estados do Amazonas, Pará e Amapá são as Unidades da Federação com maior destaque, participando, respectivamente, com 68,25%, 16,72% e 8,06% do total das reservas.

Os depósitos de caulim hoje conhecidos nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas com propriedades para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel (*coating*). Nas demais Unidades da Federação verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná. No estado da Paraíba tem grande ocorrência nas regiões do Seridó e do Compartimento da Borborema, onde é explorado, hoje, por pelo menos seis indústrias (SOUZA NETO, 2006).

O Estado da Paraíba aparece na 15ª posição com reservas de caulim, sendo Junco do Seridó e Salgadinho os principais municípios produtores. Nos municípios de Assunção e Tenório, da Paraíba, também podem ser encontradas jazidas de caulim primário (COSTA et al, 2010).

A caracterização das etapas do processo produtivo do mineral caulim é de fundamental importância por propiciar a compreensão dos aspectos básicos e técnicos operacionais, referentes à indústria de extração e de beneficiamento.

A cadeia produtiva do caulim divide-se em duas importantes etapas: a extração do minério bruto e o beneficiamento para posterior comercialização. A extração, particularmente nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte onde normalmente, a lavra é feita por meios manuais, inicialmente a céu aberto, podendo evoluir para a lavra subterrânea, com abertura de poços e galerias, segundo os procedimentos da mineração artesanal. Após a extração,

a matéria-prima bruta é transportada em caminhões caçambas para a planta de beneficiamento do caulim (CABRAL et al, 2009).

Após o recebimento do minério bruto e para promover o seu melhor aproveitamento é necessário realizar operações de beneficiamento, as quais vão depender do uso a que se destina. Existem dois processos de beneficiamento; via seca e via úmida.

Beneficiamento a Seco

Esse processo é utilizado em caulins com baixo teor de quartzo, elevada alvura e distribuição granulométrica adequada (> 90% inferior a 2 μm). Como a maioria dos caulins não possui essas características, predomina o beneficiamento por via úmida (CABRAL et al, 2009).

Beneficiamento a Úmido

3.2.2 Processo de Desagregação e Desareamento

Inicia-se com a adição de água ao caulim bruto e a desagregação do mesmo em um misturador. Nesse transporte ocorre o desareamento, no qual são sedimentados os materiais mais grosseiros, constituídos por mica, quartzo, feldspato, entre outros. Esse material é removido manualmente, através de pás perfuradas e depositadas em terrenos da empresa (COSTA et al, 2010). Esta separação gera uma grande quantidade de rejeito que corresponde ao resíduo grosso da cadeia produtiva do caulim.

3.2.3 Processo de Peneiramento e Estocagem (decantação) do Caulim

Este processo tem como finalidade classificar as parcelas da mistura de acordo com a sua granulometria para destiná-las, respectivamente a sua utilização final.

Depois de eliminada a areia o material é disperso em água iniciando-se a primeira lavagem da matéria-prima. Em seguida é transportado por gravidade para etapa de peneiramento.

Na etapa de peneiramento ocorre a classificação do tamanho das partículas da mistura. Este setor é constituído por um conjunto de peneiras ABNT nº 200, com abertura de 0,074mm e peneiras de ABNT nº 325, de abertura de 0,044mm, que estão empilhadas em ordem crescente da abertura da malha. Ao chegar nesse sistema de peneiramento, a mistura é classificada de acordo com as dimensões de suas partículas: todo material que passa nas peneiras ABNT nº 200 corresponde ao caulim que será beneficiado, caso se faça necessário um melhor refinamento do minério, ele é passado nas peneiras de ABNT nº 325. O material retido nas peneiras com abertura 0,074mm (ABNT 200) é rejeitado e consiste no resíduo fino da cadeia produtiva do caulim. Este material é conhecido, usualmente como a “borra do caulim”. É durante a etapa de lavagem e de classificação do tamanho das partículas da mistura que se tem a geração do resíduo da cadeia produtiva do caulim. Aproximadamente 70% da matéria-prima bruta é rejeitada durante o processo e depositado a céu aberto, pois as indústrias beneficiadoras não tem a preocupação de construir tanques de deposição, lançando a imensa quantidade de rejeito ao meio ambiente (SOUZA NETO, 2006).

O material peneirado é bombeado por gravidade, por meio de tubulações para um sistema de tanques onde se inicia a fase de decantação e sedimentação, segunda lavagem do caulim. Esse sistema é formado por tanques: o primeiro tanque recebe a mistura e é preenchido completamente com água tratada, nele ocorre a separação da fração de maior granulometria através da sedimentação. A fração mais fina, que se posiciona na região

superficial, passa por transbordamento para o segundo tanque, que apresenta um desnível de altura em relação ao primeiro, onde acontece a sedimentação da fração mais grossa e a parcela mais fina é transbordada para o terceiro tanque. Neste dá-se o mesmo procedimento de sedimentação descrito, acontecendo o mesmo no quarto tanque.

A água superficial que não transborda é vazada para outro tanque de onde é reciclada para fase inicial de dispersão do minério bruto. Dos materiais sedimentados, em cada um dos tanques, é escolhido, de acordo com a utilização final e destinado ao tanque de vazamento, de onde será retirado para a realização do próximo processo.

3.2.3.1 Processo de filtração

O processo de filtração consiste em retirar, da melhor forma possível, a água que está misturada com o caulim no tanque de vazamento, para assim reduzir a umidade do mineral. Este processo é realizado por meio do método da prensagem, em que a mistura é recalçada para dentro de filtros prensa, por meio de uma bomba de recalque.

Retida no filtro prensa a mistura é prensada e, assim, a água é eliminada da mistura, os vazios são compactados e o caulim fica armazenado em forma de blocos denominado de "tortas", com aproximadamente 65% de sólidos. Estes blocos são destinados ao último processo de beneficiamento do caulim.

3.2.3.2 Processo de secagem, calcinação e moagem

Os blocos de caulim ainda hidratados são destinados para a fase de secagem para perda total da umidade. A secagem parcial é realizada por meio da evaporação, em que os blocos são expostos diretamente ao sol e ao ar e,

para completar a secagem os blocos de caulim são calcinados em forno a lenha.

Depois da calcinação, os blocos de caulim são colocados em um moinho para trituração e o material coletado corresponde ao caulim beneficiado, produto final de todos estes processos. O caulim é finalmente ensacado e destinado a comercialização.

3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS DOS RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM

Na etapa de extração

Costa et al (2010) comentaram que na etapa da lavragem do caulim, no município de Equador-RN, os principais problemas estão ligados a segurança e saúde dos trabalhadores. Esses trabalham em condições precárias, sem equipamentos adequados, tanto para a sua proteção quanto para o transporte de material. Identificaram também que a exposição prolongada, quando da mineração, devido às partículas sólidas muito pequenas do caulim pode provocar doenças no sistema respiratório dos trabalhadores, como a silicose e levá-los a morte. Mostraram ainda que, escavação do subsolo ou alteração da superfície sem estudo mais aprofundado pode levar a degradação de um ecossistema ou a contaminação de lençóis freáticos, pois no município de Equador tem-se observado indícios de contaminação da água devido à exploração inadequada do subsolo da região, caracterizados pelas quantidades de casos de doenças renais, acima do índice considerado normal.

Etapa de Beneficiamento

O processo de beneficiamento do caulim vem preocupando proprietários, ambientalistas e governantes, devido à quantidade crescente de rejeito gerado. O resíduo grosso do caulim, proveniente da lavagem da

matéria-prima bruta e o resíduo fino do caulim, obtido durante a fase de peneiramento da mistura e que precisam ser descartados, provocam impactos negativos ao meio ambiente. Os resíduos gerados, muitas vezes são lançados diretamente nos ecossistemas, sem serem submetidos a qualquer processo de tratamento para eliminar ou reduzir os constituintes presentes nestes despejos, que podem ser poluentes nocivos ao habitat natural e conseqüentemente, a manutenção da vida quando presentes em teores acima dos toleráveis (NEVES, 2002).

Os responsáveis pelas indústrias de beneficiamento de caulim, em sua maioria não se preocupam em construir tanques de deposição, visto que estes logo ficam repletos, devido a grandes quantidades de resíduos despejados e devem ser esgotados a um alto custo. Dessa forma os resíduos são jogados em áreas não apropriadas, córregos, lagoas artificiais e naturais, rios entre outros (SOUZA NETO, 2006).

Utilização dos resíduos

Devido a grande quantidade de resíduos gerada, as empresas têm utilizado o resíduo grosso para o enchimento da cava das minas desativadas (COSTA et al, 2010).

Por causa da grande quantidade de resíduos gerados pelo beneficiamento do caulim, varias pesquisas vem sendo desenvolvidas, com o intuito de aproveitá-los em diversos segmentos. Essas pesquisas, predominantemente na construção civil, visam proporcionar uma utilização adequada dos resíduos e a redução dos impactos ambientais provocados pelos mesmos.

Pereira e Dantas (2005) utilizaram o resíduo fino na composição de argamassa de assentamento interno. Realizou-se a caracterização do material, conforme as Normas da ABNT. Os resultados classificam o resíduo como pouco plástico. Para avaliar o comportamento mecânico dos traços com a incorporação do material, realizaram-se o ensaio de compressão axial. O

melhor traço obtido na pesquisa foi 1:2:8, de cimento, cal e resíduo de caulim, o qual apresentou uma resistência de 2,5 MPa.

Lima e Dantas (2005) utilizaram os dois rejeitos (grosso e fino), na produção de tijolo ecológico, a ser utilizado na construção civil. Foram realizados ensaios de caracterização do material, conforme as Normas da ABNT. O corpo de prova que alcançou o melhor resultado de resistência aliado a economia, foi o traço composto por cimento, cal, siri e sarrabulho na proporção de 1:1:3:7, respectivamente. O mesmo obteve a resistência a compressão de 4,58 MPa, aos 7 dias de teste, possuindo então uma resistência superior a exigida pela ABNT para tijolos de vedação (1,5 MPa).

Varela et al (2005) estudaram a incorporação de resíduos de caulim e de descarte de tijolos, oriundo da construção civil, na formulação de tijolos cerâmicos. Foi realizada a caracterização química e estrutural nos resíduos. As massas estudadas eram compostas somente pelos dois resíduos e foram sinterizadas em diferentes temperaturas. Foram realizados ensaios com intuito de determinar as propriedades tecnológicas dos tijolos. Os resultados obtidos mostraram que é possível gerar produtos com boas propriedades físicas e mecânicas a partir de resíduos de tijolos e de resíduos provenientes do beneficiamento de caulim. O resíduo de caulim se mostrou como uma matéria prima mais indicada para a obtenção de revestimentos de base clara e melhores propriedades físicas e mecânicas, uma vez que nas massas que possuíam acima de 50% de resíduos de caulim, foram obtidos valores de resistência mecânica referentes a revestimento cerâmicos do tipo Semi-Grês e Grês-Porcelanato, atingindo valores entre 65 MPa e 75 MPa e AA na faixa de 3,5 até 4,5%, quando sinterizadas a 1250°C.

Rocha (2005) estudou a incorporação do resíduo do caulim nos traços de argamassa a serem empregadas em atividades de construção civil. O resíduo foi submetido a uma caracterização física e mineralógica. Foram realizados dois estudos. No primeiro foram incorporados 5%, 10%, 15% e 20% dos resíduos nas argamassas (chapisco, assentamento, emboço e reboco) em substituição a uma parte da cal, mantendo as mesmas proporções de cimento e areia. E no segundo, a areia foi completamente substituída pelo resíduo,

mantendo a mesma proporção de cal nos traços de argamassa de assentamento, emboço e reboco. Seu comportamento mecânico foi determinado através da medida da resistência a compressão simples e resistência a tração indireta. Os resultados obtidos mostraram que os traços de argamassa contendo resíduo de caulim se encontram dentro das Normas ABNT efetivando assim a viabilidade da utilização desse resíduo.

Lima (2005) estudou a potencialidade de resíduo de caulim para uso em blocos de concretos simples sem função estrutural. Fez-se a caracterização física e mineralógica do resíduo. Os ensaios tecnológicos estudaram os traços convencionais 1:2:2, 1:3:3 e 1:4:4 (cimento, areia e brita zero), com a incorporação do resíduo do caulim nas proporções de 15 a 20% em substituição a parte da areia. As propriedades físico-mecânicas foram determinadas através da resistência a compressão simples e absorção de água. Os blocos moldados com o traço 1:2:2, contendo o resíduo de caulim, obtiveram uma menor resistência a compressão simples, apesar de também possuírem uma maior absorção de água, se comparados aos convencionais do mesmo traço. Os valores de resistência e absorção obtidos em todos os blocos moldados com resíduo de caulim estão em conformidade com as normas da ABNT NBR 7184/91 e NBR 1211/91, respectivamente.

Guimarães (2005) estudou a possibilidade de utilização do resíduo proveniente do beneficiamento do caulim como aglomerante, em processo de estabilização química, nos solos utilizados em camadas de estradas vicinais, analisando a sua influência na resistência a compressão simples do solo estabilizado. Inicialmente fez-se a caracterização física e química do resíduo. Em seguida, foram confeccionado corpos de prova com as seguintes porcentagens de resíduos: 5%, 10%, 15% e 20%, em substituição à parte do solo. Esses corpos de prova foram submetidos aos ensaios de compactação, no qual se determinou a umidade ótima (h_{ot}) e a massa específica aparente seca máxima ($y_{smáx}$), e de CBR, no qual se determinou a expansão no solo e o Índice de Suporte Califórnia (ISC). Os resultados obtidos no ensaio de compactação mostraram que o acréscimo do resíduo na mistura proporcionou uma diminuição da $y_{smáx}$ e um aumento da h_{ot} no solo estabilizado, resultando

assim na diminuição da resistência do solo à compactação. No ensaio de CBR, os resultados demonstraram que o incremento de resíduo ao solo proporciona o aumento da expansão da amostra, ainda garantido a sua utilização como subleito (expansão < 3%). Além disso, também provoca uma diminuição do ISC. No entanto, essa diminuição não interfere de maneira grosseira na atuação do solo, uma vez que o valor ISC do solo é pequeno para proporcionar sua utilização como base para pavimento (ISC > 60%). Sendo assim justifica-se a utilização do resíduo de caulim em estabilização de solo de estrada, uma vez que esse reaproveitamento reduzirá os impactos ambientais provocados pelo lançamento inadequados dos resíduos ao meio ambiente.

Souza Neto et al (2004) estudou a possibilidade de utilizar o resíduo, com origem no processamento de caulim, como *filler* nos concretos asfálticos, em substituição aos materiais convencionais como cal e cimento portland. Foram realizados ensaios para caracterização física e química do resíduo. Para verificação da conveniência do uso desse resíduo como *filler* em misturas asfálticas foram realizados ensaios de Viscosidade Saybolt-Furol e de Penetração no mastique. Foram analisados mastiques com diferentes tipos (cal, cimento portland e resíduo) e porcentagem (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40%) de *filler*. Os resultados obtidos mostram que o acréscimo da quantidade de *filler* ao CAP provoca um aumento na viscosidade do mesmo com conseqüente diminuição no valor de penetração. Sendo assim o incremento de filler causa um aumento nas propriedades de rigidez do CAP, melhorando a estabilidade no concreto asfáltico. O resíduo do caulim teve um comportamento, quando associado ao CAP, menos atuante que a Cal e mais atuante que o cimento portland. Portanto, o *filler* resíduo apresentou uma interação com CAP razoável, melhorando sua estabilidade sem torná-lo excessivamente rígido. Os resultados obtidos indicaram que a utilização do resíduo de caulim em revestimento asfálticos é uma alternativa viável.

3.4 ESTUDOS SOBRE MEMBRANAS

3.4.1 Conceitos

Uma definição comumente aceita para membranas é: “Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total, ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (DIEL, 2010).

As membranas cerâmicas são filmes extremamente finos, ou seja, são películas muito finas contendo poros abertos de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto (COT, 1991). Em outras palavras, podemos definir uma membrana, como uma barreira semipermeável entre duas fases, a qual previne um contato intimamente.

3.4.2 Membranas – Características e Aplicações

A membrana pode ser constituída por um material polímero orgânico ou inorgânico, metal, cerâmica ou mesmo líquidos. Aplicação de uma força direcionada (pressão, concentração, potencial elétrico, etc.) pressiona alguns elementos da solução pela membrana, que por sua vez, controla a taxa relativa do transporte de várias espécies e, como toda separação, proporciona um produto com baixas concentrações de um determinado componente e outro produto com alta concentração do mesmo (DELCOLLE, 2010).

O desempenho da membrana é definido em termos de dois parâmetros: fluxo e retenção ou seletividade. Fluxo ou taxa de permeado é a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da

membrana. Seletividade é uma medida da taxa relativa de permeado de vários componentes através da membrana.

A seletividade ou a capacidade seletiva da membrana pode ser definida de várias formas dependendo do tipo do processo aplicado. Por exemplo, processo em que a força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, relativa a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de Rejeição (R). Por outro lado, processos que utilizam membranas densas para a permeação de gases e pervaporação, a capacidade seletiva da membrana é medida através do fator de seletividade (α) ou fator de enriquecimento (β) (HABERT et al, 2006).

A permoseletividade de uma membrana pode ser obtida por diferentes mecanismos:

- Exclusão por tamanho (peneiramento) – a separação ocorre quando as partículas no meio a ser filtrado tem tamanho maior que os poros da membrana.
- Diferença no coeficiente de difusão – movimento aleatório que as pequenas partículas estão sujeitas.
- Diferenças nas cargas elétricas – atração elétrica entre a partícula e o meio filtrante.
- Diferenças na adsorção e/ou na reatividade superficial: forças físico-químicas que fazem com que as partículas ou moléculas ficam imobilizadas na superfície de um meio poroso.

Segundo as várias características relativas a natureza das membranas, estas podem ser classificadas como:

- a) natural ou sintética;
- b) estrutura densa ou porosa;
- c) ação de mecanismo: adsortiva ou difusiva, troca iônica, osmótica ou membranas não seletiva.

As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada irão definir o uso de uma membrana densa ou porosa. Tais características podem ser definidas em função da morfologia e das propriedades funcionais da membrana. Seguindo essa classificação as

membranas densas e porosas podem ser simétricas ou assimétricas, ou seja podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas assimétricas são diferenciadas por uma região muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (porosa ou não), chamada de filme, suportada em uma estrutura porosa (substrato). Se ambas as regiões são constituídas do mesmo material a membrana é chamada assimétrica integral, caso contrário, a membrana é chamada de assimétrica composta (HABERT et al, 2006).

Para as membranas porosas, características como a distribuição do tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são parâmetros morfológicos relevantes. Já para as membranas densas, as características físico-química envolvendo o material usado e as substâncias a serem separadas e a espessura do filme (polimérico ou não) são parâmetros importantes. Quando se trata de membranas compostas às características do suporte poroso devem ser consideradas. Além disso, propriedades de transportes como permeabilidade (gases e líquidos) e seletividades são parâmetros intrínsecos dos processos independentemente do tipo de membrana (DELCOLLE, 2010).

3.5 MATÉRIAS-PRIMAS PARA DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS

As características estruturais das membranas são determinadas através do processo e dos materiais usados na fabricação das mesmas. Dentre os materiais usados para fabricação de membranas inorgânicas, os cerâmicos se destacam, pois permitem que as membranas de tais materiais obtenham alta velocidade tangencial, resultando em um regime de escoamento turbulento que previne a formação de incrustação e garante um alto fluxo de permeável.

Dentre os diversos materiais cerâmicos usados na fabricação de membrana estão: alumina, sílica, zircônia e titânia. Outras matérias-primas

como mulita e cordierita também têm sido mencionadas na preparação de membranas cerâmicas.

A maior parte das membranas cerâmicas é feita de óxidos metálicos, que são por natureza hidrofílicos, por causa da presença de grupos hidroxila (OH-) na superfície. Esta propriedade impede-as de serem usadas em algumas aplicações que requer somente membranas hidrofóbicas, por exemplo, extração de solventes não polares, permeação de vapor, ozonização da água (processo de desinfecção da água) etc. Por isso, modificações podem ser realizadas na superfície de uma membrana inorgânica para torná-la mais ativa adequando-a a processos específicos de separação (DELCOLLE, 2010).

Membranas minerais ou cerâmicas podem ser extremamente versáteis, visto que são feitas de materiais inorgânicos e, portanto, demonstram ter poucas das desvantagens associadas com membranas poliméricas. Camadas de alumina sinterizadas não serão retiradas sob condições de alta temperatura, pressão ou queda de fluxo. Porém, deve-se lembrar que ainda que a própria membrana seja muito resistente a parâmetros extremos de operação, a presença de materiais orgânicos no módulo limita seu desempenho (CHERYAN, 1998).

As membranas de prata apresentam certas desvantagens como, por exemplo, podem ser atacadas por ácido sulfúrico e nítrico e tem alto custo (QUEIROZ, 2004).

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

Pesquisadores empregaram membranas compostas, contendo em sua composição alumina, zircônia e sílica, no processo de ultrafiltração para separação do asfalteno no óleo cru. Constatou-se que as membranas de zircônia mostraram maior fluxo do que membrana de alumina e sílica, pois estas apresentavam baixo nível de interação com asfalteno (TSURU et al, 2001).

Membranas de microfiltração de alumina e de zircônia foram comparadas no trabalho de Pei, Xu e Shi (2000). Os resultados mostraram

que as membranas compostas de zircônia obtiveram maior fluxo e rejeição de óleo (maior eficácia) em relação às membranas de alumina. A razão para este resultado pode estar na elevada energia livre da superfície da zircônia, que pode evitar que os poros da membrana sejam obstruídos por compostos orgânicos.

Dong et al (2009) desenvolveram mulita porosa para uso em suportes de membrana cerâmica utilizando, além da mulita, uma mistura de resíduos industriais, cinzas e bauxita, por prensagem a seco, seguida de queima com temperaturas na etapa de sinterização variando de 1200 a 1550°C. Foi observado que o diâmetro máximo dos poros e o diâmetro médio dos poros diminuíram um pouco no intervalo entre 1200 e 1250°C. Isto foi atribuído, provavelmente, a uma menor densificação no primeiro estágio da sinterização. De 1250 a 1500°C, tanto o diâmetro máximo como o médio cresceram gradualmente, já que durante a sinterização, as partículas maiores receberam materiais e cresceram (reprecipitação). Quando a temperatura de sinterização aumentou de 1500 para 1550°C, o diâmetro máximo do poro continuou aumentando, mas o diâmetro médio dos poros diminuiu isto porque a amostra se tornou muito densa.

3.6 TÉCNICAS PARA O PREPARO DE MEMBRANAS CERÂMICAS

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

3.6.1 Processo Sol-Gel

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

O processo sol-gel envolve a obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol e sua transformação em um gel úmido, que após a retirada do líquido forma o gel seco e poroso que pode ser sinterizado em um sólido denso e amorfo. Aditivos químicos de controle da secagem são adicionados ao sol a fim de se reduzir o tempo de processamento e de se evitar o aparecimento de trincas nas membranas durante a etapa da secagem (LENZA e VASCONCELOS, 2002). Um exemplo são as membranas de zircônia. Como mostra o trabalho de Hao et al (2004). Neste trabalho membranas compostas de alumina-zircônia, preparadas pelo método sol-gel, obtiveram bons resultados em relação a separação de gases (N_2/Ar).

3.6.2 Oxidação Anódica

Membranas de alumina anódica têm sido estudadas extensivamente (MARDILOVICH et al, 1995). Este tipo de membrana é obtido através da oxidação anódica de uma folha de alumínio de alta pureza obtendo-se assim um filme. Durante a oxidação anódica do alumínio uma camada porosa de óxido de alumínio hidratado é formada e adere firmemente ao substrato metálico, tornando-se de difícil remoção. Os filmes de alumina anódica tem sido mais comumente formados em eletrólitos como ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico. A microestrutura destas camadas anódicas, consiste em células hexagonais com um poro situado no centro de cada célula na direção perpendicular a camada macroscópica do metal (alumínio). Os filmes apresentam poros com uma alta regularidade no diâmetro e distribuição. A

voltagem de anodização é diretamente proporcional ao diâmetro e a densidade dos poros, enquanto a espessura é determinada pelo montante de cargas transferidas ou tempo de anodização. Esta voltagem aplicada, provoca um aquecimento localizado na barreira e no eletrólito provocando a dissolução localizada e um conseqüente crescimento do filme (RANDON et al, 1994).

3.6.3 Sinterização

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

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.

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

- **Prensagem**

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

A prensagem pode ser uniaxial ou isostática. Na prensagem uniaxial ocorre falta de uniformidade de pressão dentro do molde provocando diferenças na densidade ao longo da peça prensada. Em compensação, neste

tipo de prensagem há possibilidade de se produzir peças das mais variadas formas, além de ser possível promover automação no sistema e, assim, ter uma alta taxa de produção.

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

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

- **Extrusão**

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

A extrusão é uma técnica de conformação bastante produtiva. É aplicada para produção em grande escala, mas também pode ser feita em escala laboratorial. Peças como tijolos e telhas, materiais refratários, porcelanas elétricas, substratos magnéticos e elétricos, tubos cerâmicos, membranas tubulares, assim como, substratos para membranas tubulares podem ser produzidos por extrusão (SILVA, 2006).

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

A Figura 3.1 mostra uma extrusora de parafuso sem-fim simples. A massa cerâmica, previamente preparada e com teor de umidade controlada, é colocada no sistema de alimentação onde é forçada pelo parafuso sem-fim. O ar presente na massa é retirado por uma bomba de vácuo conectada ao sistema. As características reológicas da massa também devem ser levadas em consideração.

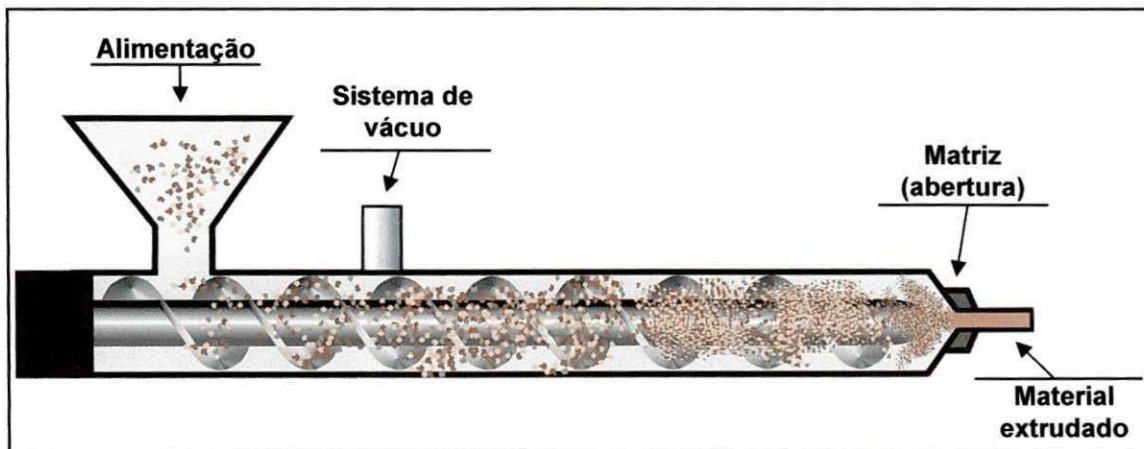


Figura 3.1 – Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples.
Fonte: França, 2004.

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

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

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

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

- **Etapa de Aquecimento**

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

- **Etapa de Sinterização**

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

- **Etapa de Resfriamento**

Finalmente, no final do processo de queima, vem a fase de resfriamento onde podem ocorrer algumas transformações de fase. Por isso, a taxa de resfriamento deve ser lenta o suficiente para evitar o surgimento de vários

defeitos, tais como, trincas, deformações e até mesmo quebras. Nesta fase a peça também pode sofrer retração.

As membranas produzidas pelo processo de sinterização terão porosidade final e tamanho médio de poros que estão relacionados com a massa e com a curva de queima, ou seja, a temperatura durante todo o processo. Em se tratando da massa, a composição, a densidade, o tamanho das partículas, bem como a sua distribuição e o formato do pó, são os parâmetros mais importantes. Com relação a temperatura, variáveis como taxas de aquecimento e de resfriamento, além do tempo de permanência à temperatura máxima de sinterização são os pontos mais relevantes. Todos estes parâmetros estão interrelacionados e devem ser considerados isoladamente (SILVA, 2006). Esta técnica também pode ser utilizada para polímeros e para metais.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS

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

Dependendo da aplicação, estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação. Portanto, qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária a sua caracterização, pois só assim é possível se determinar qual tipo de aplicação a membrana estará apta a ser utilizada (HABERT, BORGES e NOBREGA, 1997).

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

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

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

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

3.7.1 Caracterização de Membranas Cerâmicas Porosas

Diversos métodos têm sido propostos para a caracterização da morfologia de membranas cerâmicas porosas. A observação direta da morfologia da membrana pode ser feita por microscopia eletrônica e, em alguns casos, por microscopia ótica. Outras técnicas de caracterização são a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio e a permeabilidade. (SILVA, 2006).

3.7.1.1 Microscopia Eletrônica

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

3.7.1.2 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 cerâmica seca, em função da pressão aplicada. O método baseia-se na equação de Laplace (Equação 3.1) que fornece uma relação entre o raio do poro (r_p) e a pressão (P) necessária para se vencer a tensão superficial entre o líquido (mercúrio) e o material da membrana, ou seja:

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

Onde:

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

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

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

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

3.7.1.3 Permeabilidade

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

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

Onde:

J – Fluxo permeado;

ε – Porosidade da membrana;

η – Viscosidade do líquido penetrante;

τ – Tortuosidade;

ΔP – Gradiente de pressão;

Δx – Espessura da membrana.

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

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

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

Onde:

n – número de poros;

r – raio dos poros;

A – Área da membrana.

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

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

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

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

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

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

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

controle da temperatura na etapa de sinterização e do tempo de permanência a esta temperatura.

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

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

3.8 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Os processos de separação com membranas porosas baseiam-se na permeação de uma ou mais componentes de uma mistura através de uma membrana seletiva. Nesses processos uma corrente de alimentação é fracionada em duas, uma de concentrado e outra de permeado. O concentrado contém tudo aquilo que ficou retido na membrana e o permeado a fração filtrada. Nas membranas tubulares a filtração ocorre em fluxo cruzado. Neste tipo de filtração, uma parcela da solução atravessa a membrana deixando para trás as partículas rejeitadas que se juntam a parcela remanescente da corrente de alimentação. Como existe um fluxo contínuo junto à superfície, as partículas rejeitadas não se acumulam e a corrente de entrada é dividida em duas: permeado e concentrado (LUCENA FILHO, 2000).

Os processos com membranas para os quais a diferença de pressão é a força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosa. Em função da natureza e no tipo de soluto e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmos

densas, são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Os processos de MF, UF, NF e OI podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta sequência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados (poros cada vez menores) (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006).

3.8.1 Microfiltração

A microfiltração tem sido usada desde meados do século XX com a produção de membranas microporosas sintéticas baseadas em celulose. Nos últimos 30 anos, a microfiltração foi utilizada em vários processos industriais. Atualmente sua aplicabilidade está progredindo em várias áreas como, por exemplo, no tratamento de água para consumo humano.

A microfiltração é um processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica que utiliza membranas porosas com diâmetro médio dos poros entre 0,1 a 10 μm , (MERIN e DAUFIN, 1989). Geralmente partículas suspensas e colóides são retidas enquanto macromoléculas e sólidos dissolvidos passam através da membrana. As suas aplicações principais incluem remoção de bactérias, materiais floculados ou sólidos suspenso.

Nos processos com membranas é necessária a existência de uma força motriz para que ocorra o transporte da espécie (de interesse) através da membrana. A grande maioria dos processos com membranas são atérmicos (não utilizam energia térmica para mudança de fase) e o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão ou de concentração. O transporte das diferentes espécies pela membrana pode ocorrer por mecanismos diferentes: conectivo ou difusivo. O uso de um dos mecanismos ou ambos depende da força motriz empregada e da morfologia da membrana. A microfiltração está classificada entre a ultrafiltração e a

filtração convencional e a separação de partícula de material distinto ocorre espontaneamente e em função de seus tamanhos, independente da densidade do material a se separar. Esse processo de separação se baseia no efeito peneira molecular e macromolecular que é limitado pela superfície da membrana (DELCOLLE, 2010).

Dois métodos podem ser aplicados na microfiltração, o convencional e o tangencial. No método convencional, a corrente de alimentação flui em direção perpendicular a superfície da membrana, havendo alta concentração de partícula na superfície e/ou nos poros da membrana, o que se torna prejudicial ao processo com o tempo, pois haverá formação de uma camada sólida (camada de polarização) que irá diminuir significativamente o fluxo e consequentemente a eficiência da filtração. Já na filtração tangencial, a formação dessa camada pode ser reduzida devido a passagem da corrente da alimentação ser paralela a superfície da membrana, conforme mostra figura 3.2.

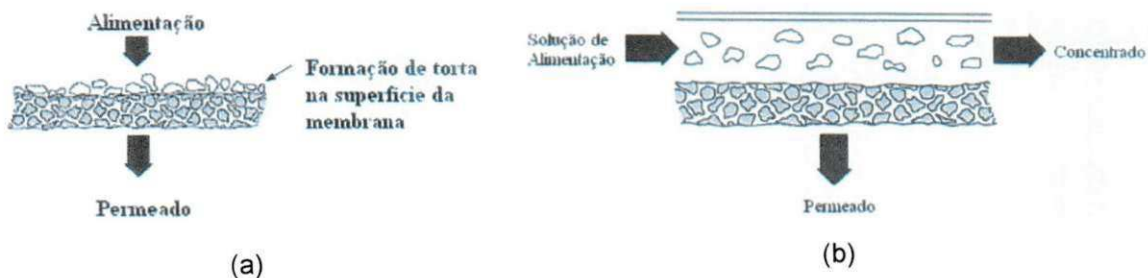


Figura 3.2 – Comparação entre os métodos convencionais (a) e tangenciais (b).

No processo de microfiltração, o gradiente de pressão através da membrana deve conduzir o solvente e as pequenas espécies pelos seus poros, enquanto as moléculas maiores devem ser retidas.

A eficiência da filtração tangencial é primariamente uma função dos parâmetros de operação e é medida pela taxa do fluxo do permeado e sua qualidade. Dentro os fatores que podem afetar o desempenho da filtração tangencial estão: pressão transmembrana, velocidade tangencial, temperatura, tamanho do poro da membrana, viscosidade e densidade da mistura de alimentação.

O processo de microfiltração tangencial pode ser:

- Descontínuo (ou batelada): O produto a ser filtrado é recirculado tanto quanto necessário até se obter a concentração desejada de sólido no tanque de alimentação ou até que o mesmo atinja os limites de fluidez. Nesse momento diminui a eficiência da filtração e o processo é interrompido.
- Contínuo: Parte do volume do concentrado é retirado continuamente de circulação. O volume equivalente a soma do volume concentrado retirado e do volume filtrado, obtido a partir do instante em que é introduzido no tanque de alimentação.

A microfiltração tangencial pode ser processada de dois modos: mantendo-se a pressão constante através do meio filtrante, com conseqüente perda de vazão ou aumentando-se a pressão para manter a vazão.

Os fenômenos hidrodinâmicos relativos aos processos com membranas podem ser quantificados por diferentes parâmetros, como: tensão de cisalhamento ou taxa de deformação na parede da membrana, velocidade tangencial, pressão transmembrana, resistência da membrana e da camada da polarização, número de Reynolds e efeitos de superfície das partículas com meio filtrante.

As principais causas para o decréscimo do fluxo permeado através da membrana são: polarização por concentração, formação da camada gel e *fouling*.

Os processos de filtração tangencial são principalmente caracterizados pela formação da camada de polarização na membrana que ocorre logo no início do processo e é manifestada pela diminuição do fluxo permeado e alteração nas propriedades seletivas da mesma.

Outros fenômenos existentes em processos com membranas podem provocar alterações irreversíveis na membrana devido às espécies presente na solução a ser processada. O conjunto dessas alterações é chamado de incrustação ou *fouling*. Ao contrário desse, a polarização é um fenômeno reversível em nível da camada limite, podendo ser controlada, por exemplo, com condições de operação com fluxo reverso. Em termo simples a

polarização por concentração é o acúmulo na superfície da membrana, de moléculas do soluto retidas pela mesma que estão na corrente de alimentação em processo de ultra e microfiltração (AL-MALACK; ANDERSON, 1997).

O *fouling* pode ser causado por diferentes fenômenos, tais como adsorção das moléculas de soluto, fechamento (oclusão) dos poros da membrana e acúmulo de material em suspensão na superfície da membrana. Na adsorção, as moléculas ficam aderidas as paredes dos poros ou na superfície da membrana devido a interação física e/ou química com o material. Na oclusão, as moléculas têm tamanho muito próximo aos dos poros da membrana e são forçadas a atravessá-los pela aplicação de pressão durante o processo, conduzindo ao bloqueio dos poros (na superfície ou interior da membrana). Quando se tem soluções de macromoléculas, próximo a superfície da membrana, uma alta concentração pode ser alcançada de modo a permitir a formação de um gel (torta) nessa região, restringindo a passagem do solvente ou permeado (DELCOLLE, 2010).

Um declínio acentuado e reversível no fluxo transmembrana caracteriza o efeito de polarização por concentração, enquanto que um declínio em longo prazo e irreversível distingue o *fouling*, causado pela formação da camada gel devido às camadas de polarização por concentração, adsorção e oclusão (COUTINHO, 2008).

Tanto o fenômeno de polarização por concentração como incrustação representam resistências adicionais ao transporte de massa pela membrana.

3.9 APLICAÇÕES DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

Membranas cerâmicas podem ter diversas aplicações úteis. Na filtração do caldo da cana-de-açúcar, por exemplo, essas membranas podem ser usadas em vários estágios, do produto bruto até o refino do açúcar (DELCOLLE, 2010).

Clarificação de suco natural como maçã e uva são também uma das mais amplas e bem sucedidas aplicações de membranas cerâmicas. Tais membranas são uma alternativa particularmente atrativa por substituir métodos convencionais, pois produzem clarificação superior de sucos a baixo custo comparado com processos convencionais de clarificação (SONDHI; BHAVE; JUNG, 2003).

Membranas cerâmicas resistem ao ataque biológico e esterilização a vapor, havendo menor contaminação por bactéria. Tal aspecto é de grande interesse para indústrias do setor alimentício e farmacêutico. No trabalho de DelColle et al (2010) tubos microporosos de alumina com partículas de prata em sua estrutura foram usados para a microfiltração de suspensões de bactéria do soro residual do processo de queijo. Constatou-se que esses tubos foram eficientes na retenção de bactérias devido as partículas de prata aderidas na estrutura cerâmica porosa.

Koltuniewicz e Field (1996) estudaram experimentalmente a separação de óleo presente em água por meios de membrana, variando parâmetros que influenciam diretamente o processo, tais como: pressão transmembrana, regime de escoamento, concentração de óleo e temperatura. O desempenho de membranas cerâmicas e poliméricas foi comparado e constatou-se que as membranas cerâmicas demonstraram (dentro das condições estudadas) melhor desempenho, tendo pouca diminuição do fluxo transmembrana e inibição do efeito de polarização.

O uso de membrana cerâmica na indústria do óleo de soja também está sendo estudado, visto que o óleo de soja é extraído dos grãos normalmente por hexano, que depois precisa ser removido por destilação. Isso acarreta o aumento de consumo de energia de uma planta típica para produção de óleo de soja. O uso da tecnologia de membranas nessa área tem crescido nos últimos anos, devido a certas vantagens que apresentam como: melhoramento do processo de produção (simplificação do processo), redução do consumo de energia e a produção de águas residuárias, com possibilidades de ausência de insumos químicos (MOURA et al, 2007).

A viabilidade do processo com membranas para remover o solvente de óleo vegetal cru foi examinado por Köseoglu, Lawhon e Lusas (1990). Constataram que as membranas poliméricas foram prejudicadas pelo hexano. Se o hexano é parcialmente separado por ultrafiltração, usando membranas cerâmicas, o consumo de vapor pode ser menor que o processo de destilação comum, sem dano a essas membranas.

Membranas cerâmicas também foram usadas com êxito em sistema tinta/água para recuperação de tintas de impressão. Poros com tamanho de 0,2 μm formam uma barreira suficiente para pigmentos coloridos. Mas o alto custo de módulos cerâmicos limita seu uso em condições de operação extrema (PSOCH et al, 2004).

Vários compostos inorgânicos podem causar significativa *fouling* em membranas durante a microfiltração. Muitos desses compostos estão presentes nos alimentos e nas águas de superfície. Uma consequência direta do *fouling* causado por estes e outros compostos é o alto custo de manutenção e limpeza da membrana. Como resultado, dependendo da natureza e extensão do *fouling*, a restauração do fluxo pode requerer agentes potentes de limpeza que podem reduzir a vida útil da membrana. Para membranas de acetato de celulose que tem um limite de pH, de temperatura e de tolerância ao cloro, isso pode se tornar um problema, contrário de outras membranas poliméricas e inorgânicas que podem tolerar procedimentos de limpezas agressivos (DIEL, 2010).

Membranas cerâmicas são ideais para limpeza com agentes químicos a altas temperaturas. Solda caustica cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e ácidos inorgânicos fortes podem ser usados aliados ou não a esterilização a vapor. Fluxo reverso também pode ser usado como método de limpeza das membranas. Tal método consiste na inversão do fluxo permeado por aplicar pressão no lado do permeado (SONDHI; BHAVE; JUNG, 2003). Desta forma o líquido do permeado é forçado a voltar através da membrana para o lado da mistura da alimentação. Esse procedimento auxilia a reduzir o *fouling* e aumentar a eficiência da filtração.

Hyun e Kim (1997) avaliaram a eficiência na separação do óleo de emulsões para membranas compostas de alumina e de zircônia, ambas com parâmetros de operações iguais. Em ambos os casos houve uma queda no fluxo do permeado, mas abrupta para membrana composta de alumina (de 280 para 50 L/m²h em 20 minutos de operação) devido a camada criada na superfície da membrana pelo acúmulo das gotículas de óleo, aumentando a resistência ao fluxo. O *fouling* foi pouco pronunciado para membrana composta de zircônia e as duas membranas apresentaram quase 100% de eficiência na rejeição de óleo.

Nabi, Aimar e Meireles (2000) estudaram o efeito da adsorção de uma emulsão de óleo de oliva pouco estabilizada (5% em óleo) e do óleo puro na superfície da camada de zircônia. Em parte da membrana comercial (Carbosep) tubular foi constatado que a gota de óleo desapareceu rapidamente por dentro dos poros por capilaridade, já a emulsão de óleo em água permaneceu na superfície. Quando tentaram lavar a superfície com água destilada, só foi possível eliminar parte da emulsão. Diante dessas observações puderam concluir que a superfície da membrana era altamente hidrofóbica.

No trabalho de Delcolle, Longo e Fontes (2007) o processo de desemulsificação foi estudado usando como meio filtrante tubos cerâmicos (a base de alta alumina) impregnados com solução portadora de zircônia que após tratamento térmico obtiveram em sua estrutura porosa aglomerados de nano partículas de zircônia. Os tubos foram testados através do processo de microfiltração tangencial para avaliar o desempenho na separação de emulsões óleo vegetal/água. Foi constatado por meio de várias análises que o método de impregnação foi satisfatória, pois a presença de zircônia na estrutura porosa dos tubos influenciou de forma significativa (dentro das condições estudadas) tanto o fluxo de permeado como a rejeição de óleo, que obteve um índice de rejeição de óleo de quase 100%.

O mecanismo de separação de emulsões óleo/água através de membranas cerâmicas de microfiltração e a influência de parâmetros de operação foram investigados por Wang, Xu e Shi (2000), com o objetivo de

estudar a possibilidade de aplicação de membranas de zircônia de microfiltração para tratar emulsões como resíduo da laminação de uma indústria de aço. Como resultados observaram que o pré-tratamento de emulsões residuárias pode promover alto fluxo e alta eficiência na rejeição de óleo.

Kuca e Szaniawska (2009) avaliaram a microfiltração com membranas cerâmicas no tratamento de efluentes a partir do processamento da indústria do peixe. O experimento foi conduzido em uma unidade de filtração tangencial piloto, constituída de um módulo de membrana cerâmicas tubulares com vinte três canais e MMC de 150kDa, diâmetro interno de 3,5mm, comprimento de 1.178mm, área de permeação de 0,35 m² e recirculação por bombeamento. A alimentação do sistema constituiu de um efluente da indústria de peixe com ou sem adição de 12,3% em massa de NaCl. As pressões de trabalho foram entre 0,5 e 2bar. A velocidade tangencial do fluido foi controlada em 4m/s, numa temperatura constante de 20°C. Os autores concluíram que a seletividade permeabilidade e o *fouling* das membranas cerâmicas dependem do pH pressão transmembrana e da presença do cloreto de sódio na alimentação foi observado que o aumento do pH e a adição de 10% de NaCl causaram uma redução da retenção do BSA por causa da dificuldade de agregação das proteínas e da redução da adsorção na superfície da membrana. Também foi observado que o *fouling* aumenta com adição de NaCl da solução de BSA. Na filtração do efluente foram determinados valores consideráveis na retenção da carga orgânica, 81% de proteínas, 72% DBO e 60% de DQO. Os autores salientaram que comparando os resultados com diferentes autores, o processo de filtração é muito influenciado pelos parâmetros de controle.

Lira (2010) avaliou o processo de clarificação e esterilização comercial de água de coco através do uso de membranas cerâmicas de microfiltração e ultrafiltração. Os experimentos foram realizados através da filtração tangencial, com diferença de pressão aplicada a membrana igual a 3,0 a 8,0kgf/cm², utilizando membranas cerâmicas tubulares de microfiltração, de alumina e cordierita, confeccionada em laboratório; duas membranas

comerciais de microfiltração com poros de 0,20 e 0,45 μm da Kerasep® e uma membrana de ultra filtração comercial da Rhodia Francesa, em sistema de 11,6 cm^2 de área. A vazão de circulação da alimentação foi mantida constante e igual a 2000 l/h. As membranas de alumina e as membranas comerciais de alumina e titânia, com tamanho de poro de 0,8; 0,20 e 0,45 são as mais indicadas para uso no processo de esterilização da água de coco verde restando boa parte da microbiana contaminante inicial. As membranas de alumina com diâmetro médio de poros de 0,74 μm foram as que apresentaram melhores fluxos permeados na pressão de 3 kgf/cm^2 . E a membrana de alumina titânia com diâmetro médio de poros de 0,20 μm foi a que apresentou a menor queda de fluxo permeado ao aumentar a pressão de trabalho de 3 para 8 kgf/cm^2 . Porém, o aumento da pressão de trabalho promoveu maior aderência da matéria retida a superfície da membrana, dificultando a limpeza e a recuperação do fluxo hidráulico inicial.

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

Silva (2006) desenvolveu membranas tubulares de cordierita conformadas pelo processo de extrusão, utilizando quatro temperaturas de sinterização diferentes (1150, 1200, 1250 e 1280°C), com um patamar constante de 60 min e observou que a elevação da temperatura de

sinterização, provocou diminuição da porosidade e aumento no tamanho dos poros das membranas. A diminuição da porosidade ocorreu porque a elevação da temperatura de sinterização provocou, além de crescimento de grãos, formação de fase líquida, conferindo uma maior densificação. Por outro lado, o aumento no diâmetro médio dos poros das membranas se deveu provavelmente ao escoamento da fase líquida formada, preenchendo os poros menores e conseqüentemente aumentando os poros maiores. Quanto ao ensaio de fluxo tangencial com água destilada, as membranas sinterizadas a 1280°C obteve o maior fluxo, seguindo-se das de 1250, 1200 e, finalmente, as de 1150°C, isto porque o fluxo é mais influenciado pelo tamanho do poro do que pela porosidade.

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

França (2004) demonstrou que as membranas cerâmicas tubulares assimétricas confeccionadas a partir de aluminas nacionais (brasileiras) quando utilizadas no tratamento de efluentes sintéticos apresentou elevada eficiência com relação a turbidez, reduzindo os valores para próximos de zero, principalmente com as membranas cerâmicas que apresentaram menor espessura da camada ativa e maior uniformidade da alumina.

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

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

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

No desenvolvimento e escolha da composição da massa cerâmica, usamos como referencia o trabalho publicado por Silva, 2006, substituindo a alumina por resíduos de caulim, obtendo-se assim os seguintes materiais, com suas respectivas quantidades:

- argila ball clay proveniente de Alhandra – PB → 45%
- bentonita proveniente de Boa Vista – PB → 3%
- talco proveniente de Ponta Grossa – PR → 17%
- resíduos de caulim – PB → 35%

O resíduo de caulim classificado como resíduo fino foi obtido na indústria de beneficiamento de caulim, INCOGEL LTDA, localizada no Sítio Barra III, s/n-KM 250, BR 230 zona rural Assunção, Paraíba. Esta indústria tem uma média de extração de caulim bruto de 2.000.000 kg/mês e uma produção final de apenas 600.000 Kg/mês.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Caracterização Física e Mineralógica da Massa Cerâmica

4.2.1.1 Caracterização Física

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

- **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 200 (abertura 0,074 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 foi feita através da análise termogravimétrica (TG); análise química através da fluorescência de raios-X e difração de raios-X (DRX).

Análise Térmica

As análises termogravimétricas (TG) são uteis em processos de produção cerâmica para indicar as temperaturas em que ocorrem as perdas de massas. Este ensaio foi importante, pois auxiliou na definição das taxas de aquecimento e do patamar utilizado na curva de queima.

As amostras foram processadas em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074 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 realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

• **Análise Química**

A massa cerâmica foi submetida à análise química de fluorescência de raios-X. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720, de radiação de Ródio, marca Shimadzu. O ensaio foi feito no laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

• 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 Difratômetro 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 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para este ensaio as amostras foram submetidas ao processo de secagem em estufa com temperatura controlada em 95°C por um período de 24 h. Após a secagem, as massas foram trituradas em almofariz e passadas em peneira ABNT nº 200 (abertura 0, 074 mm) e submetidas ao ensaio de difração de raios-X.

A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no software do *Powder Diffraction File 02* (PDF - 02) do *International Center For Diffraction Data* (ICDD, 2008).

Preparação das Membranas Cerâmicas

As etapas de preparação das membranas cerâmicas. O processo está descrito no fluxograma da Figura 4.1.

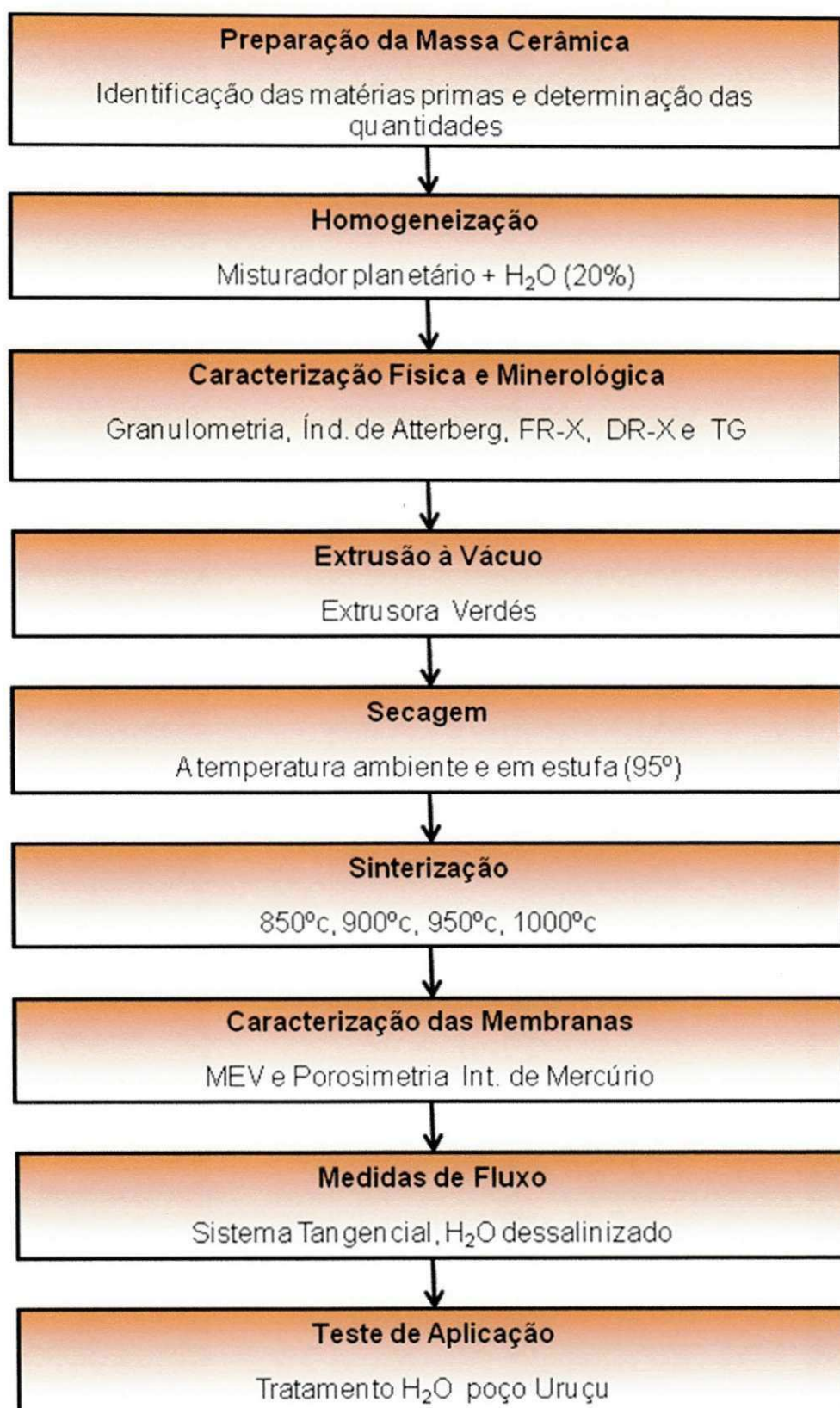


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de produção das membranas cerâmicas.

- **Massa Cerâmica**

A massa cerâmica foi submetida à moagem a seco em moinho de bolas para minérios, tipo Bond, marca Marconi, modelo MA 701/21, localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. O tempo de moagem para cada composição foi de 6 horas a uma rotação de 40 rpm. Após a moagem, a composição transformou-se numa massa homogênea, que em seguida foi passada em peneira ABNT nº 200 (abertura 0, 074mm).

- **Homogeneização**

A massa cerâmica foi homogeneizada em um misturador planetário com teor de umidade de aproximadamente 20%. Em seguida, foram colocados aditivos líquidos até a obtenção de uma massa com plasticidade adequada ao processo de extrusão.

- **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 – 10,67 mm;
- diâmetro interno – 7,58 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 4.2 mostra as curvas de queima identificando a temperatura máxima de sinterização.

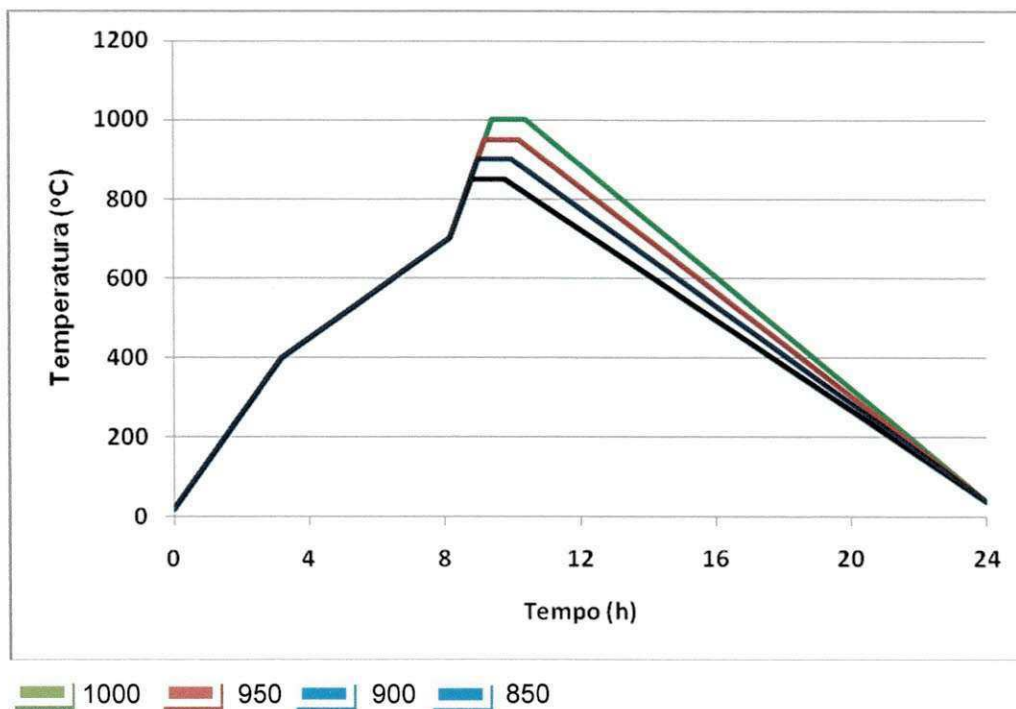


Figura 4.2 – Curvas de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas.

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.

As taxas de aquecimento foram as seguintes:

Taxa 1: 2°C/min – A partir da temperatura ambiente até atingir 400°C;

Taxa 2: 1°C/min – A partir da temperatura de 400°C até atingir 700°C;

Taxa 3: 4°C/min – A partir da temperatura de 700°C até atingir as seguintes

temperaturas: 1ª curva – 850°C

2ª curva – 900°C

3ª curva – 950°C

4ª curva – 1000°C

Tempo no patamar de queima de cada uma das quatro curvas: 1h 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.

Análise Dimensional

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

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

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

Onde:

R – retração da membrana (%).

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

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

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura das membranas cerâmicas, bem como, a distribuição e tamanho de poros foi realizada por meio das micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura SSX-550 Superscan Marca Shimadzu. As amostras foram metalizadas com ouro.

- tensão de 15 KV
- faixa de magnificação: de 1000 a 5000 X.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande- UFCG

• 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 μ m a 360 μ m), além disso, fornece outras informações relativas à estrutura da amostra, permitindo assim, uma caracterização física precisa. Entre os dados resultantes da porosimetria, os principais são: porosidade percentual, volume total dos poros, distribuição do tamanho dos poros de acordo com o volume ocupado pelo mercúrio.

O ensaio de porosimetria de mercúrio nas membranas, de acordo com a composição apresentada, sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C foi realizado no laboratório de cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. O equipamento utilizado para o ensaio foi o porosímetro de mercúrio, marca Aminco-USA, modelo 5000 PSI.

• **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 (850°C, 900°C, 950°C e 1000°C).

O sistema consiste de uma bancada contendo os seguintes componentes:

- reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;
- bomba centrífuga, marca Procon, série 5, 1725 rpm, pressão máxima de 250 psi (17 bar), acionada por motor elétrico monofásico com potência de 1/2 CV,
- um reator de aço inox, com vedações de anéis “oring”, 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;

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

Foi colocada água dessalinizada, dentro do reservatório e acionou-se a bomba centrífuga, estabilizando a pressão em 3,0 Bar, a qual permaneceu constante em todas as membranas ensaiadas, logo após, aguardou-se tempo necessário até o surgimento da primeira gota para fazer a coleta de água permeada pela membrana.

A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática do sistema de fluxo tangencial usado para medida da permeação da água destilada através da membrana cerâmica.

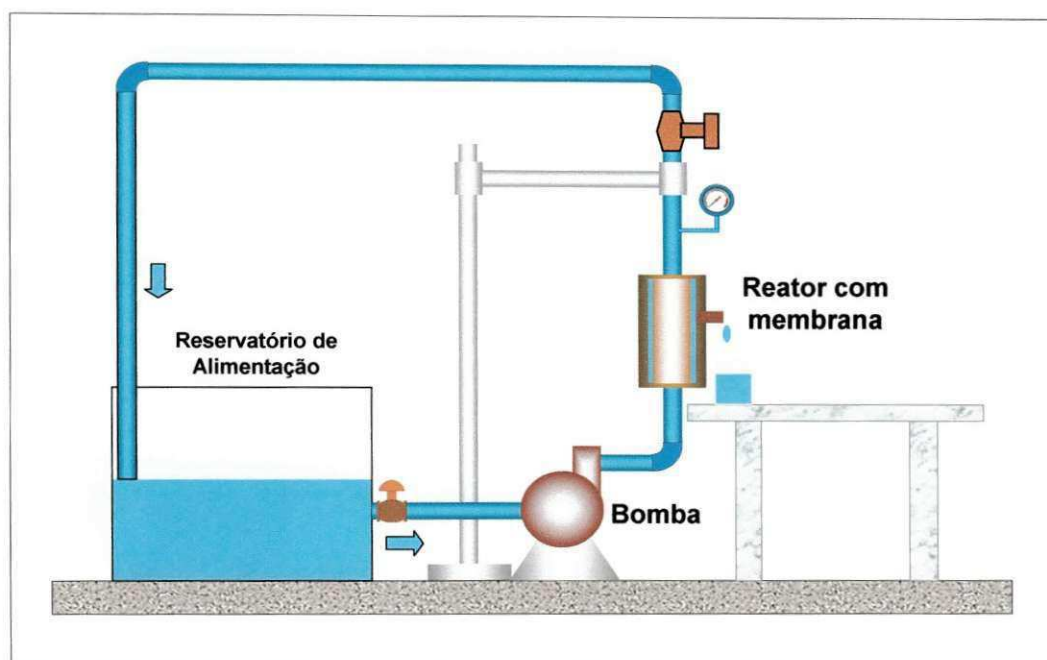


Figura 4.3 – Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo tangencial provocando a permeação da água através da membrana.

Fonte: Adaptado do Silva, 2006.

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 4.4.

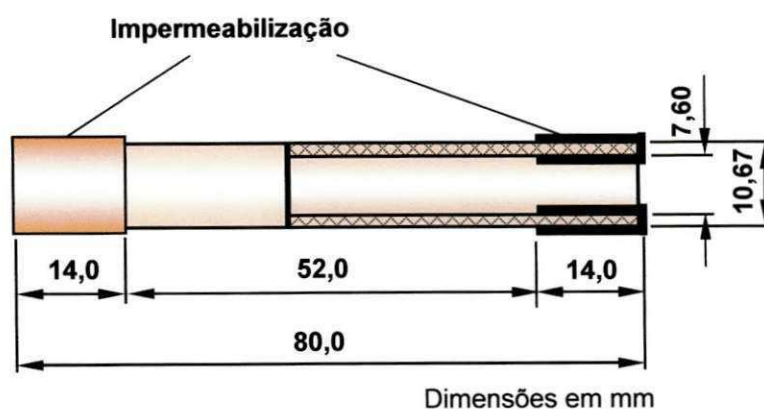


Figura 4.4 – Principais dimensões da membrana para efeito de cálculo e determinação de fluxo permeado em função do tempo.

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

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

Onde:

d – diâmetro interno da membrana.

$$d = 7,60 \text{ mm} = 0,00760 \text{ m.}$$

l – comprimento útil da membrana.

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

$$A = \pi \times 0,00760 \times 0,052 \Rightarrow A = 1,24 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

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

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

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, $A = 0,001241 \text{ m}^2$.

Os valores dos fluxos permeados foram calculados usando planilhas eletrônicas usando o programa Excel.

Aplicação das Membranas em Tratamento de Água do Poço de Uruçu

Para aplicação das membranas desenvolvidas neste estudo escolheu-se uma amostra de água proveniente do poço artesiano de um lugarejo denominado Uruçu, que é uma pequena comunidade, situada no município de São João do Cariri, a 215 km da capital João Pessoa, com cerca de 250 habitantes, localizada no semiárido do Nordeste do Brasil, com baixíssimo índice pluviométrico. Um problema que normalmente está associado a estas comunidades do semiárido é a falta de água potável. Atualmente só existem duas fontes de água: águas de chuva (rara e pouca) e águas do poço artesiano. A água do poço não é potável, pois tem uma elevada turbidez, além de ser extremamente salobra. Existe um projeto em parceria com o Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da UFCG onde foi instalado um sistema de dessalinização de águas na referida comunidade utilizando a água do poço artesiano. As membranas cerâmicas podem ser utilizadas como sistemas auxiliares, funcionando como um pré-filtro para o sistema de dessalinização, ou seja, o sistema de osmose inversa.

Análises da Água do Poço de Uruçu

Análise Físico-química

A análise físico-química da água do Poço de Uruçu 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;

Medidas de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Poço de Uruçu

Este ensaio foi feito por meio de fluxo tangencial utilizando a mesma metodologia feita para água dessalinizada, conforme já descrito no item e de acordo com a Figura 4.3. Os ensaios foram feitos com quatro membranas cerâmicas, as quais foram sinterizadas à 850°C, à 900°C, à 950°C e à 1000°C, respectivamente.

Fluxo Relativo das Membranas

O fluxo relativo das membranas foi determinado comparando-se o fluxo das membranas em água dessalinizada e em água do poço de Uruçu, conforme equação abaixo:

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

Onde:

J_R – Fluxo relativo;

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

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

Rendimento das Membranas Cerâmicas

O rendimento das membranas foi determinado em função da separação das partículas sólidas em suspensão presentes na água do poço de Uruçu. Esta separação é observada de acordo com os valores obtidos da turbidez da água do poço antes e depois da passagem pelas membranas. O equipamento utilizado para medir a turbidez foi o turbidímetro da marca Hach, modelo 2100p-Turbidimeter, com escala de medição de 0 a 1000 NTU.

A fórmula utilizada para cálculo do rendimento foi a seguinte:

Rendimento com relação a turbidez:

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

Onde:

R – rendimento da membrana (%);

C – concentração das partículas sólidas em suspensão da água do poço de Uruçu permeada pela membrana;

C_0 – concentração das partículas sólidas em suspensão da água bruta do poço de Uruçu

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.

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 cerâmica através da Microscopia Eletrônica de Varredura e porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio, e a medição de fluxo com água dessalinizada, assim como, da aplicação na separação de partículas em suspensão da água do poço de Uruçu.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MASSA CERÂMICA ANTES DA SINTERIZAÇÃO

5.1.1 Caracterização Física

5.1.1.1 Análise Granulométrica

A Tabela 5.1 e Figura 5.1, estão apresentadas os resultados da distribuição granulométrica da massa cerâmica antes da queima.

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

Diâmetro das Partículas (μm)			
D 10%	D 50%	D 90%	D Médio
2,29	24,11	64,72	29,04

A Tabela 5.1 apresenta a distribuição do tamanho das partículas da massa cerâmica antes da sinterização. Considerando-se a fração cujas partículas têm diâmetro até 2,29 μm , percebe-se que a massa apresenta um baixo percentual desta fração, ou seja, apenas 10%; Para diâmetros de até 24,11 μm , um percentual de 50% e para diâmetros de até 64,72 μm totaliza 90% da massa. O diâmetro médio das partículas foi de 29,04 μm .

Baseando nesses valores e sabendo que há uma relação entre tamanho de poro e diâmetro de partícula (BURGGRAAF e COT, 1996).

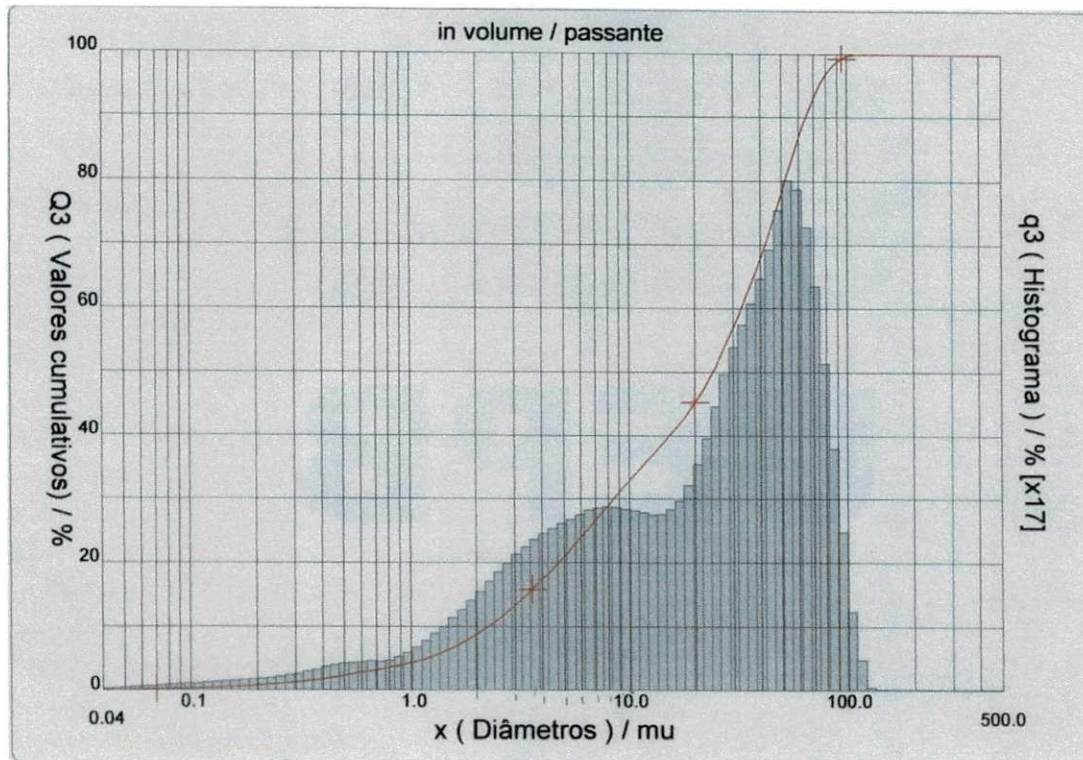


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica da massa cerâmica antes da sinterização.

5.1.1.2 Índices de Atterberg

Tabela 5.2 – Índices de Atterberg da massa cerâmica antes da sinterização.

Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
35,2	20,0	15,2

A Tabela 5.2 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 35,2% 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 20% 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 15,2%. 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).

5.1.2 Caracterização Mineralógica

5.1.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 5.2 mostra a curva da análise termogravimétrica da massa cerâmica. Observa-se uma perda de massa de 2,26% até 200°, proveniente da água livre e adsorvida existente. De 200°C a 700°C, observa-se uma acentuada perda de massa, em torno de 6,89% em consequência da perda de matéria orgânica e de hidroxilas. A partir dos 700°C até 1.000°C, final do processo, ocorre uma perda de massa de 1,23% provocada pela decomposição e perda de carbonatos e hidroxila. A perda total de massa foi de 10,38%, observa-se que ocorreram perdas mais acentuadas nos intervalos entre 400°C e 700°C.

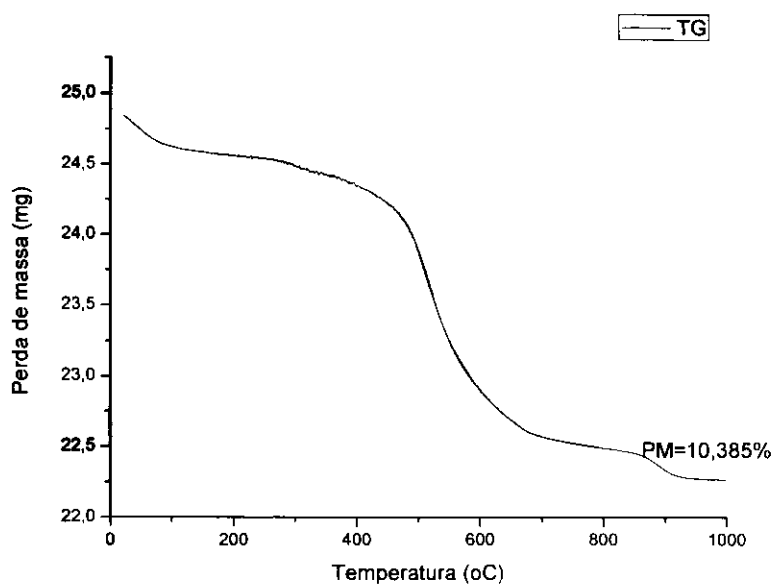


Figura 5.2 – Curva TG da massa cerâmica antes da sinterização.

5.1.2.2 Análise Química

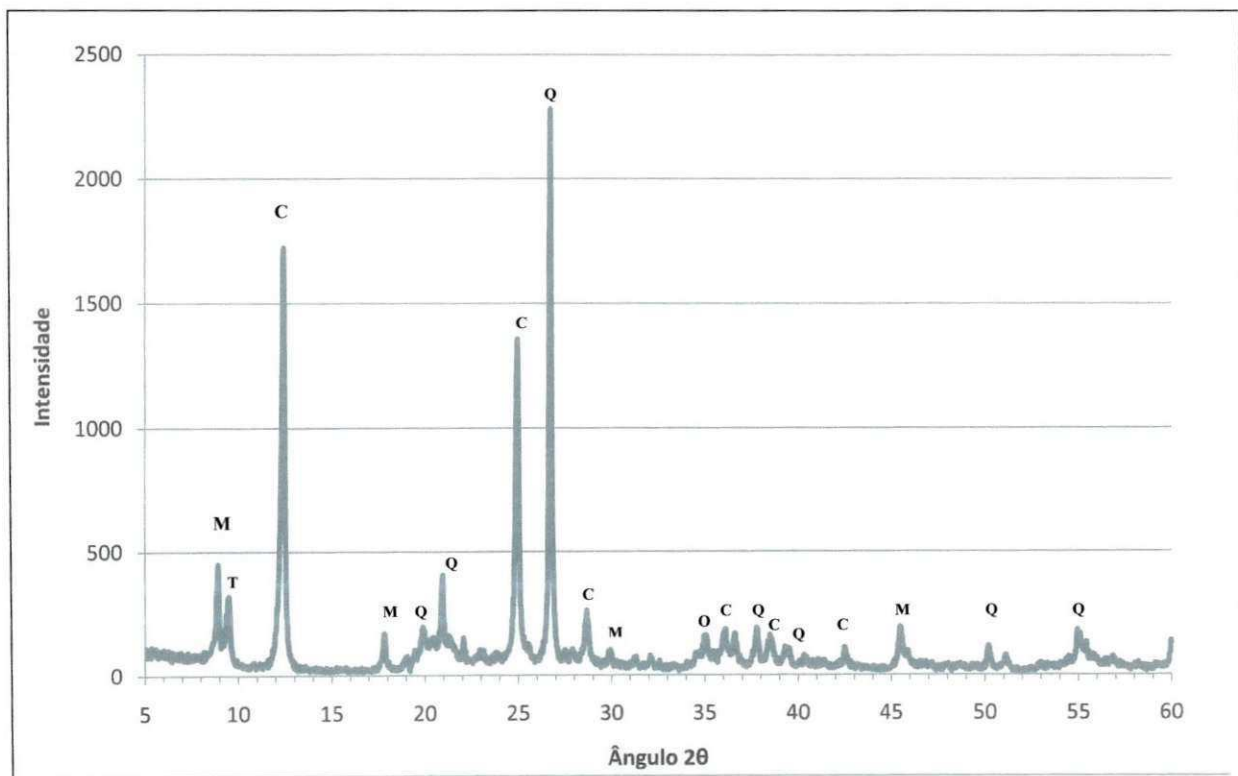
A Tabela 5.3 apresenta a composição química da massa cerâmica antes da sinterização. Com base nestes dados verifica-se que a composição química tem altos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e MgO . O óxido de ferro (Fe_2O_3) presente na composição é o responsável pela leve coloração avermelhada após a sinterização.

Tabela 5.3 – Composição química da massa cerâmica antes da sinterização.

ÓXIDOS	(% em peso)
Óxido de Silício (SiO_2)	57,14
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	30,68
Óxido de Magnésio (MgO)	5,742
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	3,052
Óxido de potássio (K_2O)	2,483
Outros Óxidos	0,903

5.1.2.3 Difração de Raios-X

A Figura 5.3 mostra o resultado da difração de raios-X da massa cerâmica antes da sinterização. Observa-se que o difratograma registra a presença de mica, caracterizada pela distância interplanar de 9,99; 4,98; 2,97 e 1,99Å; de talco, caracterizado pela distância de 9,40Å; de caulinita, caracterizada por 7,15; 3,57; 3,13; 2,48; 2,33; 2,24; 2,12Å e de quartzo, caracterizado por 4,43; 4,26; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81; 1,67Å .



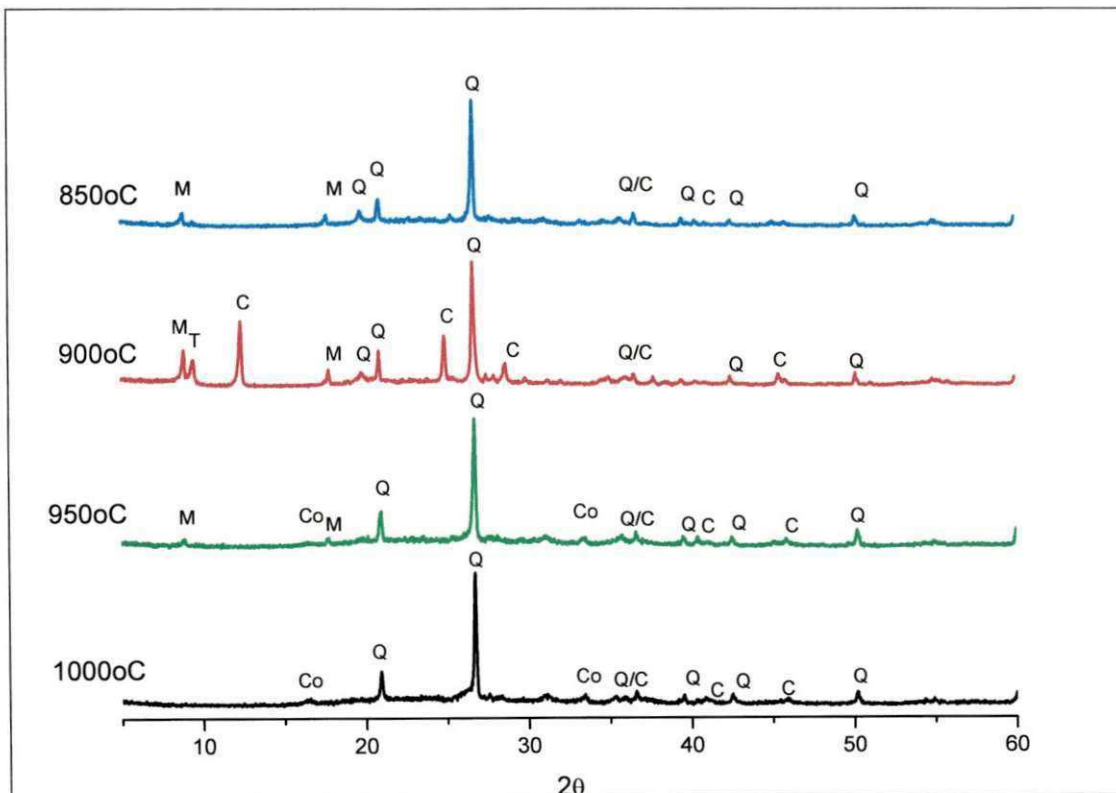
LEGENDA: M = Mica T = Talco C = Caulinita Q = Quartzo

Figura 5.3 – 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 5.4 ilustra o resultado da difração de raios-X da massa cerâmica depois de sinterizadas nas temperaturas de 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C. Observa-se que para as temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C o difratograma registra a presença de mica, caracterizada pela distância interplanar de 9,99; 4,98; 2,97 e 1,99Å, de caulinita, caracterizada por 7,15; 3,57; 3,13; 2,48; 2,33; 2,24; 2,12 Å; de quartzo, caracterizado por 4,43; 4,26; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81; 1,67Å. Para temperaturas de 950°C e 1000°C, é possível observar pequenos picos relativo ao aparecimento da fase cordierita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 5,37 e 2,67 Å.



LEGENDA: M = Mica, T = Talco, C = Caulinita, Q = Quartzo, Co = Cordierita

Figura 5.4 – Difração de raios-X da massa cerâmica depois de sinterizadas nas temperaturas de 850 °C, 900 °C, 950 °C e 1000°C.

5.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICA DAS MEMBRANAS

A Figura 5.5 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 praticamente não provocou escurecimento significativo na coloração da membrana. Com relação a retração, observa-se uma redução de aproximadamente 2,81% no diâmetro e 2,44% no comprimento, na temperatura máxima de sinterização a 1000°C de acordo com os dados da Tabela 5.4.

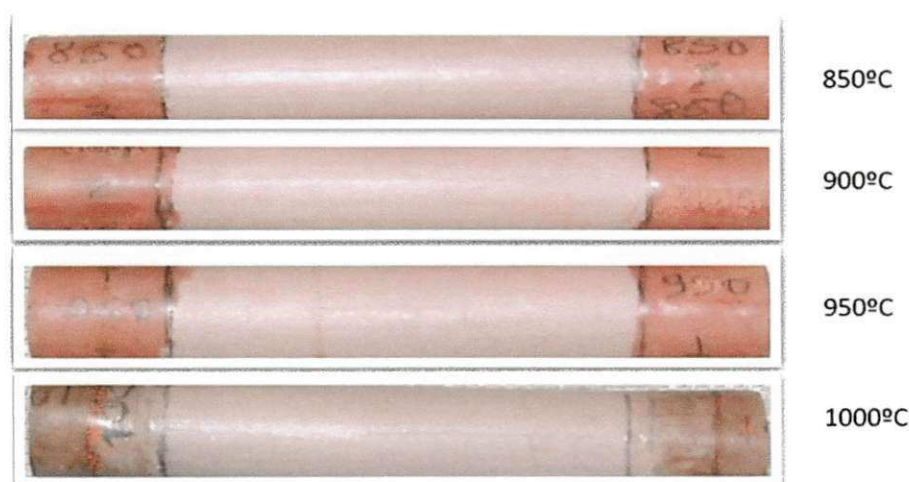


Figura 5.5 – Imagens das membranas em função das temperaturas de sinterização.

Tabela 5.4 – Dimensões e retração das membranas após sinterização nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°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.
850	104,74	10,67	7,60	104,48	10,64	7,56	0,24	0,28
900	104,74	10,67	7,60	104,00	10,58	7,52	0,70	0,84
950	104,74	10,67	7,60	103,51	10,54	7,48	1,17	1,22
1000	104,74	10,67	7,60	102,19	10,37	7,37	2,44	2,81

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 5.6.

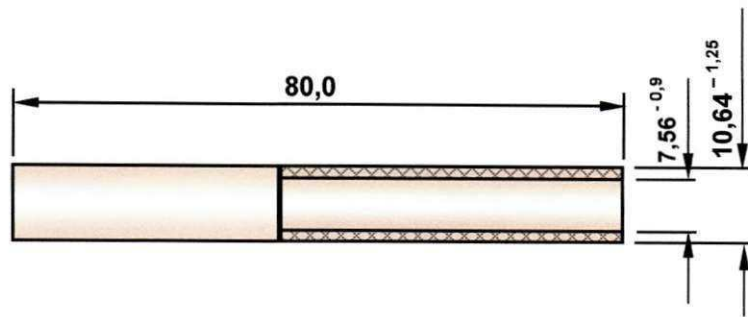


Figura 5.6 – Dimensões (em mm) da membrana após o processo de sinterização.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 mostra micrografias das membranas sinterizadas nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C, respectivamente.

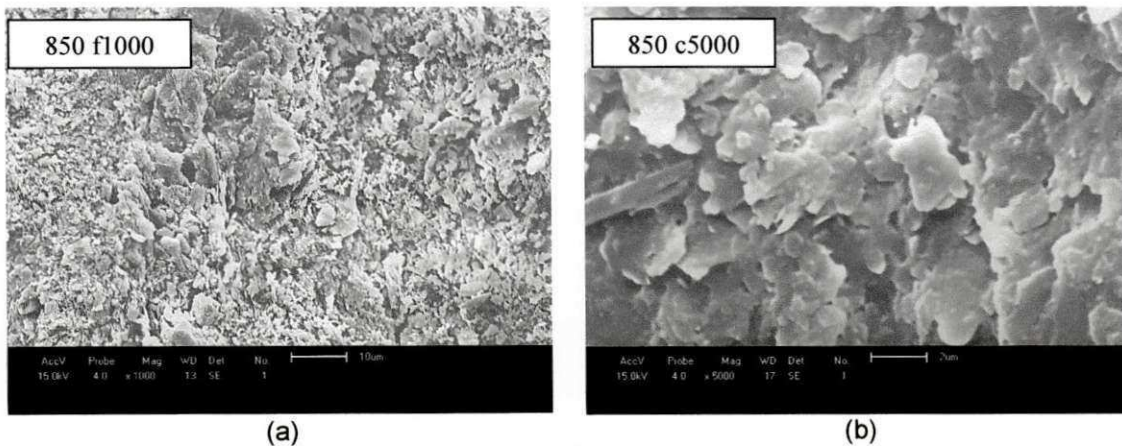


Figura 5.7– Imagens da sessão da membrana sinterizada a 850°C.

Nas micrografias das membranas sinterizadas a 850°C, (Figuras 5.7a e 5.7b) verifica-se uma estrutura porosa, superfície rugosa, ausência de trincas e presença de poros menores que 10µm. Com o aumento de 5000x (Figura 5.7b) verifica-se a presença de aglomerados com tamanhos menores do que 2µm.

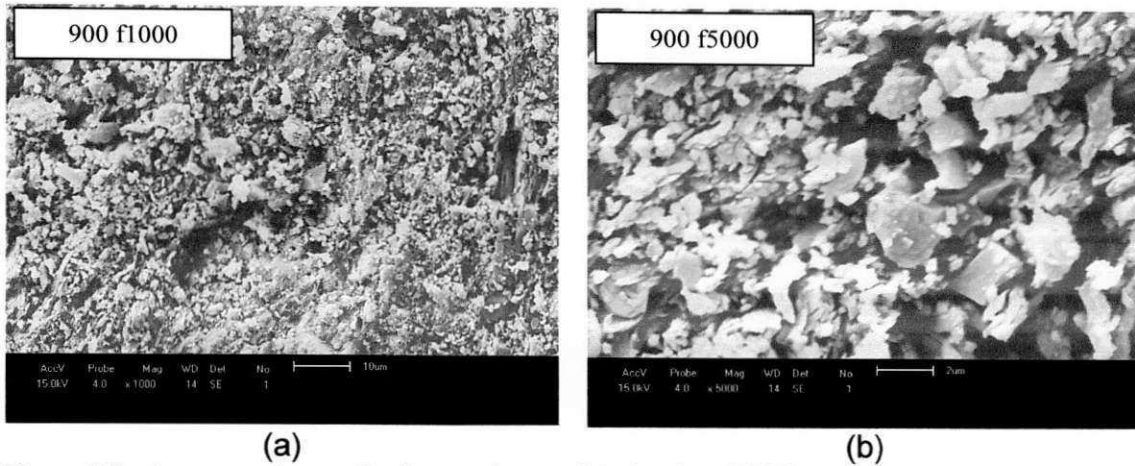


Figura 5.8 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 900°C.

Nas micrografias das membranas sinterizadas a 900°C, (Figura 5.8a e 5.8b) também verifica-se uma estrutura porosa, ausência de defeitos. Com um aumento de 5000x verifica-se a presença de poros menores que 10µm e superfície um pouco menos rugosa que a de 850°C.

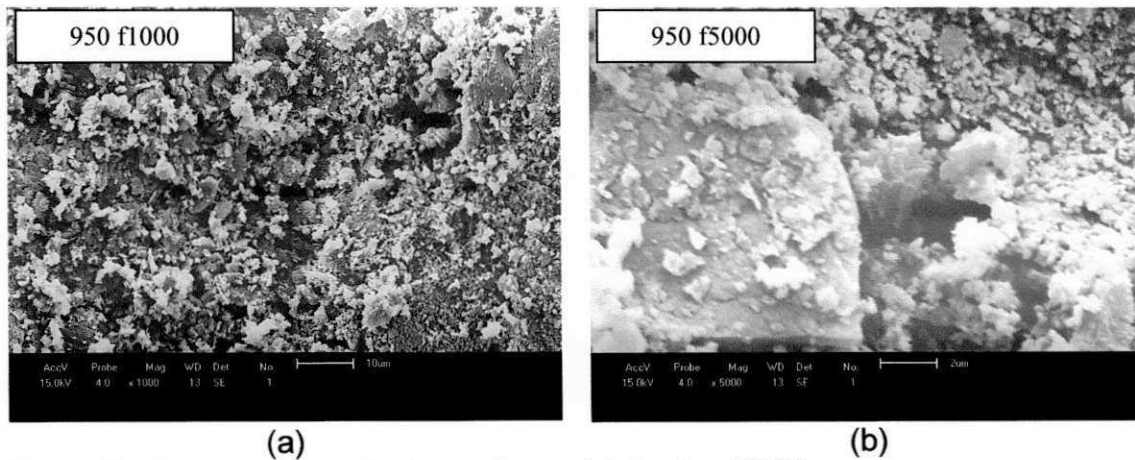


Figura 5.9 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 950°C.

Nas micrografias das membranas sinterizadas a 950°C, (Figuras 5.9a e 5.9b) verifica-se também uma estrutura porosa, ausência de defeitos ou trincas. A estrutura apresenta-se similar a membrana sinterizada a 900°C. Com o aumento de 5000x verifica-se a presença de grãos com tamanhos diversos.

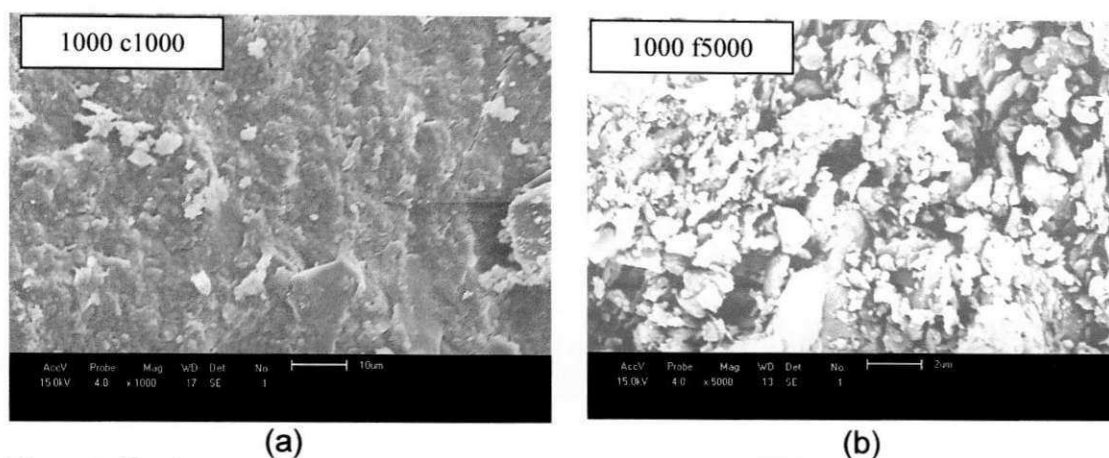


Figura 5.10 – Imagens da sessão da membrana sinterizada a 1000°C.

Nas micrografias das membranas sinterizadas a 1000°C, (Figuras 5.10a e 5.10b) verifica-se uma estrutura porosa, ausência de defeitos ou trincas, presença de poros menores que 10µm em menores quantidades, mas com superfície mais lisas.

De acordo com as micrografias apresentadas, podemos concluir que: foi verificado a presença de poros, em todas elas, menores que 10µm o que se pode caracterizar como membranas para microfiltração (no entanto, as micrografias não permitem estimar com precisão o tamanho dos poros nas diferentes membranas); ausência de trincas ou defeitos superficiais; diferenças no aspecto superficial das micrografias, com as membranas sinterizadas em temperaturas maiores (especialmente as sinterizadas a 1000°C) apresentando aspectos superficiais mais homogêneos, superfície mais lisa, indicando uma sinterização completa e poros em menor quantidade.

5.4.2 Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas e sua relação com a temperatura de sinterização são mostrados na Tabela 5.5

Tabela 5.5 – Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.

Temperatura de Sinterização (°C)	Diâmetro Médio dos Poros (μm)	Porosidade (%)
850	0,159	43,4
900	0,162	44,3
950	0,175	42,2
1000	0,220	41,2

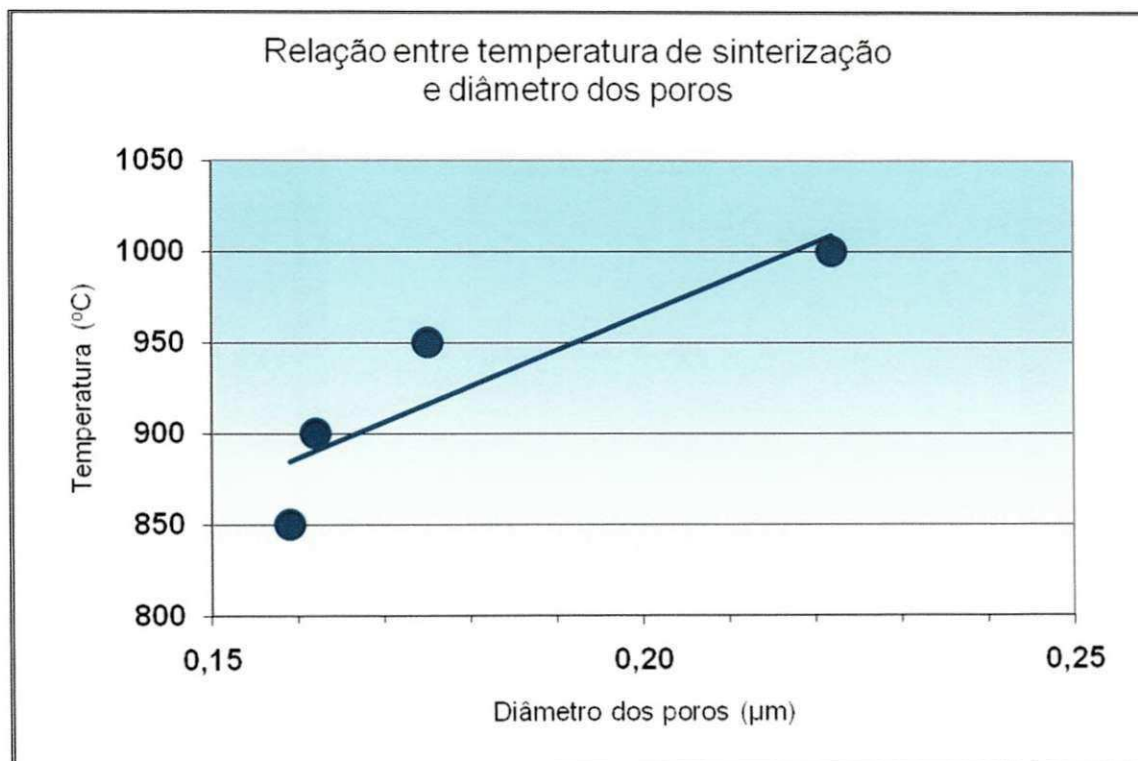


Figura 5.11 – Relação entre temperatura de sinterização e diâmetro médio dos poros.

De acordo com a Tabela 5.5 e Figura 5.11 verifica-se que a elevação da temperatura na etapa de sinterização provocou aumento no diâmetro médio dos poros das membranas cerâmicas. Isto se deve provavelmente a etapa de sinterização que ocorreu com formação de fase líquida. À medida que se aumenta a temperatura de sinterização, mais fase líquida vai sendo formada. Segundo German (1996), a formação de fase líquida leva ao crescimento de grãos e coalescência de poros. Além disso, pode ter ocorrido solubilidade líquida no sólido levando a um processo de aumento do tamanho dos poros.

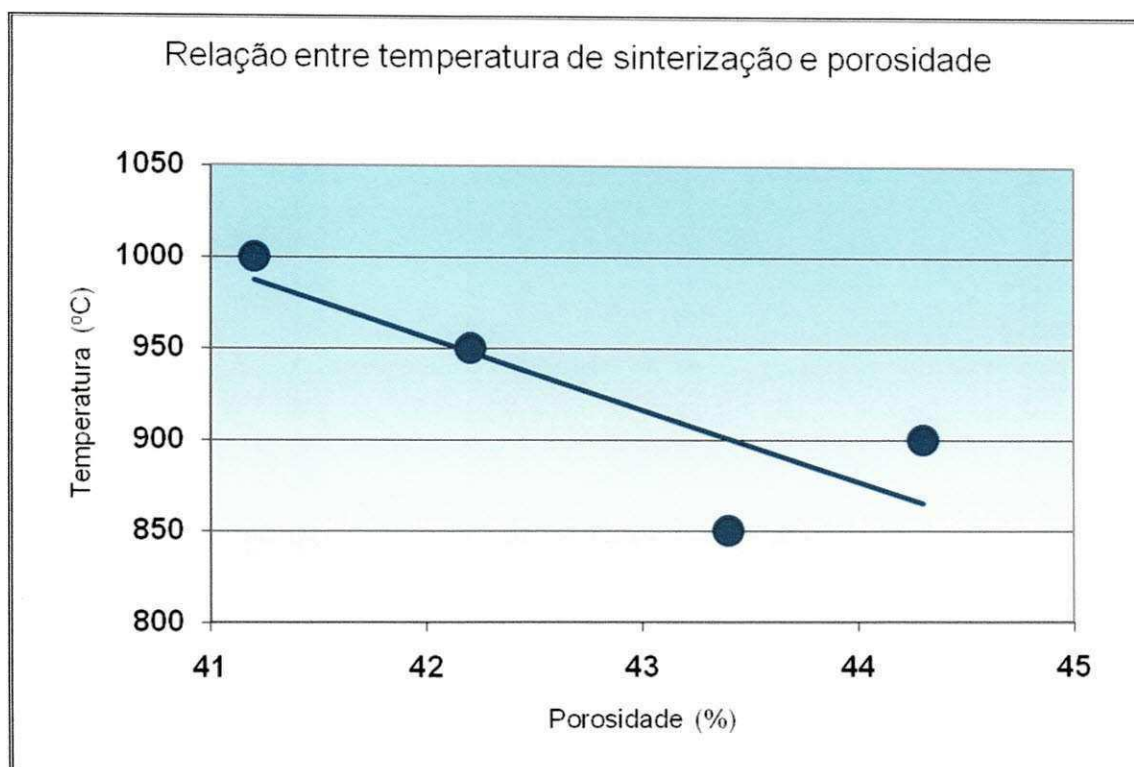


Figura 5.12 – Relação entre temperatura de sinterização e porosidade.

Outro ponto a considerar é que, ainda de acordo com a Tabela 5.5 e na Figura 5.12, observa-se que o aumento da temperatura de sinterização há uma tendência de diminuição da porosidade, já que, à medida que se eleva a temperatura de sinterização ocorre mais formação de fase líquida e, conseqüentemente, mais eliminação dos pequenos poros, levando a diminuição da porosidade. Portanto temperaturas inferiores a 1000°C, devem ser empregadas para sinterização, a fim de obter membranas com maior porosidade.

Entretanto, pode-se dizer que a porosidade obtida é satisfatória, pois conforme (VERINGA; TERPSTA; PHILIPSE, 1990) a porosidade de uma membrana cerâmica porosa não deve ser inferior a 40%.

5.4.3 Medidas de Fluxo das Membranas Cerâmicas utilizando Água Dessalinizada

Os resultados dos fluxos de água dessalinizada permeadas pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C, estão ilustrados nas Figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 respectivamente. Foram ensaiadas pelo menos duas amostras para cada temperatura de sinterização. Quando da discrepância de resultados, uma terceira mostra foi então testada para efeito de cálculo de um fluxo médio.

Na Figura 5.17 tem-se o gráfico comparativo dos fluxos medidos das membranas sinterizadas a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C, sendo cada curva a média das duas amostras.

A membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 1000°C, seguindo-se da de 950°C, 900°C e, finalmente a de 850°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 um pequeno aumento e se mantendo praticamente constante após dez minutos de ensaio (neste ponto diz-se que o sistema atingiu o "estado estável", onde o fluxo de água dessalinizada é tomado como referencia para membrana).

A Figura 5.17 mostra os valores médios comparados dos fluxos permeados nas membranas sinterizadas a 850, 900, 950, 1000°C. É possível verificar nesta figura que houve um aumento nos valores médios dos fluxos permeados com água dessalinizada, com o aumento da temperatura, isto provavelmente devido ao aumento do tamanho dos poros como mostrado nos ensaios de porosimetria.

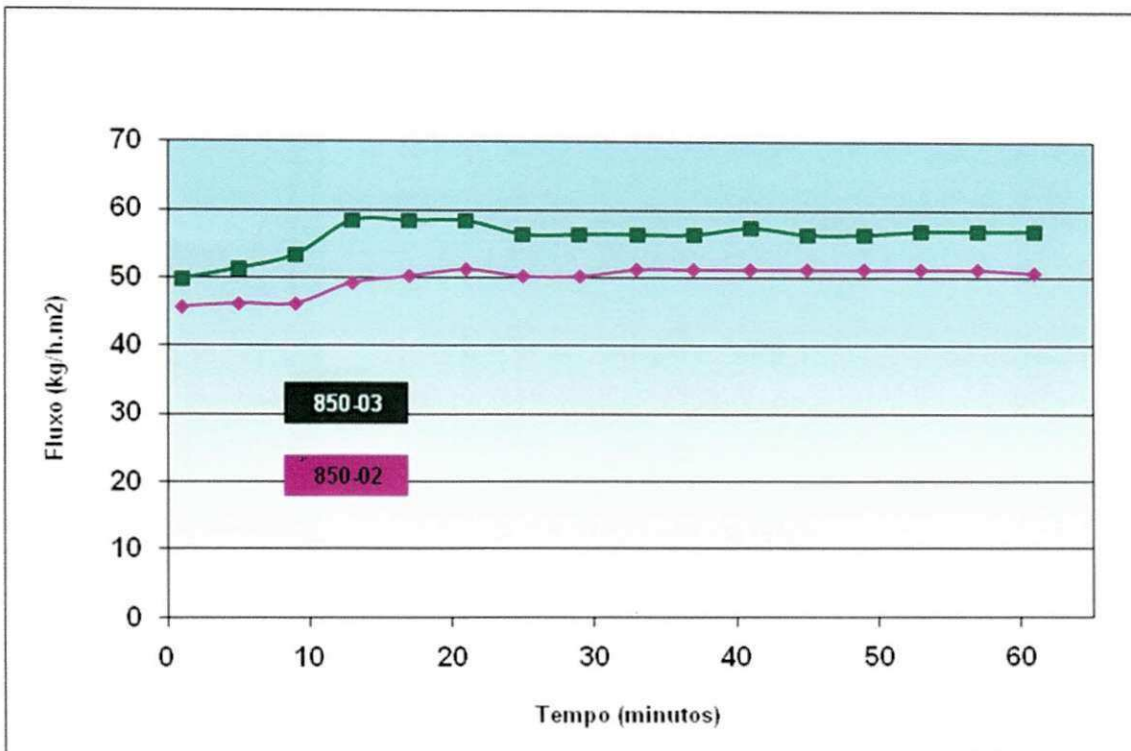


Figura 5.13 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 850°C.

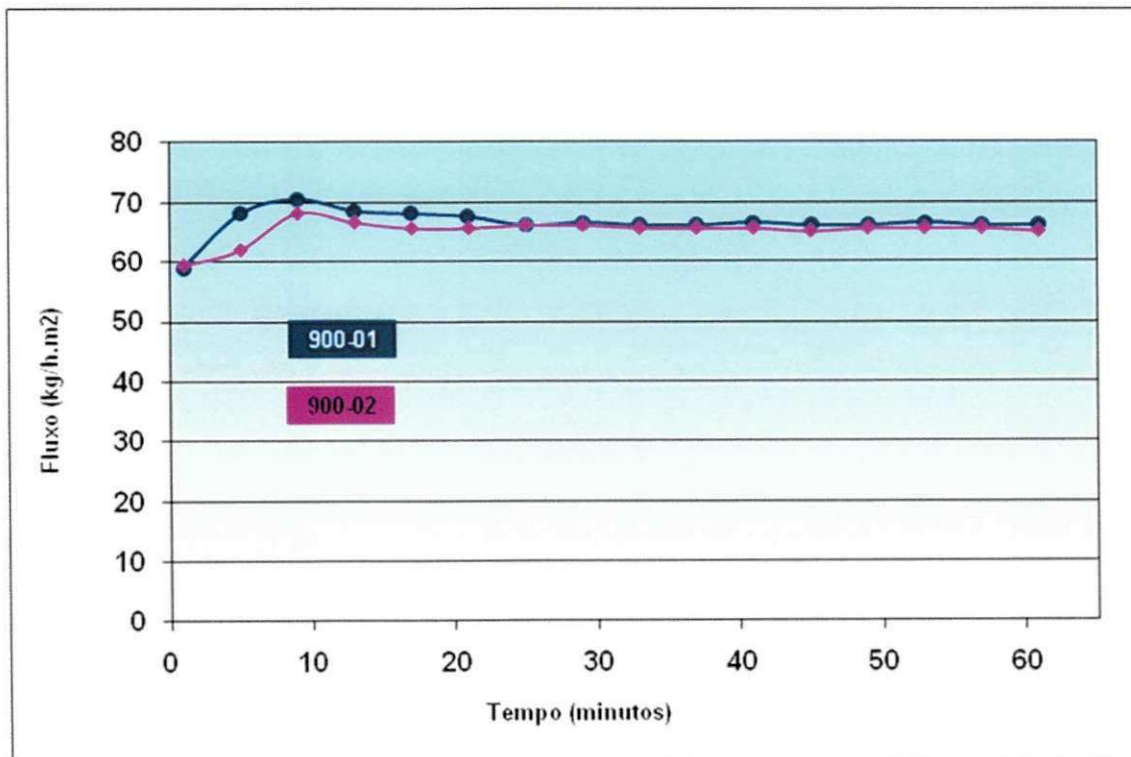


Figura 5.14 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 900°C.

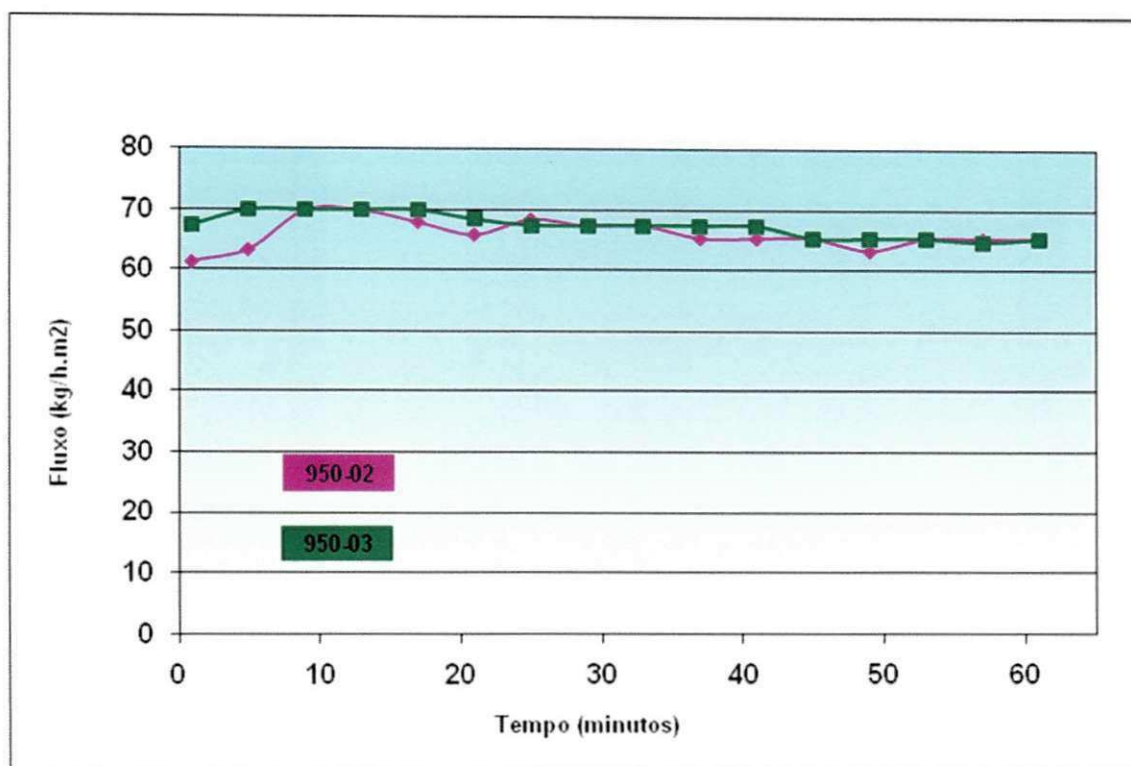


Figura 5.15 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 950°C.

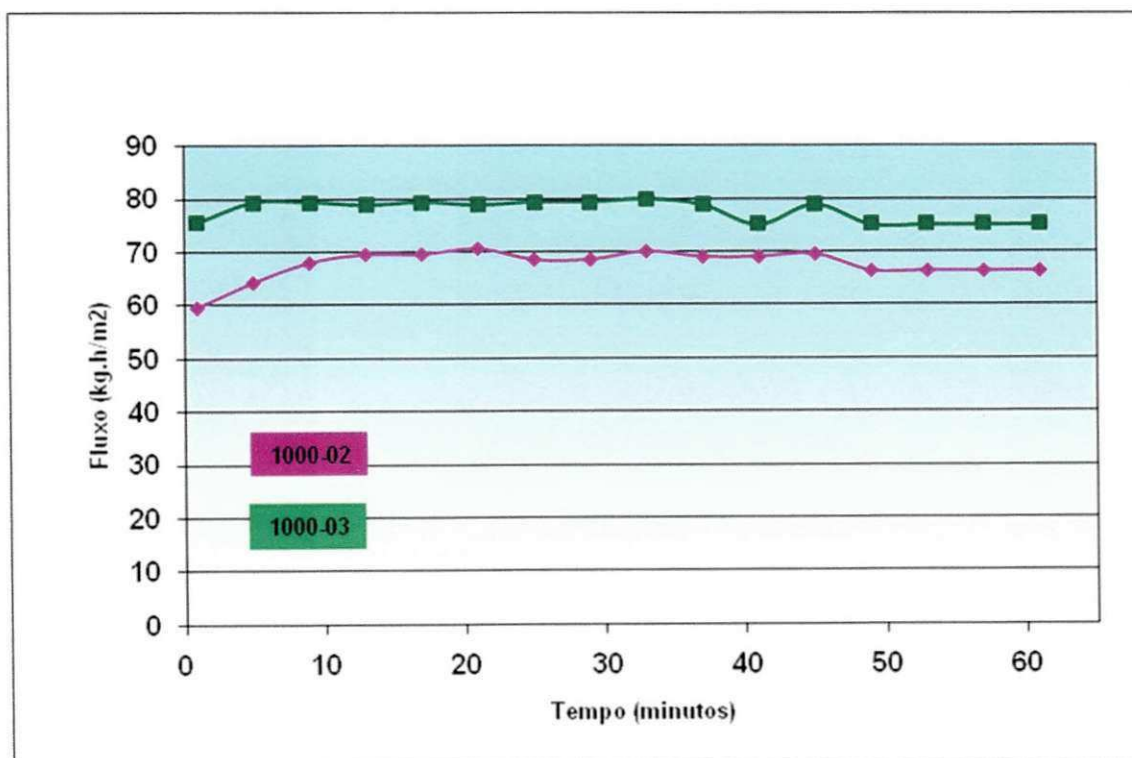


Figura 5.16 – Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizada a 1000°C.

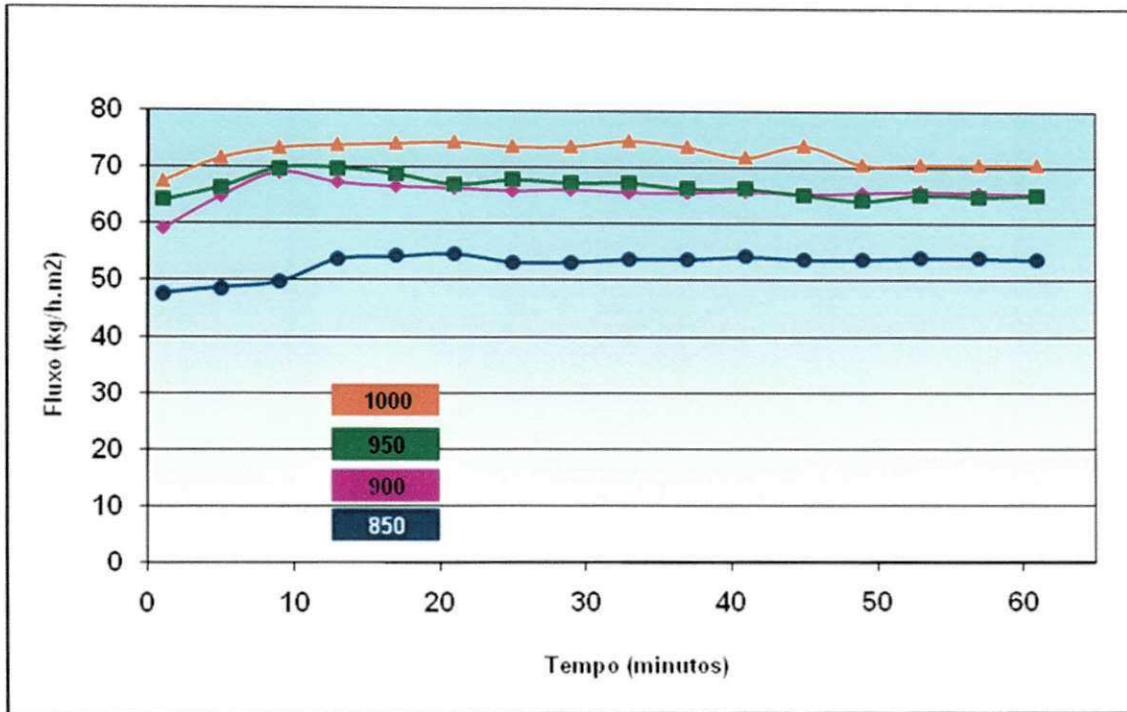


Figura 5.17 - Comparativo da média dos fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.

A Figura 5.18 ilustra a relação entre o fluxo permeado com água dessalinizada da membrana em função da temperatura, 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 tanto é sensível a variação dos diâmetros médios dos poros como da porosidade. Isto porque as variações das medidas dos diâmetros são muito pequenas, assim como, os valores da porosidade. A mesma observação também pode ser identificada na Figura 5.19, onde à medida que o diâmetro médio dos poros aumenta, ocorre o aumento do fluxo permeado, ou seja, para membrana com maior tamanho de poros obteve-se os maiores valores de fluxo permeado na maior parte do processo. Figura 5.20, verificou-se que o fluxo permeado não aumenta diretamente com a porosidade.

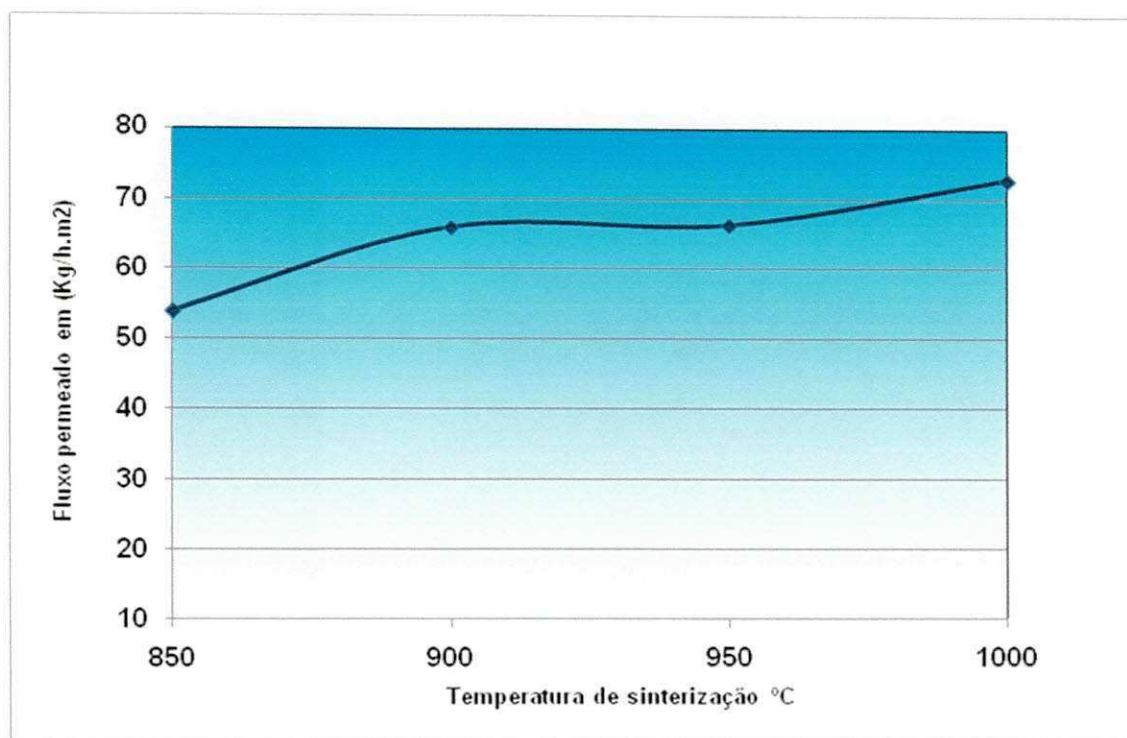


Figura 5.18 – Fluxo médio permeado em função da temperatura de sinterização a 850, 900, 950 e 1000°C.

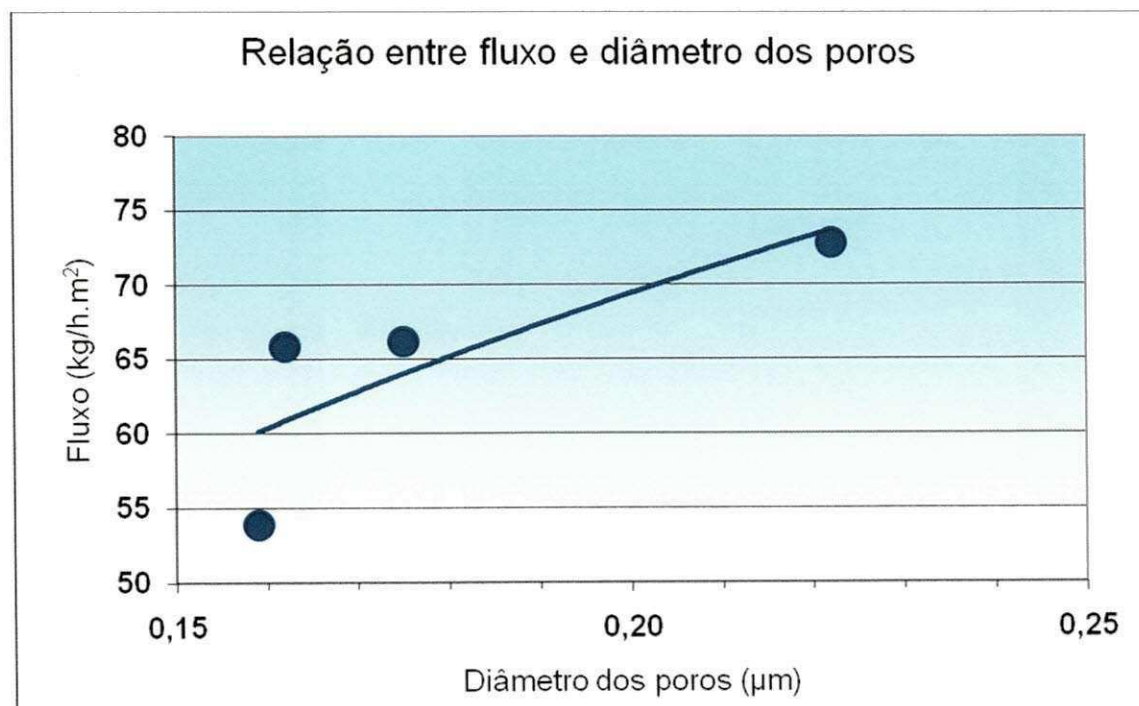


Figura 5.19 – Relação entre o fluxo permeado e o diâmetro médio dos poros.

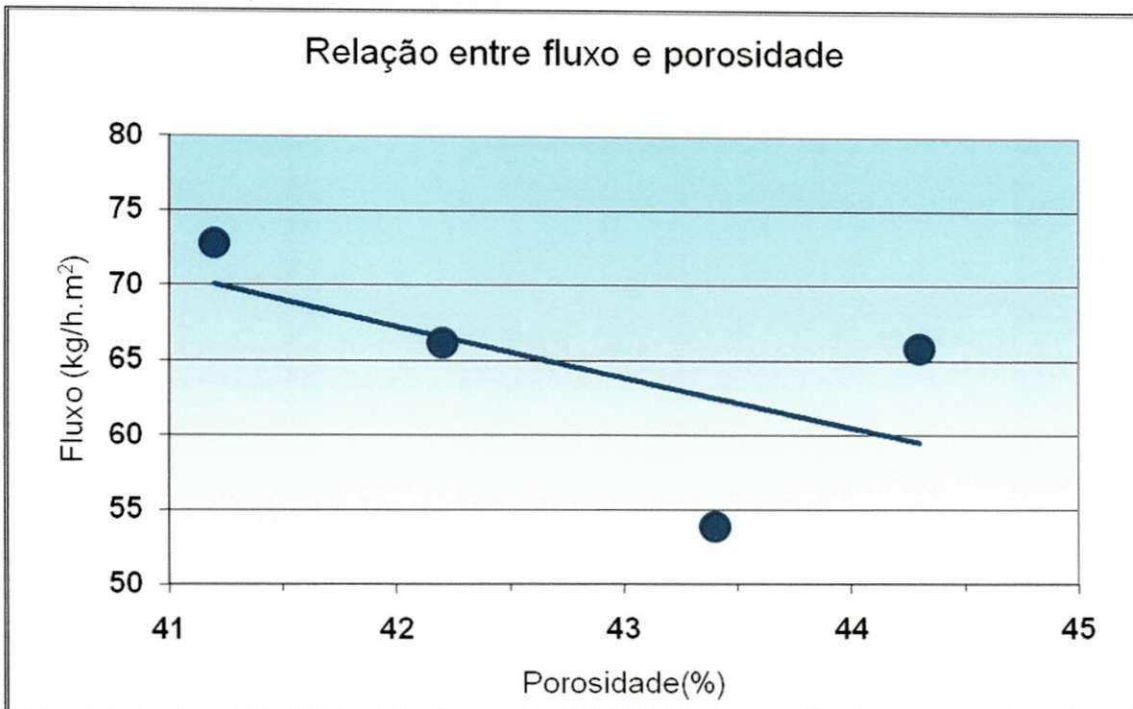


Figura 5.20 – Relação entre fluxo permeado e porosidade.

Conforme comentado anteriormente, todos os fluxos permeados pelas membranas cerâmicas diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de aproximadamente 10 minutos de operação atingindo assim, um valor médio. Neste ponto diz-se que o sistema atingiu o “estado estável”, onde o fluxo de água dessalinizada é tomado como referência para a membrana estudada. Sendo assim, os valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas, sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores médios dos fluxos permeados, no estado estacionário, pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)
850	53,87
900	65,85
950	66,20
1000	72,75

Tabela 5.7 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 850°C apresenta apenas 74,04% do fluxo da membrana de 1000°C, a membrana de 900°C apresenta 90,51% e a membrana de 950°C apresenta 91% do fluxo da membrana de 1000°C. Para as membranas sinterizadas, entre 900 e 950°C os valores são muito próximos, significando pequena variação no rendimento das membranas. A membrana sinterizada a 850°C, foi a que obteve o pior rendimento.

Tabela 5.7 – Valores médios dos fluxos permeados, no estado estacionário, pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C e relação com a membrana sinterizada a 1000°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	Fluxo Permeado em Relação a 1000 (°C) (%)
850	53,87	74,04
900	65,85	90,51
950	66,20	91,00
1000	72,75	100,0

5.4.4 Medidas de Fluxo das Membranas Utilizando Água do Poço de Uruçu.

Análise Físico-Química

O laudo nº 01/2011, em anexo, mostra o resultado da análise físico-química da água do poço de Uruçu. Observa-se que a turbidez da água está com 13,8 UTN, valor muito acima do máximo permissível (5 UTN). O teor de sílica encontrado foi de 48,2mg/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 1823,8 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.

Os resultados dos fluxos de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas de sinterizadas a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C estão mostrados nas Figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24, respectivamente. Na Figura 5.25 mostra-se o gráfico comparativo dos fluxos permeados pelas membranas sinterizadas a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C.

A membrana que obteve maior fluxo foi a sinterizada a 950°C, em seguida a de 900°C, 1000°C e, finalmente a de 850°C. Observa-se que o comportamento do fluxo das membranas utilizando a água do poço de Uruçu é diferente do fluxo permeado com água dessalinizada, houve queda do fluxo para todas as membranas isto porque, as partículas que estão em suspensão na água do poço provocam obstrução 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 850°C e a 1000°C.

O comportamento do fluxo nas membranas de 900, 950 e 1000°C são praticamente iguais, aumentando inicialmente até atingir, no decorrer do tempo um valor praticamente constante. No caso da membrana de 850°C houve inicialmente um aumento, em seguida uma pequena queda para então no decorrer do tempo do ensaio, adquirir um valor praticamente constante.

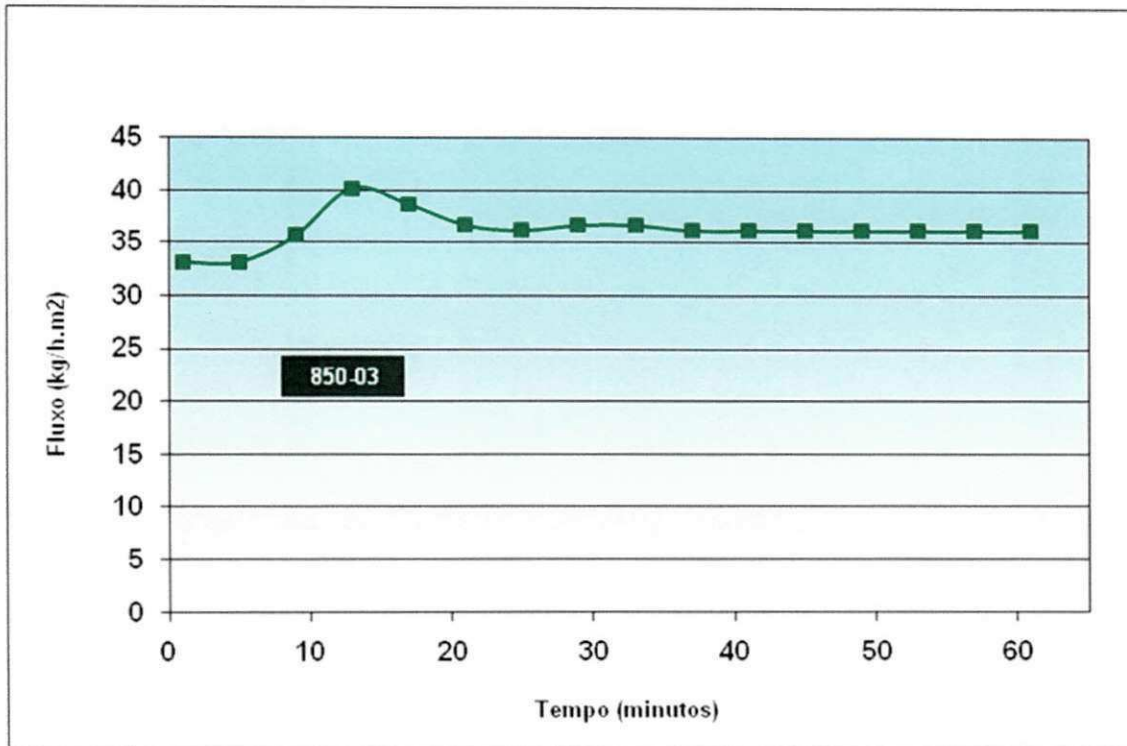


Figura 5.21 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 850°C.

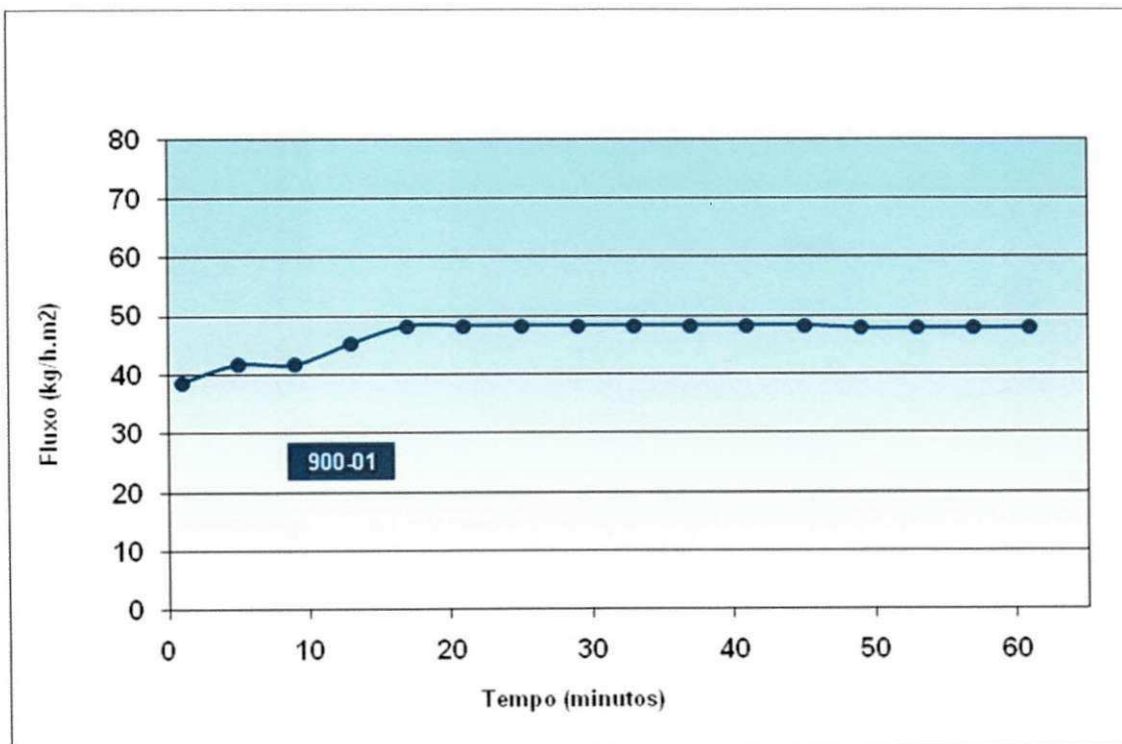


Figura 5.22 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 900°C.

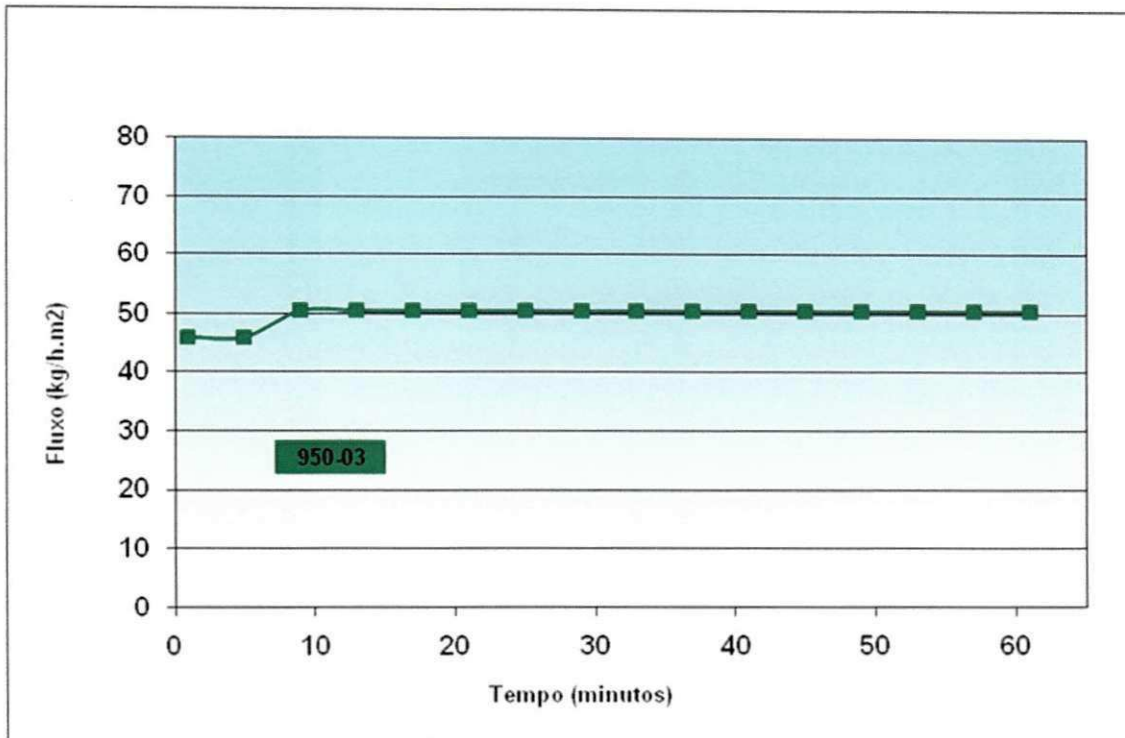


Figura 5.23 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 950°C.

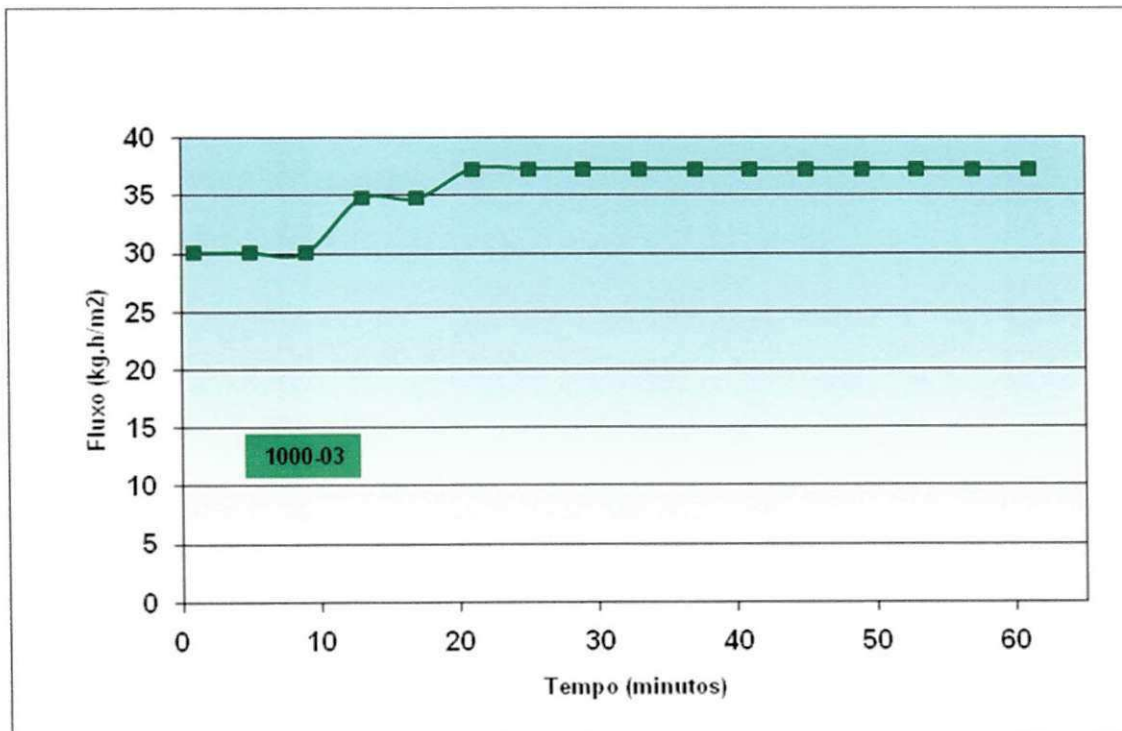


Figura 5.24 – Fluxo de água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizada a 1000°C

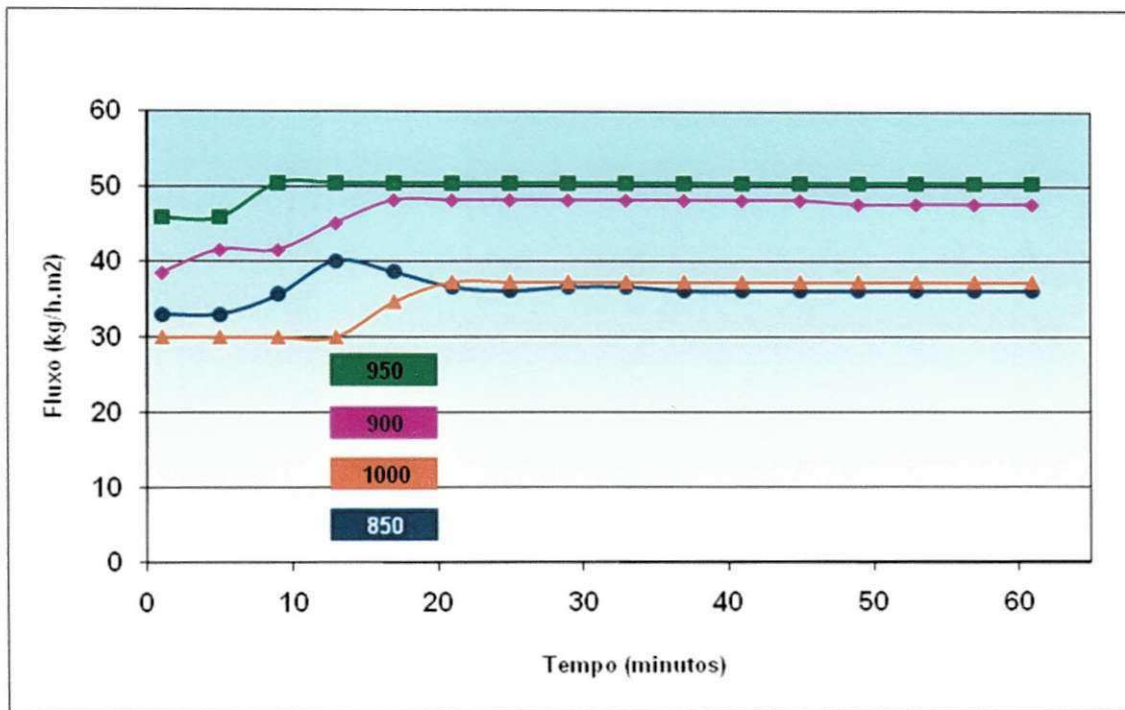


Figura 5.25 – Comparação entre os fluxos da água do poço de Uruçu permeados pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.

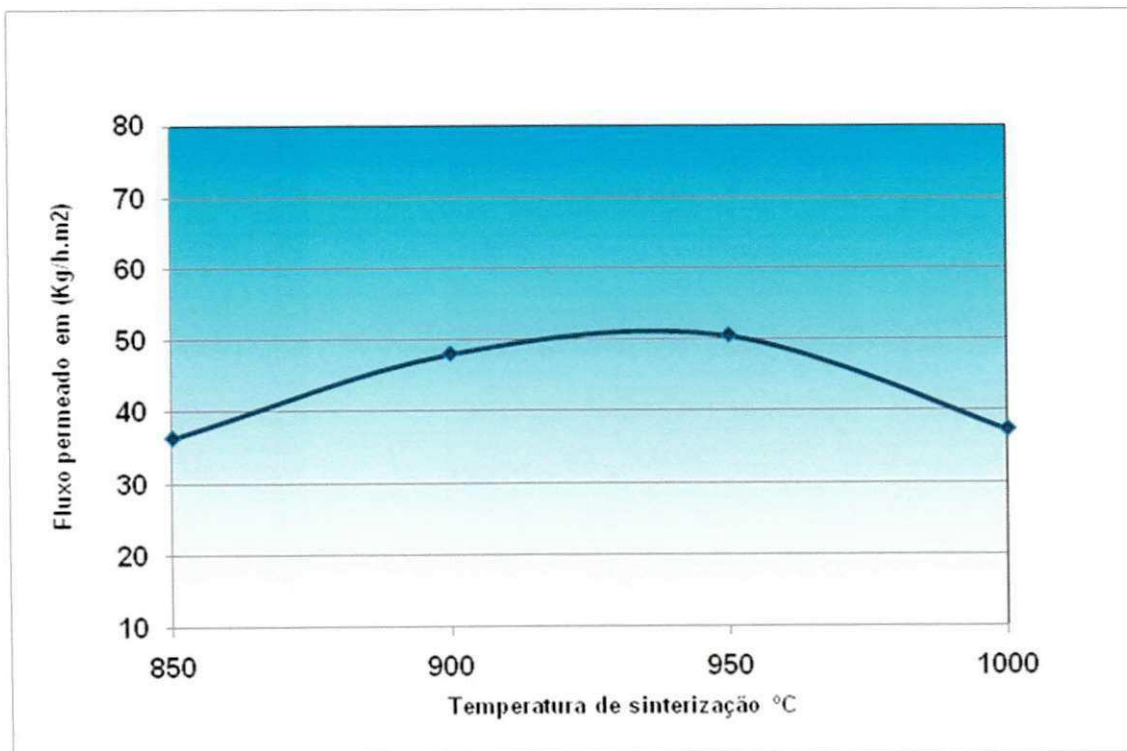


Figura 5.26- Relação do fluxo da água do poço de Uruçu permeado pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000 °C.

A Figura 5.26, ilustra a tendência do fluxo permeado pelas membranas, em relação as temperaturas de sinterização, contrariando o resultado obtido na medição do fluxo com água dessalinizada uma vez que a membrana com melhor fluxo foi a sinterizada de 950°C.

5.4.5 Fluxo Relativo das Membranas (J/J_0)

Os resultados dos fluxos relativos (fluxo da água do poço de Uruçu, em relação à água dessalinizada - J/J_0) permeados pelas membranas sinterizadas a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C estão mostrados nos gráficos das Figuras 5.27, 5.28, 5.29, 5.30 respectivamente. A Figura 5.31 mostra o gráfico comparativo dos fluxos relativos permeados pelas membranas sinterizadas a 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C. A membrana que obteve maior fluxo relativo foi a sinterizada a 950°C, seguindo-se da de 900°C, 1000°C e, finalmente a de 850°C. Observa-se que houve mudanças no comportamento do fluxo relativo das membranas em relação aos fluxos permeados com água dessalinizada e com água do poço de Uruçu também por causa do entupimento de alguns poros das membranas. O comportamento dos fluxos relativos é análogo aos descritos anteriormente. A Tabela 5.8 mostra os valores médios dos fluxos relativos permeados nas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C após a estabilidade, ou seja, após 60 minutos de ensaio.

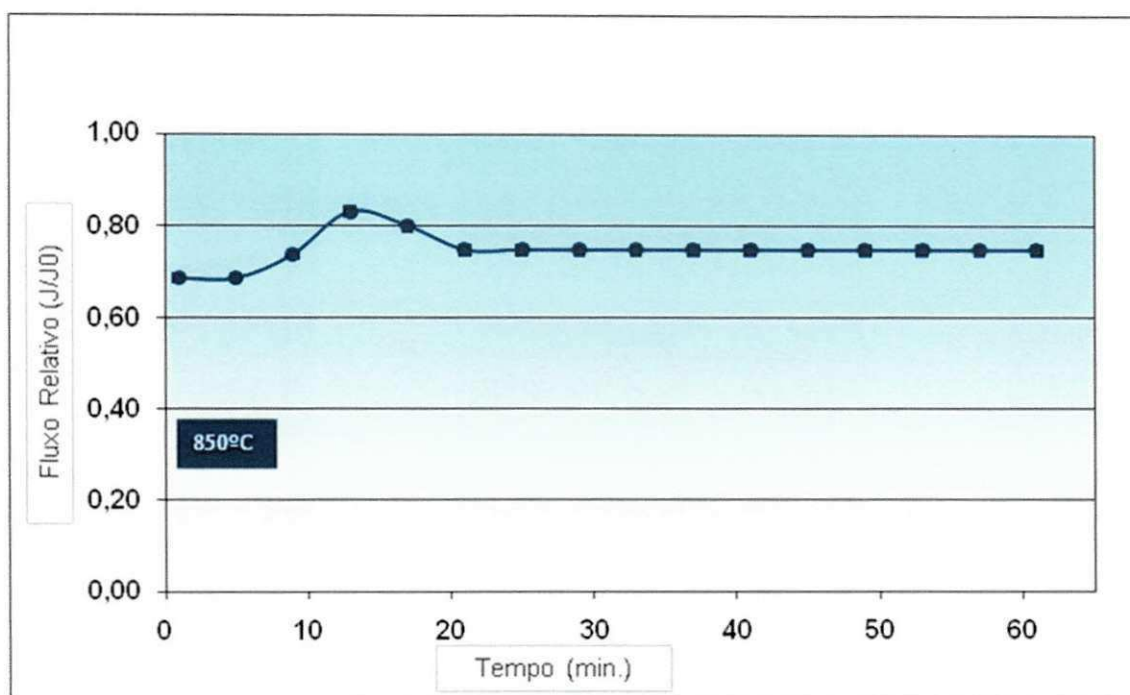


Figura 5.27 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 850°C.

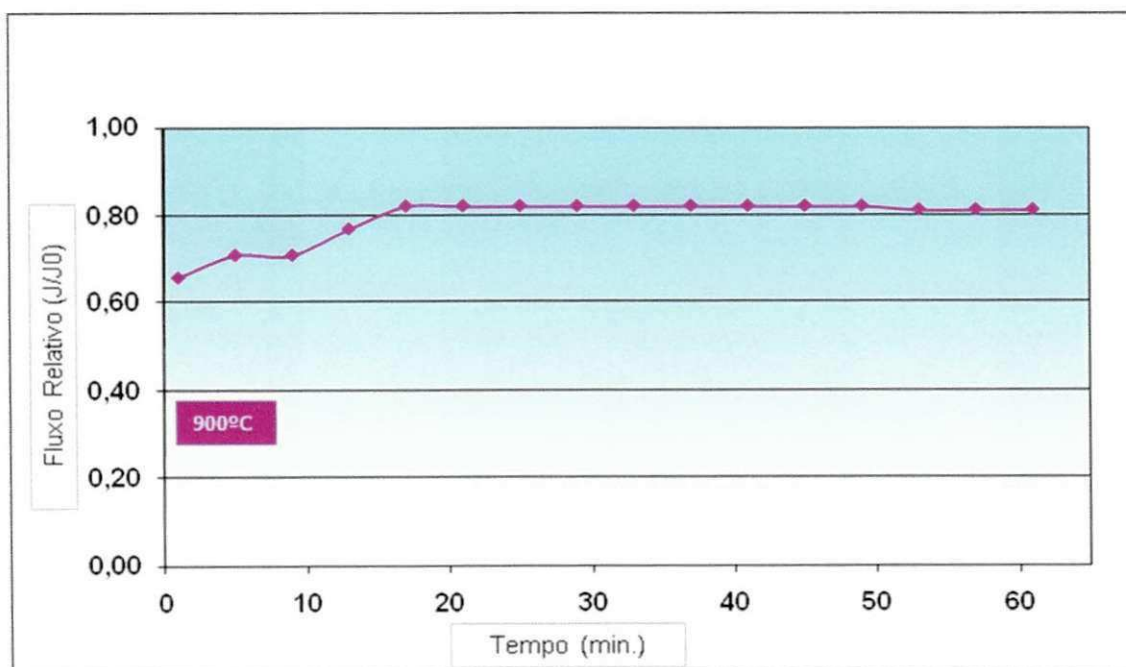


Figura 5.28 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 900°C.

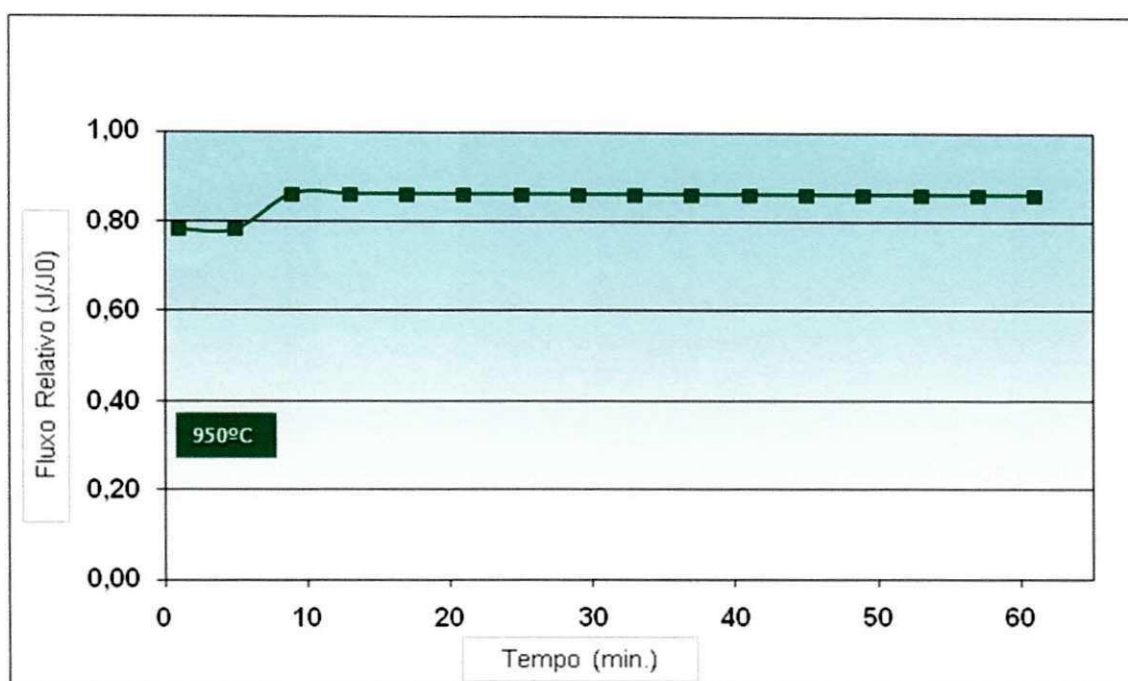


Figura 5.29 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 950°C.

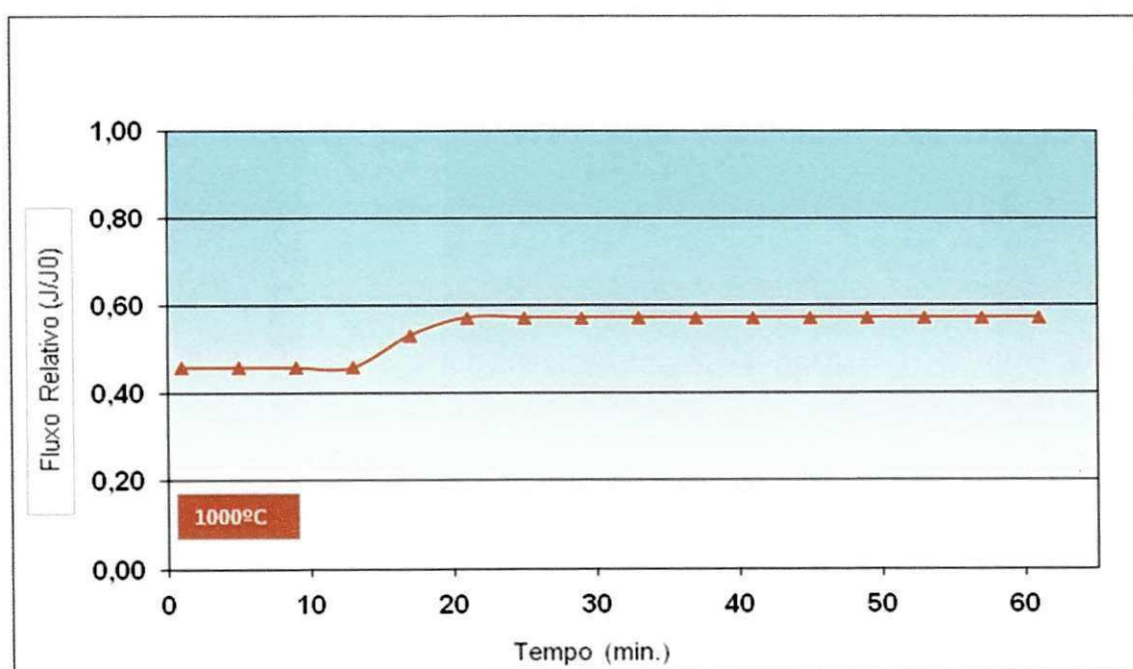


Figura 5.30 – Fluxo relativo permeado pela membrana sinterizada a 1000°C.

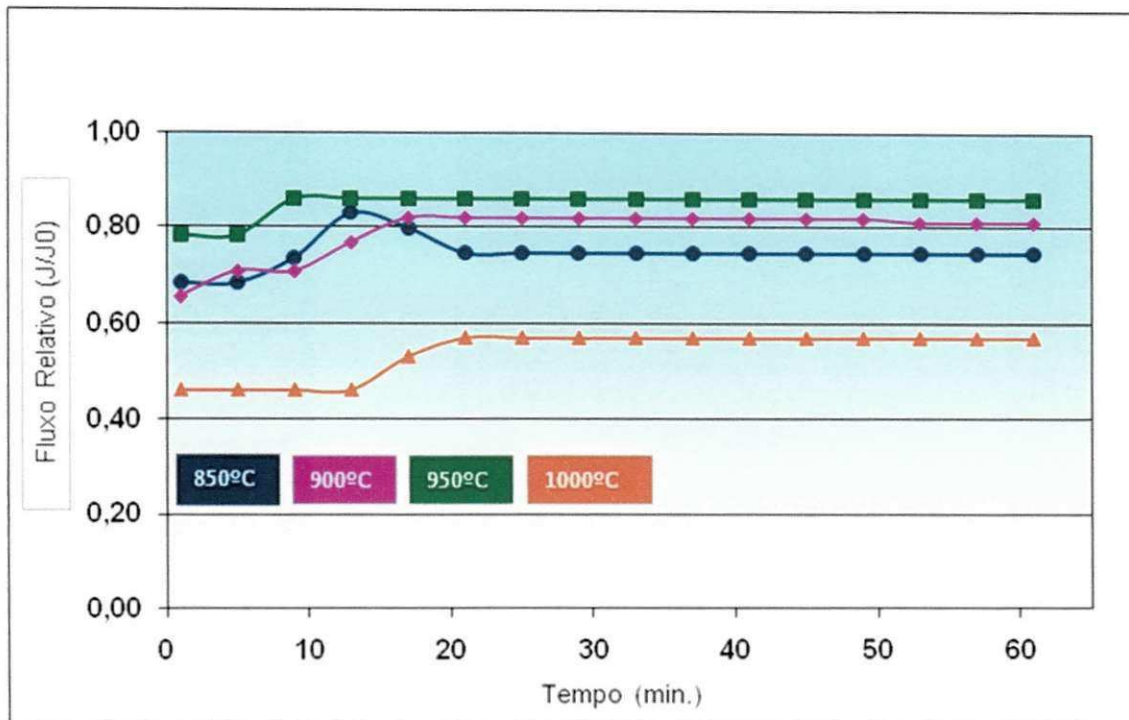


Figura 5.31 – Fluxo relativo comparativo permeado pela membrana sinterizada a 850, 900, 950 e 1000°C.

Tabela 5.8 – Valores médios dos fluxos relativos permeados pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 100°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	Fluxo Relativo Permeado (J/J ₀) (%)
850	36,32	74,6
900	48,05	81,6
950	50,55	86,0
1000	37,32	57,1

5.4.6 Ensaio de Turbidez

Foi feito o ensaio de turbidez na água permeada pelas membranas. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.9. Percebe-se uma diminuição no valor da turbidez de 13,8 UTN para valores próximos de zero, mostrando assim que grande parte do material sólido que estava em suspensão na água do poço foi retido pelas membranas.

Tabela 5.9 – Valores finais da turbidez da água do poço de Uruçu após passagem pelas membranas sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Turbidez Média da Água (UTN)	Turbidez Final da Água Permeada pelas Membranas (UTN)
850	13,8	0,41
900	13,8	0,33
950	13,8	0,33
1000	13,8	0,35

5.4.8 Rendimento das Membranas

5.4.8.1 Rendimento das Membranas com relação à Turbidez

O resultado do rendimento das membranas pode ser visto na Tabela 5.10. Observa-se que todas as membranas ensaiadas obtiveram resultados entre 97,00% a 97,60%, demonstrando pequena variação de rendimento, indicando que todas elas, conseguem melhorar, através da restrição de partículas sólidas em suspensão, a turbidez da água do poço testada, chegando a valores próximos dos 100%.

Tabela 5.10 – Rendimento das Membranas com Relação à Turbidez água do poço de Uruçu sinterizadas a 850, 900, 950 e 1000°C.

Temperatura de Sinterização das Membranas (°C)	Turbidez final da água Permeada Pelas Membranas	Rendimento das Membranas em relação a Turbidez(%)
850	0,41	97,00
900	0,33	97,60
950	0,33	97,60
1000	0,35	97,46

Observa-se também que o rendimento é maior nas membranas sinterizadas à 900°C e 950°C, isto provavelmente ocorre porque os diâmetros médios dos poros destas membranas apresentam valores próximos e

conseqüentemente compatíveis com o tamanho das partículas em suspensão, retendo assim, a maioria das partículas sólidas presentes na água.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

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 mica, talco, caulinita e quartzo;
- a caracterização mineralógica da massa cerâmica após a sinterização mostrou a presença de caulinita, quartzo e cordierita;
- verificou-se um pequeno aumento na retração das membranas com a elevação da temperatura de sinterização, atingindo o valor máximo de 2,81% para o diâmetro e 2,44% para o comprimento, nas membranas sinterizadas a 1000°C;
- as micrografias das amostras de membranas mostraram a presença de poros, porém não foi possível fazer uma estimativa do tamanho dos poros, também verificou-se ausência de defeitos, bem como uma maior sinterização em temperaturas mais elevadas;
- a porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio, realizado nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C, mostraram diâmetro médio de poros de 0,159; 0,162; 0,175 e 0,220 μ m respectivamente;
- o aumento da temperatura de sinterização provocou diminuição na porosidade das membranas e aumento no diâmetro médio dos poros;
- o maior fluxo com água dessalinizada foi obtido pela membrana sinterizada a 1000°C, seguindo-se da de 950°C, 900°C e finalmente a de 850°C.
- o fluxo permeado pelas membranas sofreu mais influência devido ao diâmetro médio dos poros do que da porosidade;
- O maior fluxo, com água do poço de Uruçu, foi obtido pela membrana sinterizada a 950°C, seguindo-se da 900°C, 1000°C e finalmente a de 850°C.
- As membranas quando aplicadas no tratamento da água do poço de Uruçu, reduziram significativamente a turbidez da água, com um rendimento próximo aos 100% para todas elas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se a continuação deste estudo com desenvolvimento de membranas variando a quantidade e o tipo de resíduo de caulim (grosso) a ser adicionado na composição da massa;
- produzir membranas com maiores tamanhos e quantidades, para que possa ser utilizado em módulos, possibilitando ensaios práticos em unidades de tratamento de efluentes;
- realizar um levantamento de custos, para verificar quanto de valor é agregado aos resíduos de caulim, como matéria-prima na produção de membrana cerâmica;
- testar as membranas produzidas em outros tipos de efluentes.

REFERÊNCIAS

AL-MALACK, M. H.; ANDERSON, G. K. Use of crossflow microfiltration in wastewater treatment. **Was. Res.**, v. 31, n. 12, p. 3064-3072, 1997.

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.

ALVES, F. O que está sendo feito com os resíduos industriais? **Revista Saneamento Ambiental**, n. 45, nov./dez., pp. 16-24, 1998.

ALMEIDA, R. de. **Reciclagem de resíduo de caulim e granito para produção de blocos e telhas**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação do Limite de Liquidez: Método de ensaio – **NBR 6459**. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação do Limite de Plasticidade: Método de Ensaio – **NBR 7180**. Rio de Janeiro, 1984.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1005**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1006**. Procedimento para obtenção de extrato de solubilizados de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

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

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

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

BRASILEIRO, M. I. **Obtenção de mullita a partir de resíduo de caulim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2005.

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

CABRA, E. S.; LEITE FILHO, E. M.; ARAÚJO, R. B. **Impactos Ambientais: Uma abordagem das atividades de Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba**. Centro Científico Conhecer – Enciclopédia Biosfera, Goiânia, v. 5, n. 8, 2009.

CALLISTER Jr. W. D. **Uma Introdução a Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

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

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration – Handbook**. Lancaster: Technomic publishing Company, 1998

CLERICUZI, F. Z.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Caracterização do Caulim Juazeirinho – PB. In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, Florianópolis, SC. Anais... UFCG/CCFT/DEQ, Campina Grande – PB.

COSTA, C. G.; MEDEIROS, S. A.; INGUNZA, M. D. P. D.; SANTOS JÚNIOR, O. F.; DANTA, E. R. **Valorização do rejeito proveniente do beneficiamento de caulim do Município de Equador- RN**. 2010.

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

COUTINHO, C. M. **Aplicação de membranas poliméricas na degomagem do óleo de girassol**. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdades de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

DELCOLLE, R.; LONGO, E.; FONTES, S. R. Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes. *Journal of Membrane Science*, v. 289, n. 1-2, p. 58-66, 2007.

DELCOLLE, R. **Projeto e Manufatura de Membranas Ceramicas via prensagem isostatica para separação de emulsão óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

DIEL, J. L. **Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

E & FORUM. Publicação: Explopration and Production (E & P) Waste manegement guidlines. Report nº 2.58/196, Setembro de 1993.

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.

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

GUIMARÃES, C. G. **Utilização do Resíduo Proveniente da Produção do Caulim como Aglomerante na Estabilização de Solos de Estradas Vicinais**. Relatório final do Programa Institucional Voluntário de Iniciação Científica (PIVIC). 2f. 2005.

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA R. **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro: Editora E-papers. 2006.

HAO, Y. et al. Preparation of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science and Engineering A**, n. 367, p. 243-247, 2004.

HYUN, S. H.; KIM. G. T. Synthesis of Ceramic Microfiltration Membranes for Oil/Water Sparation. **Separation Science and Technology**, v. 32, n. 18, p. 2927-2943, 1997.

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

KOLTUNIEWICZ, A. B.; FIELD, R. W. Process factors during removal of oil-water emulsions with cross-flow microfiltration. **Desalination**, v. 105, n. 1-2, p. 79-89, 1996.

KÖSEOGLU, S. S.; LAWHON, J. T.; LUSAS, E. W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil micellas. **Journal Am. Oil Chemist's Soc.**, v. 67, n.5, p. 315, 1990.

KUCA, M.; SZANIAWSKA, D. Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing. **Desalination**, v. 241, p. 227-234, 2009.

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

LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. Síntese de membrana cerâmicas, via método sol-gel utilizando Teos e N, N-Dimetilformamida. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6, p. 893-896, 2002.

LIMA, M. S. de. **Utilização do resíduo de caulim para uso em blocos de concreto sem função estrutural**. Campina Grande: UFCG, 2005.

LIMA, V. A.; DANTAS, E. R. Construção de tijolo ecológico com rejeito oriundo do beneficiamento de caulim. In: **Anais do XVI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, RN, Brasil. 5-7 Out/2005.

LIRA, A. L. **Processo de esterilização comercial de água-de-coco verde por membranas cerâmicas**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2010.

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

LUCENA FILHO, A. B. **Estudo e desenvolvimento de um sistema de desalinização via osmose inversa para pequenas comunidades, fazendo uso de painéis fotovoltaicos**. Campina Grande: UFCG, 2000. Dissertação de Mestrado.

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

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

MERIN, U.; DAUFIN, G. Separation process using inorganic membranes in the food industry. In: **Proceedings of the 1st International Conference on Inorganic membranes**, Montpellier, France, p. 271-281, july, 1989.

MOURA et al. Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: associação de processos. **Quim. Nova**, v. 30, n.4, p. 965-969, 2007.

NABI, N.; AAIMAR, P.; MEIRELES, M. Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 177-188, 2000.

NEVES, G. A. **Reciclagem de Resíduos da Cerragem de Granitos para uso como matéria prima cerâmica**. Campina Grande. 256p. (Tese Doutorado) Universidade Federal da Paraíba, 2002, Campina Grande-PB.

PEI, W.; XU, N.; SHI, J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes. **Journal of Membranes Science**, v. 173, p. 159-166, 2000.

PEREIRA, J. R. C.; DANTAS, E. R. Desenvolvimento de argamassa de acabamento interno com o aproveitamento de rejeito de mineração. In: **Anais do XVI Congresso de Iniciação Científica da universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, RN, Brasil. 5-7 Out/2005.

PSOCH, C. et al. Waste oil conditioning via microfiltration with ceramic membranes in cross flow. **Journal of Membrane science**, v. 245, n.1-2, p. 113-121, 2004.

QUEIROZ, V. M. S. **Estudo experimental do escoamento e da concentração de mistura no processo de filtração tangencial de suspensões macromoleculares**. 2004. 120f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade DCE São Paulo, São Carlos, 2004.

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.

ROCHA, A. K. A. **Incorporação de Resíduo de Caulim em Argamassa de Alvenaria**. 2005. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB, 2005.

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 ZrO_2 e Al_2O_3 . In: **Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Pedro-SP, junho/2005.

SEFFAJ, N. et al. Processing and characterization of $TiO_2/ZnAl_2O_4$ ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay. **Ceramics International**, v. 31, p. 205-210, 2005.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita**. Dissertação de Mestrado, UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, março de 2006.

SILVA, S. P. **Geologia do caulim**. 2.ed. Belém-PA: 5ª DS/DNPM, 1993.

SONDHI, R.; BHAVE, R.; JUNG, G. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, v. 2003, n. 11, p. 5-8, 2003.

SOUZA NETO et al. Utilização do resíduo com origem no processo do caulim como filler em misturas asfálticas. In: **Anais da 35ª Reunião Anual de Pavimentação**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2004.

SOUZA NETO, P. N. **Estudo sobre a utilização do resíduo com origem no processamento do caulim como filler em misturas asfálticas**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Campina Grande, 2006.

THIENSEN, M. P. Metodologia de minimização aplicada no gerenciamento de resíduos. **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, João Pessoa – PB, setembro de 2001.

TSURU, T. et al. Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica-zirconia membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 253-261, 2001.

VARELA, M. L. et al. Utilização dos resíduos proveniente da cadeia da construção civil e da indústria do beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico de alta qualidade. In: **Anais do XXI ENTMME**, Natal, RN, Brasil. Nov/2005.

VERINGA, H. J.; TERPSTA, R. A.; PHILIPSE, A. P. Applications and design of porous ceramic structures. In: DAVIDGE, R. W.; VAN DE VOORDE, M. H. **Designing with structural ceramics**. London: Elsevier Applied Science, p. 312-320, 1990.

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, p. 15-18, 2000.

WANG, P.; XU, N.; SHI, J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 2, p. 159-166, 2000.

ANEXO

INTECC/RIBLIOTECA

ANEXO A:


LABDES

Laboratório de Referência em Dessalinização

Laudo N ^o :01/2011	Data da Coleta: 29/11/2010
Interessado: Ronaldo da Nóbrega Tavares	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Campina Grande – PB	Data da Entrega da Amostra: 01/12/2010
Localidade: Uruçu	Tipo de Recipiente: Garrafa plástica
Procedência: Poço (Alimentação)	Data da Análise: 01/12/2010

PARÂMETROS	RESULTADOS	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	3.010,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,3	6,0 a 9,5
Turbidez, (uT)	13,8	5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	50	15,0
Dureza em Cálcio (Ca ⁺⁺), mg/L	74,0	---
Dureza em Magnésio (Mg ⁺⁺), mg/L	77,2	---
Dureza Total (CaCO ₃), mg/L	506,5	500,0
Sódio (Na ⁺), mg/L	464,0	200,0
Potássio (K ⁺), mg/L	7,0	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,05	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L (CaCO ₃)	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L (CaCO ₃)	22,4	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L (CaCO ₃)	343,2	---
Alcalinidade Total, mg/L (CaCO ₃)	365,6	---
Sulfato (SO ₄ ⁻), mg/L	0,0	250,0
Cloreto (Cl ⁻), mg/L	720,7	250,0
Nitrato (NO ₃ ⁻), mg/L	0,00	10,0
Nitrito (NO ₂ ⁻), mg/L	0,01	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	0,59	1,5
Sílica, mg/L (SiO ₂)	48,2	---
ILS (Índice de Saturação de Langelier)	0,08	≤ 0
Total de Sólidos Dissolvidos Secos a 180°C, mg/L	1.823,8	1.000,0

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

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

OBSERVAÇÕES:

- 1- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.
- 2- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Prof. Kepler B. França (CRO 99.198.1303118)

Visto da Coordenação: Prof. Kepler B. França Data: 02/12/2010