



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Divanira Ferreira Maia

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS
CERÂMICAS PARA SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA**

Campina Grande-PB

2006

Divanira Ferreira Maia*

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA

Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos, na área de concentração de Materiais.

*Bolsista da ANP / PRH-25

Orientadores: Dr. Hélio de Lucena Lira

Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Campina Grande-PB

2006

DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M217d Maia, Divanira Ferreira

~~2006~~ Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água/
Divanira Ferreira Maia.- Campina Grande, 2006.

111f. il.

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

Orientadores: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira e Profa. Dra. Lucianna da Gama
Fernandes Vieira.

1– Cerâmicas Porosas 2– Separação óleo/água 3– Método Pechini 4– Zircônia
5– Alumina I- Título

CDU 666.3-127

Divanira Ferreira Maia

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA
SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA

Membros da banca examinadora da Tese de Doutorado de Divanira
Ferreira Maia, apresentada ao Programa de Doutorado em
Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina
Grande.

Aprovada em 20 / abril / 2006

Comissão:



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador



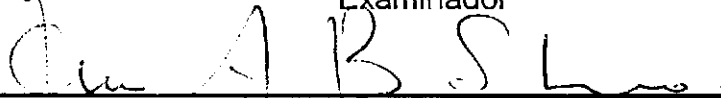
Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Orientadora



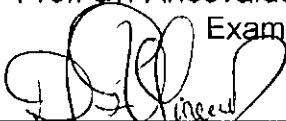
Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Examinadora



Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira
Examinador



Prof. Dr. Ariosvaldo Barbosa Sobrinho
Examinador



Profa. Dra. Djané de Fátima Oliveira
Examinadora

DEDICATÓRIA

A meus pais, Alexis Ferreira Maia e Gercina Muniz
Maia, pelo apoio, compreensão e carinho e
principalmente pelas lições de vida e conselhos que
serviram de farol a minha caminhada.

A meus filhos, Livia Mirella Maia Marinho e
Matheus Maia Marinho, o nosso amor foi o recanto de
paz que meu coração encontrou.

A meus irmãos pelo apoio, mesmo distantes
continuamos unidos pelos laços do amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fonte de inspiração, minha força, minha luz, em todos os momentos eu Te busquei e, em todos, eu Te encontrei.

A meus pais, meus irmãos, meus filhos, meus cunhados e cunhadas e aos meus sobrinhos enfim, a toda minha família pelo carinho, pela amizade e pelo apoio incondicional de todos os momentos.

Ao professor Dr. Hélio de Lucena Lira, pela orientação dedicada deste trabalho, pela ajuda inestimável e indispensável, sem a qual dificilmente este trabalho teria sido concluído.

A professora Dra. Lucianna da Gama pela orientação e pela oportunidade de iniciar este trabalho.

Aos professores Dr Heber Carlos Ferreira e Dra Ana Cristina F. M. Costa pelas sugestões dadas.

A Cleidimario pelas análises óleo/água e pelas horas divertidas.

A Eudésio pelas análises óleo/água.

A Mabelly e a Tânia pelo companheirismo e amizade que tornaram mais amenas as adversidades.

A Marcos, a Fernandes e a "seu" Ananias pela colaboração na parte experimental.

Ao pessoal do Labdes, na pessoa do professor Dr. Kepler Borges França, por cederem gentilmente o laboratório para os testes de fluxo e pela ajuda na execução dos experimentos e a todo o pessoal deste laboratório.

A Tia Maria do Carmo, Vandick, Francisca, enfim a todos os meus amigos pela grande força que recebi durante todo este trabalho.

A ANP e ao PRH 25 pelo apoio financeiro.

A todos os colegas do doutorado, do laboratório, do prh-25. Cada um, ao longo desta jornada deixou uma parte de si neste trabalho.

Ao doutorado em Engenharia de processos pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processos de separação por membranas (Adaptado de SOUZA FILHO, 2002).

Figura 2 Representação esquemática da técnica “Dip Coating”. Fonte: VILAR, 2004.

Figura 3 Representação esquemática da técnica “spin Coating”. Fonte: <http://www.polymerprocessing.com/operations/spcoat/spcoat.jpg>

Figura 4 Representação do processo de filtração do tipo “cross flow”, Fonte: LEE at al., 2002

Figura 5 Esquema da quelatação seguida da polimerização (Fonte CARREÑO, 2002).

Figura 5.1 Fluxograma da metodologia empregada na obtenção das membranas em forma de discos obtidos por prensagem.

Figura 5.2 Fluxograma da metodologia empregada na obtenção das membranas tubulares, por extrusão.

Figura 5.3 Esquema da preparação da suspensão de zircônia para obtenção da membrana.

Figura 5.4 Fluxograma da obtenção do pó de ZrO_2 e da resina pelo método Pechini.

Figura 5.5 Fotografia do aparato experimental utilizado nos testes de permeabilidade e permeseletividade

Figura 6.1 Membranas tubulares de alumina, obtidas por extrusão, e membranas de alumina em forma de discos, obtidas por prensagem.

Figura 6.2 Micrografia com aumento de 10000X da membrana de alumina tipo 1

Figura 6.3 Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão para a membrana tubular de alumina tipo 1

Figura 6.4 Distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de Hg

Figura 6.5 Fluxo da membrana de alumina tipo 1 medido a 1 bar e a temperatura de 25°C

Figura 6.6 Micrografia com aumento de 10000X para a membrana de alumina tipo 2.

Figura 6.7 Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado para a membrana de alumina tubular tipo 2.

Figura 6.8 Distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de Hg

Figura 6.9 Fluxo das membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 medidos a 1 bar e a temperatura de 25°C

Figura 6.10 Espectro Vibracional na Região do Infravermelho (a) da resina e (b) do pó obtido pela calcinação a 400°C e (c) a 500°C.

Figura 6.11 Difratoograma de raios-X do pó de zircônia obtido pelo método Pechini e calcinado a 500°C.

Figura 6.12 Difratoograma de raios-X do pó de zircônia obtido pelo método Pechini e calcinado a 400°C, 600°C, 700°C e 800°C.

Figura 6.13 Distribuição de tamanho de aglomerados do pó de zircônia obtido pelo método Pechini.

Figura 6.14 Aspectos morfológicos do óxido de zircônia obtido pelo método Pechini (a) 2000X e (b) 20000X.

Figura 6.15 Análise térmica diferencial do pó de ZrO_2 obtido pela calcinação da resina.

Figura 6.16 Micrografia da membrana obtida pela deposição da resina sobre o suporte por spin coating. (a) Aumento de 2000X (b) Corte transversal da membrana. Aumento 7500X.

Figura 6.17 Influência da quantidade de defloculante na viscosidade da barbotina.

Figura 6.18 Micrografia da membrana de zircônia sobre suporte de alumina

Figura 6.19 Micrografias das amostras obtidas pela deposição da barbotina de alumina sobre suporte poroso, secas a 110°C e sinterizadas a 1200°C.

Figura 6.20 Micrografias das amostras obtidas pela deposição das camadas de zircônia com os tempos de deposição de (a) 30s, (b) 60s (c) 90s.

Figura 6.21 Micrografias das amostras obtidas pela deposição das camadas de zircônia com os tempos de deposição de 60s com aumento de 2000X, (a) Vista da superfície e (b) corte transversal.

Figura 6.22 Diâmetro Médio de Poros da Membrana DMZ em função do Volume de Intrusão Acumulado.

Figura 6.23 Distribuição de Tamanho Médio de Poros da Membrana DMZ em função da Variação do Volume de Intrusão de Hg

Figura 6.24 Medidas de fluxo em membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e na membrana de zircônia (DMZ), temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.25 Influência da concentração de óleo no comportamento de fluxo da membrana de alumina tipo 2, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.26 Influência da concentração de óleo no comportamento de fluxo da membrana de alumina tipo 1, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.27 Influência da concentração de óleo no comportamento de fluxo da membrana DMZ, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.28 Fluxo da membrana DMZ e das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 100ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.29 Fluxo da membrana DMZ, das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 200ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.30 Fluxo da membrana DMZ, das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 500ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.31 Fluxo da membrana DMZ, das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 100ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.32 Concentração de óleo no permeado em função da concentração de óleo na alimentação para as membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e para a membrana DMZ para o processo de separação óleo/água com concentração de óleo na emulsão sintética de 100, 200, 500 e 1000 ppm e usando efluente natural com 374,4 ppm de óleo na emulsão, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Figura 6.33 Rendimento em porcentagem para as membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e para a membrana DMZ para o processo de separação óleo/água com concentração de óleo na emulsão sintética de 100, 200, 500 e 1000 ppm e usando efluente natural com 374,4 ppm de óleo na emulsão, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Curvas de aquecimento para sinterização dos discos

Tabela 5.2 Composição das membranas tubulares de alumina

Tabela 5.3 Curvas de aquecimento para sinterização das membranas tubulares

Tabela 5.4 Dados utilizados no ensaio de porosimetria de mercúrio para a membrana de alumina tipo 1

Tabela 5.5 Dados utilizados no ensaio de porosimetria de mercúrio para a membrana de alumina tipo 2.

Tabela 5.6 Dados utilizados no ensaio de porosimetria de mercúrio para a membrana de zircônia DMZ.

Tabela 6.1 Resultados obtidos da porosimetria de mercúrio para as membranas tubulares de alumina tipo 1

Tabela 6.2 Resultados obtidos da porosimetria de mercúrio para as membranas tubulares de Alumina tipo 2

Tabela 6.3 Valores obtidos para o ângulo de molhamento e a viscosidade da resina em tempos de polimerização diferentes e a temperatura ambiente.

Tabela 6.4 Resultados obtidos da porosimetria de mercúrio para a membrana DMZ

Tabela 6.5 Valores de concentração de óleo no permeado (C1) e o coeficiente de rejeição calculado para as membranas de alumina tipo 1 e 2 e para a membrana DMZ, usando emulsão sintética com concentrações (C0) de 100, 200, 500 e 1000 ppm e efluente natural de Mossoró com concentração de 374,4 ppm .

RESUMO

A presença de óleo na água produzida durante a extração de petróleo, causa sérios problemas tanto ao ser descartada no meio ambiente como ao ser reinjetada nos poços produtores de petróleo. Os métodos convencionais utilizados na separação óleo/água não conseguem limpar toda a água com eficiência e baixo custo. Assim sendo, a busca por novas alternativas para solucionar este problema foi a motivação principal deste trabalho, sendo este parte integrante de uma série de pesquisas, financiadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), que visa otimizar todas as etapas de produção de petróleo. Assim o objetivo deste trabalho foi produzir membranas cerâmicas visando a sua aplicação na separação óleo/água. Inicialmente foram obtidos dois tipos de membranas tubulares de alumina, denominadas tipo 1 e tipo 2, com diferentes tamanhos de poros de aproximadamente $0,9\mu\text{m}$ e $15,5\mu\text{m}$ e com eficiências mínimas de aproximadamente 97,5% e 93,8%, respectivamente. Porém a membrana tipo 2 apresentou um fluxo 40 vezes maior que a membrana tipo 1. Assim, visando melhorar mais ainda o desempenho da membrana tipo 2 depositou-se sobre a mesma uma camada fina de zircônia, de forma que pudesse melhorar sua eficiência sem alterar significativamente seu fluxo. O pó de zircônia foi obtido com sucesso pelo método Pechini. Com este método foi possível a obtenção da zircônia cristalina cujos tamanhos de aglomerados indicaram que este material pode ser usado na obtenção de membranas de ultrafiltração. Para obtenção da camada de zircônia foi preparada uma suspensão com a zircônia obtida e esta foi depositada na parte interna da membrana de alumina tipo 2 usando a técnica de deposição "dip coating". A camada de zircônia formada apresentou uma espessura de $23,9\ \mu\text{m}$, um fluxo superior a membrana de alumina tipo 1 e uma eficiência mínima de 97,8%. Para todas as membranas obtidas, a concentração de óleo no permeado foi abaixo de 7 ppm, usando concentração máxima de 1000 ppm na alimentação. A água permeada através das membranas estudadas se enquadraram nas especificações para uso na reinjeção e no descarte.

Palavras-chave: Zircônia, método Pechini, membranas cerâmicas, separação óleo/água

ABSTRACT

The presence of oil in water produced during the petrol extraction can cause serious problems during the discharge in the environment as well as in the re-injection in the oil well. The conventional methods used to remove oil from water can not clean with efficiency and low cost. So, the search for new alternatives to solve this problem is the motivation of this work. This study is part of a series of researches supported by *Agência Nacional de Petróleo (ANP)*, with the aim to optimize all the steps in the oil production. The aim of this work is to make ceramic membrane to be applied in the oil/water separation. Firstly, it was prepared two types of tubular alumina membranes, called type 1 and type 2, with different pore size of approximately 0.9 μm and 15, 48 μm , respectively. The minimal efficiency of these membranes was approximately 97.5% and 93.8% for membrane type 1 and type 2, respectively. However, the membrane type 2 shown a flux 40 times greater than the membrane type 1. To improve the use of the membrane type 2 it was coating the internal surface with a thin layer of zirconia to get better efficiency without to decrease the flux. The zirconia powder was prepared with success by Pechini method and it was obtained a crystalline zirconia with agglomerates that indicate the use to make ultrafiltration membranes. To obtain the zirconia layer it was prepared dispersion and deposited in the internal surface of the membrane type 2 by dip coating technique. The zirconia layer presented a thickness of 23.88 μm , a flux grater than the alumina type 1 and a minimal efficiency of 97.8%. All studied membrane presented oil content in permeate below 7ppm, using a maximum concentration of 1000ppm in the feed tank. The permeate water through the studied membranes is in agreement with the norms to be discharge in the environment or to be re-injected in the oil well.

Keywords: Zirconia, Pechini Method, Ceramic Membranes, Oil/Wate

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO DO TRABALHO	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 JUSTIFICATIVA	19
4.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1 MEMBRANAS CERÂMICAS	21
4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS	24
4.2.1 Processo de Obtenção de Membranas Isotrópicas (Extrusão)	24
4.2.2 Métodos de Obtenção de Membranas Anisotrópicas – Deposição sobre Substrato Poroso	25
4.2.2.1 Método Dip Coating	26
4.2.2.2 Método Spin Coating	27
4.3 OBTENÇÃO DA ZIRCÔNIA PELO MÉTODO PECHINI	30
4.3.1 A Zircônia	30
4.3.2 O Método Pechini	32
4.4 Separação óleo/água por membranas	36
5.0 MATERIAIS E MÉTODOS	38
5.1 MATERIAIS	38
5.1.1 Confecção dos corpos de prova de alumina	38

5.1.1.1 Membrana na forma de discos	38
5.1.1.2 Membranas tubulares	39
5.1.2 Obtenção do pó de ZrO_2 foram utilizados	39
5.1.3 Preparo da barbotina para as membranas de zircônia	40
5.2 MÉTODOS	40
5.2.1 Preparação das membranas de Al_2O_3 na Forma de Discos	40
5.2.2 Membranas tubulares de Al_2O_3	42
5.2.3 Obtenção das membranas de zircônia por “spin coating”	45
5.2.4 Obtenção das membranas de zircônia por “dip coating”	46
5.2.5 Caracterização das membranas de alumina e de zircônia	47
5.2.6 Preparo da resina e obtenção do pó	49
5.2.7 Caracterização da resina e do pó de ZrO_2	52
5.2.8 Avaliação das membranas obtidas	41
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS DE ALUMINA	57
6.1.1 Caracterização das membranas tubulares de alumina Tipo 1	57
6.1.2 Caracterização das Membranas Tubulares de Alumina Tipo 2	62
6.2 CARACTERIZAÇÕES DO PÓ E DA RESINA OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI	67
6.2.1 Aspectos comparativos entre a resina e o pó de ZrO_2 obtido utilizando infravermelho	68
6.2.2 Difração de raios-X	70
6.2.3 Sedimentação	73

6.2.4 Área Superficial	75
6.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	76
6.2.6 Análise Térmica Diferencial	78
6.3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE ZIRCÔNIA	79
6.3.1 Obtenção e caracterização da membrana por spin coating	79
6.3.2 Obtenção e caracterização da membrana de zircônia por dip coating	82
6.4 Medidas de fluxo	93
6.5 Testes de separação óleo/água em escala de laboratório	95
7.0 CONCLUSÕES	105
8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1 INTRODUÇÃO

No processo de produção de petróleo, um dos contaminantes mais indesejáveis é a água, a qual é produzida em grandes volumes, e sua presença, associada ao petróleo, provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte, os maiores inconvenientes estão associados à necessidade do superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, ao maior consumo de energia e à segurança operacional (isto porque da composição da água fazem parte substâncias que podem causar corrosão e/ou incrustações). No refino, a presença de cloretos na água conduz a geração de ácido clorídrico que provoca corrosão nas torres de destilação e a presença de sais dissolvidos que diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores levando a produtos finais de qualidade inferior (THOMAS et al., 2001).

De acordo com a Revista Ciência Hoje (2003), a presença de água associada ao petróleo, principalmente as emulsões formadas que são de difícil separação. E pode responder por até 70% dos gastos de uma empresa petrolífera, além dos riscos ocasionados pela corrosão e tamponamento dos poros do reservatório que esta mistura provoca (SOUSA FILHO, 2002).

As emulsões se formam durante o percurso do óleo e da água do reservatório até a superfície e apresentam maior ou menor estabilidade em função principalmente do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes que impedem a coalescência das gotículas de água. É necessário, então, tratar essa água a fim de recuperar parte do óleo emulsionado e condicioná-la para reinjeção ou para descarte (THOMAS et al., 2001).

Na reinjeção em poços, a água contaminada causa problemas de corrosão e/ou entupimentos e o descarte de grandes volumes de água produzida em campos marítimos ("offshore") gera grande poluição e impacto ambiental. O tratamento da água produzida é de grande importância para que as empresas petrolíferas se enquadrem na legislação ambiental brasileira, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 20/86), que determina que o teor máximo de óleos e graxas (TOG) para a água de descarte produzida no mar seja de 20mg/L (OLIVEIRA et al., 2000).

Grande parte da água que vem associada ao petróleo é facilmente separada por simples decantação nos separadores (água livre). Para remover o restante da água que permanece emulsionada há necessidade de utilizar processos físicos e químicos.

Atualmente, o processo de separação óleo/água é feito através de uma série de etapas. A desestabilização da emulsão é realizada através de tratamento termoquímico (aquecimento na faixa de 45-60°C), elétrico (aplicação de alta voltagem) e químico (uso de desmulsificantes). Os processos de separação óleo/água mais usados pela indústria do petróleo são os hidrociclones e a flotação. As águas produzidas, em poços terrestres, após tratamento podem apresentar teores de óleo em torno de 5mg/L. Em sistemas marítimos são valores em torno de 30mg/L. Uma etapa adicional de separação que se torna necessária é a etapa de filtração, mas em alguns casos estas tentativas não reduzem suficientemente o conteúdo de óleo. O processo de separação, de óleo/água, com membranas oferece uma nova opção para o engenheiro enfrentar estes desafios (THOMAS et al., 2001).

O emprego das membranas poliméricas tradicionais na separação óleo/água é limitado a temperaturas inferiores a 250°C e sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou na presença de solventes orgânicos (SANTOS et al., 1995).

As membranas cerâmicas são mais resistentes do que as membranas poliméricas, apresentando propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e com o grande avanço tecnológico alcançado na área de cerâmica é possível obter uma considerável diminuição dos tamanhos dos poros, tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltrações e mais recentemente em nanofiltrações. (BHAVE, 1991)

A aplicabilidade da membrana é função do seu tamanho médio de poros. Para microfiltração o diâmetro médio dos poros deve estar compreendido entre 0,1 e 10 μm , para ultrafiltração deve apresentar diâmetro entre 0,001 e 0,1 μm . Já membranas para o processo de nanofiltração devem ter os diâmetros dos poros entre 0,0005 e 0,002 μm . O tamanho dos poros da membrana é função da morfologia e tamanho das partículas do pó com o qual se obtém a membrana.

Dentre as diversas técnicas de preparação tanto de pós ultrafinos quanto de filmes, uma que vem se destacando é o método Pechini (ou método dos precursores poliméricos) que possui a vantagem de fornecer materiais com características bem definidas e, variando-se as condições de síntese, pode-se controlar a morfologia do produto final, além de ser um método de custo relativamente baixo e que não necessita de aparelhagens sofisticadas (WEBER, 1999).

O objetivo principal deste trabalho consistiu no desenvolvimento de membranas cerâmicas de alumina e zircônia, para utilização no processo de separação óleo/água.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1- OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de membranas cerâmicas, de alumina comercial e de zircônia sintetizada pelo método Pechini, para separação de óleo/água.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. preparar e caracterizar membranas de microfiltração com alumina comercial;
2. preparar e caracterizar pós de zircônia pelo método Pechini;
3. preparar e caracterizar membranas assimétricas de microfiltração de zircônia sobre suportes de alumina utilizando os métodos de deposição "dip coating" e "spin coating";
4. caracterizar microestruturalmente, através das técnicas de porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura (MEV) as membranas cerâmicas preparadas;
5. avaliar as membranas produzidas na separação água/óleo em sistemas de bancadas de laboratório.

3 JUSTIFICATIVA

Parte do óleo presente na água de descarte apresenta-se como emulsão estável devido à presença de emulsificantes contidos na água e isto torna difícil a separação óleo/água. A legislação ambiental torna-se cada vez mais restrita, obrigando as indústrias a limparem toda água a ser descartada. Os processos convencionais utilizados no tratamento da água que apresentam eficiência na separação são de custos elevados. Por outro lado, aqueles que se apresentam como economicamente viáveis, não apresentam boa eficiência de separação e produzem grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento.

As membranas separam componentes das suspensões baseando-se no tamanho, carga, forma e interações moleculares entre soluto e sua superfície. Assim, a membrana age como uma barreira para o óleo emulsionado (tipo de suspensão coloidal de dois ou mais líquidos em que um deles está disperso no outro em forma de gotículas microscópicas) e solubilizado. Em termos simplificados, o óleo emulsionado é rejeitado com base no tamanho das gotas, enquanto o óleo solubilizado é rejeitado devido às interações intermoleculares do soluto com a membrana. Sendo a membrana hidrofílica, haverá uma maior rejeição do óleo livre e o aumento do fluxo da membrana. Os materiais cerâmicos geralmente apresentam boa inércia química, elevada resistência à abrasão e considerável refratariedade. Com essa combinação de propriedades, as cerâmicas têm sido cada vez mais utilizadas para confecção de vários tipos de membranas filtrantes no lugar das poliméricas, já bastante difundidas comercialmente.

O grande avanço tecnológico alcançado na área de cerâmica tem permitido a produção de pós cerâmicos com tamanho de partícula nanométrico e com estreita

distribuição de tamanho. Com tal material é possível obter membranas cerâmicas com tamanhos dos poros reduzidos, viabilizando a sua utilização em microfiltrações e ultrafiltrações, sendo que tais membranas são adequadas a separação óleo/água.

Assim sendo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se obter corpo cerâmico permeável com distribuição e tamanho de poros controlados. No Brasil, somente agora estão sendo iniciadas as primeiras ações para desenvolver alguns estudos sobre o assunto, mas ainda preliminarmente, como pode ser constatado nos Anais dos últimos Congressos Brasileiros de Cerâmica (IKEGAMI, 2005).

Este trabalho apresenta um estudo para o desenvolvimento de membranas de microfiltração e/ou ultrafiltração capazes de retirar da água o óleo emulsionado. Para tal aplicação é necessário também que as membranas apresentem alto fluxo, uma vez que a quantidade desta água produzida com óleo, freqüentemente alcança valores da ordem de 50% em volume podendo chegar próximo dos 100% no fim da vida produtiva do poço (SOUZA FILHO,2002). Um exemplo é o caso do campo de Guamaré, no Rio Grande do Norte, em que se produz diariamente 80.000m³ de fluidos, sendo 60.000 m³ de água produzida para cada 20.000 m³ de óleo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas podem ser descritas como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT ET AL, 1997).

Segundo Benfer et al (2001), membranas cerâmicas são de grande interesse em processos de separação em virtude de sua estabilidade química e térmica mais altas quando comparadas às membranas poliméricas. Com elas a filtração pode ocorrer em temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH de 1 a 14 e podem ser limpas com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água quente em refluxo.

A forma, tamanho e distribuição dos poros da membrana são parâmetros fundamentais na sua permeseletividade, que pode ser descrita pela restrição do movimento de um dos componentes dispersos através da membrana. A permeseletividade das membranas pode se dar pelos seguintes mecanismos (BHAVE, 1991):

1. exclusão por tamanho;
2. diferença no coeficiente de difusão;
3. diferença na carga elétrica;
4. diferença na solubilidade;
5. diferença na adsorção e/ou reatividade sobre as superfícies.

No caso das emulsões água/óleo o mecanismo da separação é por exclusão por tamanho das gotículas de óleo emulsionado. Desta forma a aplicabilidade da membrana é função do seu diâmetro médio de poros. A Figura 1 apresenta os processos de separação por membranas.

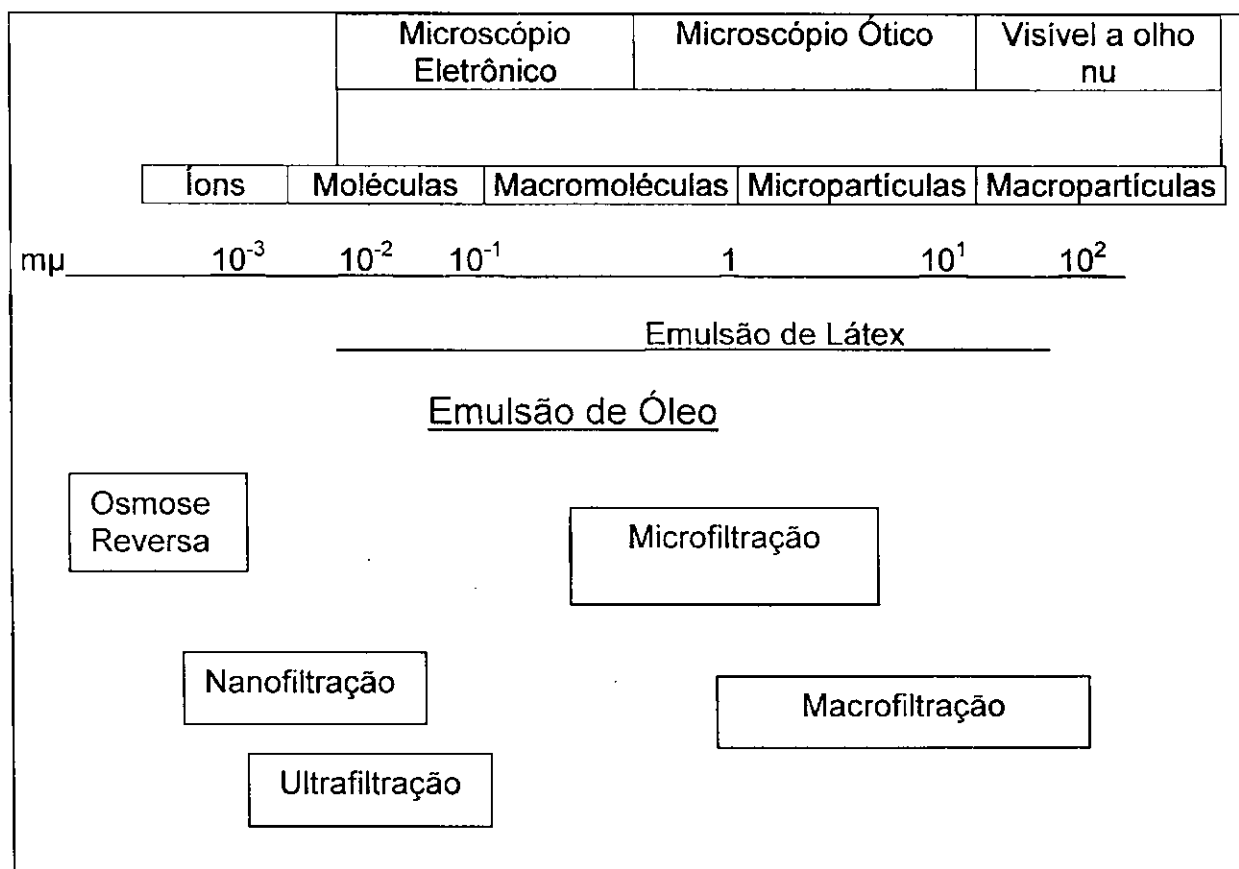


Figura 1 – Processos de separação por membranas (Adaptado de SOUZA FILHO, 2002)

Por meio da Figura 1 pode-se observar que membranas de microfiltração e ultrafiltração são adequadas a separação óleo/água.

Membranas de ultrafiltração e microfiltração apresentam poros ultrafinos, de forma que há uma significativa perda de vazão. Para o processo em questão, separação óleo/água, o volume de efluente a ser tratado é muito grande, assim vazões pequenas é um problema que pode tornar inviável o uso de tais membranas.

Para reduzir a perda de vazão provocada pela presença de poros pequenos é comum diminuir ao máximo a espessura da membrana filtrante. Assim a desvantagem principal das membranas cerâmicas é a fragilidade, a qual pode ser contornada suportando-a em um substrato poroso ou suporte (COT, 1991; OLIVEIRA, 1996).

As membranas cerâmicas obtidas sobre substrato poroso são ditas assimétricas e possuem uma estrutura heterogênea e consistem de camadas com uma diminuição gradual no tamanho de poros. (BHAVE, 1991)

Em geral, a membrana cerâmica é constituída de várias camadas depositadas sobre o suporte. Estas camadas são filmes extremamente finos contendo poros abertos, de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto. O tamanho dos poros varia com as camadas depositadas.

Segundo Randon (1993), as membranas cerâmicas são obtidas pela associação de várias camadas e cada camada é caracterizada pela sua espessura, sua porosidade e seu diâmetro médio de poros. Estes parâmetros são controlados pelo diâmetro das partículas e pelo método de síntese. Membranas porosas com alta eficiência de separação requer distribuição de partículas estreitas (HSIEH, 1996).

Segundo Smid (1996), o maior problema das membranas cerâmicas é a tecnologia da preparação destas membranas, como a técnica sol-gel, por exemplo, que é complexa, demorada e cara.

Assim novas técnicas de preparação de membranas, visando otimizar sua eficiência e seu custo, são de fundamental importância no desenvolvimento da tecnologia de membranas cerâmicas.

Weber (1999) estudou a deposição de filmes de SnO₂ utilizando óxidos preparados pelo método Pechini e comparou-os com filme de óxidos comerciais.

Observou que a qualidade dos filmes feitos com o óxido obtido pelo método Pechini foi superior. Esta superioridade foi atribuída às dimensões nanométricas das partículas dos óxidos e esta propriedade confere aos filmes alta interação com o substrato resultando em filmes contínuos e de excelente qualidade.

4.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS

4.2.1 Método de Obtenção de Membranas Isotrópicas - Extrusão

No processo de extrusão, a mistura cerâmica sofre deformação plástica até ser alcançado o ponto de escoamento. A mistura cerâmica é formada pelo pó cerâmico e um teor de líquido entre 10 e 30% e esta mistura é forçada pela rosca sem fim da extrusora através do orifício de uma boquilha com o formato desejado, produzindo-se dessa forma o corpo cerâmico. A trabalhabilidade das argilas pode ser melhorada pela sua desaeração, produzindo assim o corpo cerâmico mais denso, por isso a extrusora a vácuo é comumente utilizada.

Os produtos extrudados incluem tubos, telhas, eletrodos de grafita e também massas plásticas desaeradas para prensagem e "jiggering".

Terpstra (1988) preparou e caracterizou membranas tubulares de microfiltração de alumina objetivando seu uso como suporte para membranas de ultrafiltração. O tubo de alumina foi obtido por extrusão e a membrana de ultrafiltração por uma técnica de recobrimento ("filmcoating") usando uma suspensão de α -alumina. Foi mostrado que as membranas tubulares de alumina apresentam

resistência mecânica adequada ao seu uso como substrato para membranas de ultrafiltração e até para membranas de separação de gás.

A obtenção de tubos de alumina por extrusão tem sido relatada em diversos trabalhos, mostrando a importância desta forma de conformação na formação de produtos a baixa temperatura e pressão (WALENDZIEWISK, 1994, KUMAR, 1997).

Neste trabalho, as membranas isotrópicas de alumina foram obtidas através das técnicas de conformação por extrusão (tubos) e prensagem (discos).

4.2.2 Métodos de Obtenção de Membranas Anisotrópicas – Deposição sobre Substrato Poroso

As membranas depositadas sobre um substrato poroso de alumina, são obtidas normalmente utilizando as técnicas de recobrimento "dip coating" e "spin coating".

Segundo Alves (2002), as técnicas de "spin coating" e "dip coating" exigem menos investimentos em termos de equipamentos em comparação às outras técnicas de deposição de filmes como "Chemical Vapor Deposition" (CVD), "sputtering" e "molecular beam epitaxy", pelo fato de não ser necessário utilizar técnicas de vácuo acoplado a deposição.

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

4.2.2.1 Método "dip coating"

A técnica de deposição por imersão ou "dip coating" está ilustrada na Figura 2. O substrato é inicialmente imerso na solução ou suspensão e em seguida é retirado à velocidade constante, geralmente à temperatura ambiente. O filme fino obtido é constituído de um gel úmido. A etapa seguinte envolve aquecimento do sistema (substrato + filme) a fim de secar o filme (aproximadamente 100°C), eliminar os produtos orgânicos e reforçar a aderência do filme ao substrato. Temperaturas mais altas permitem densificar o filme, controlar sua porosidade e obter materiais cristalinos se desejado (controle da microestrutura). A Figura 2 ilustra a técnica "Dip Coating".

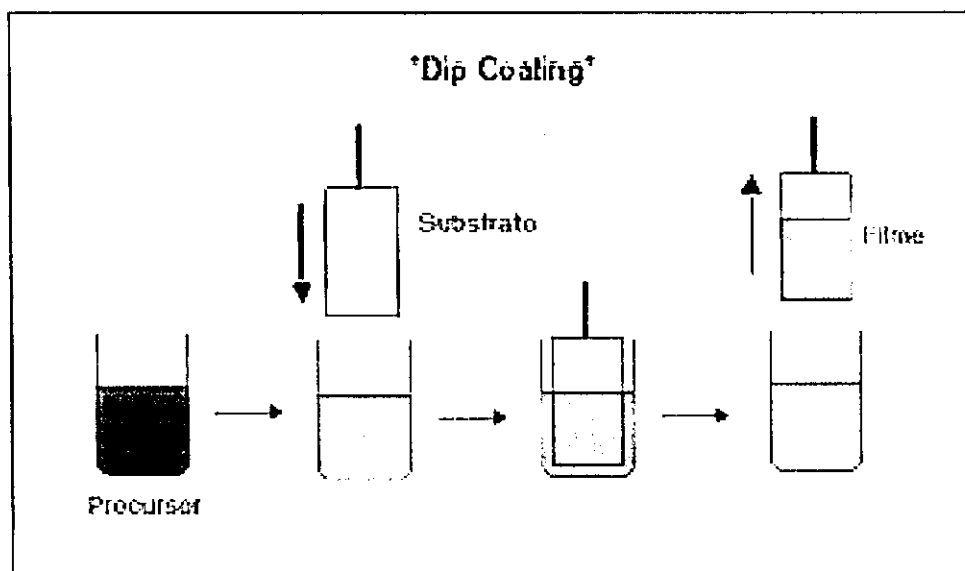


Figura 2 Representação esquemática da técnica "Dip Coating". Fonte: VILAR, 2004.

Para obter uma camada homogênea é importante que a solução molhe e recubra completamente o substrato com uma fluidez adequada e que o filme depositado se solidifique uniformemente, por isso o substrato deve estar limpo e sem

contaminação. O processo de "dip coating" não é limitado à deposição de uma só camada. Uma vez que o filme é seco e densificado, o processo pode ser repetido tanto na mesma solução para aumentar a espessura do filme, ou em outra solução para depositar um material de composição diferente. O processo "dip coating" permite a deposição simultânea de filmes sobre os dois lados do substrato (HSIEH, 1996; BURGGRAFF, 1996; COT, 1991).

Segundo Gu (1998) a formação de uma membrana cerâmica sobre um substrato poroso utilizando o processo "dip-coating" produz membranas assimétricas de alta qualidade.

Lee (2002) preparou membranas cerâmicas de alumina utilizando suportes tubulares de microfiltração de alumina obtidos por extrusão e uma barbotina de alumina para deposição por "dip coating". A melhor concentração de sólidos na barbotina e o melhor tempo de imersão do suporte para recobrimento foram de 20% em peso e 20s respectivamente. O diâmetro de poros das membranas obtidas foi de 200-300nm e a espessura de aproximadamente 35 μm .

4.2.2.2 Método "Spin Coating"

A técnica de deposição por "spin coating" está ilustrada na Figura 3. A resina é depositada sobre o suporte, o qual é submetido à rotação, desta forma o material depositado é distribuído homogeneamente. A espessura do filme pode ser controlada, especificando-se, por exemplo, a viscosidade da resina.

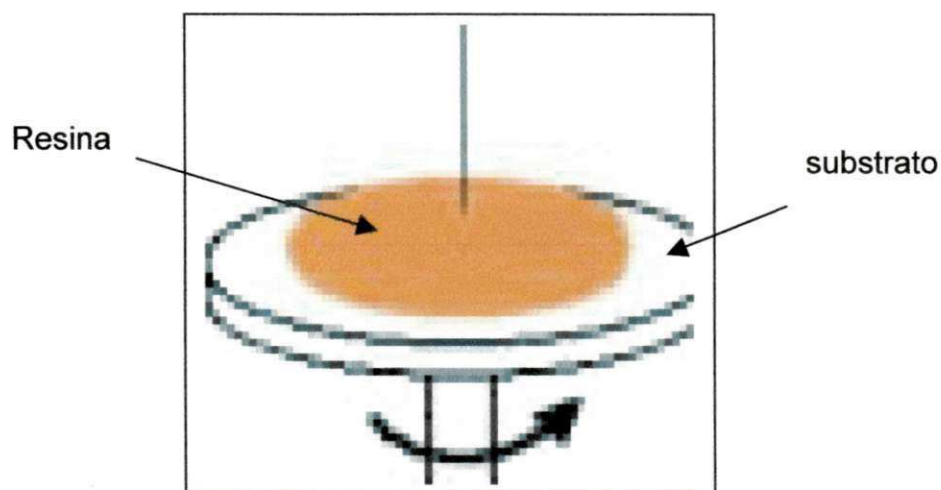


Figura 3 Representação esquemática da técnica "spin Coating". Fonte: <http://www.polymerprocessing.com/operations/spcoat/spcoat.jpg>

Chi-Sheng Wu (1999) sintetizou membranas de zircônia de ultrafiltração usando butóxido de zircônia via rota sol-gel. Os resultados obtidos mostraram que a espessura da camada obtida de zircônia foi de aproximadamente $0,15\mu\text{m}$ no topo do suporte, o diâmetro médio dos poros foi $3,6\text{ nm}$ e ficou evidenciado o formato esférico das partículas de zircônia e comparando, nas mesmas condições, os fluxos "dead-end" e "cross-flow" verificou-se que o "cross-flow" apresentou uma rejeição muito maior.

A Figura 4 ilustra o processo de filtração do tipo "cross flow".

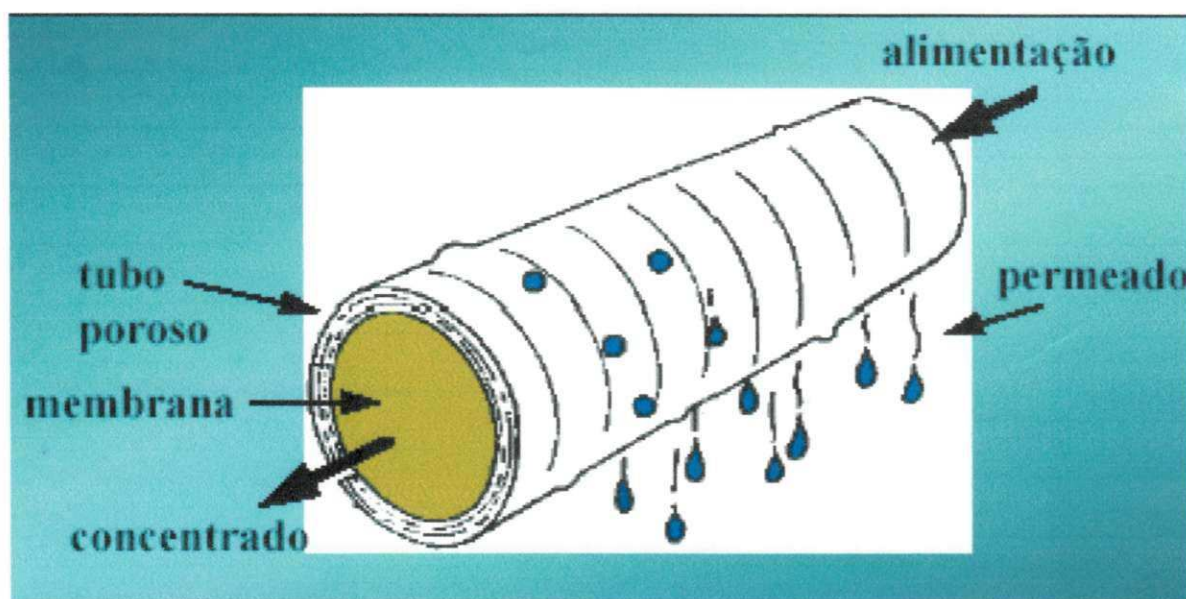


Figura 4 Representação do processo de filtração do tipo "cross flow", Fonte: LEE at al., 2002

Neste processo a solução escoava paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Este tipo de processo de filtração é mais eficiente que o tipo "dead end", no qual o permeado e o escoamento da solução de alimentação tem mesma direção, por diminuir a ocorrência de obstrução dos poros da membrana em virtude do arraste de partículas na superfície da membrana provocado pelo escoamento da solução paralelo a esta superfície (HABERT, 1997).

Yang (1998) preparou membranas de zircônia, usando uma suspensão de pós de zircônia, com tamanho médio de partículas de $0,44 \mu\text{m}$ e área específica de $15\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$, dispersos em água deionizada, usando como ligantes o álcool polivinílico e polietilenoglicol e como dispersante soluções de ácido nítrico ou ácido clorídrico. A deposição da membrana sobre o suporte de alumina foi feita usando a técnica "dip coating" e, desta forma, obteve membranas com diâmetro médio de poros de $0,2 \mu\text{m}$.

4.3 – OBTENÇÃO DA ZIRCÔNIA PELO MÉTODO PECHINI

4.3.1 A Zircônia

A zircônia, ou óxido de zircônio (ZrO_2), é encontrada na natureza em pequenas quantidades, com estrutura cristalina monoclinica. As cerâmicas de zircônia são utilizadas como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, componentes eletrônicos e pigmentos, entre outras aplicações (MA, 2004, VENKATARAJ, 2004).

A zircônia é também considerada como um material adequado para a obtenção de membranas cerâmicas, sendo que dois parâmetros principais a serem considerados são a forma e o tamanho das partículas da zircônia (BURGGRAFF, 1996). O diagrama de fases da zircônia pura mostra que esta apresenta três formas polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica (HUMELL, 1984, GOMES, 1995), e que as transições de fases que ocorrem são: amorfa para tetragonal metaestável a aproximadamente $430^{\circ}C$, tetragonal metaestável para monoclinica a aproximadamente $600 - 800^{\circ}C$, monoclinica para tetragonal a aproximadamente $950 - 1230^{\circ}C$ e tetragonal para cúbica a aproximadamente $2370^{\circ}C$ (HSIEH, 1996, GOMES, 1995). Uma consequência destas transformações de fases é a contração ou expansão que ocorre simultaneamente e que pode causar trincas, assim uma fase estável na temperatura de obtenção nas membranas é importante (HSIEH, 1996).

Vários métodos de síntese química, tais como: fusão cáustica do $ZrSiO_4$, decomposição térmica, decomposição por plasma e sol-gel, podem ser utilizados

para obtenção de pós de ZrO_2 , estável e com tamanho de partícula controlado (GANGULI,1997, READ, 1995). Por meio destes métodos especiais de obtenção de pós e com o uso de aditivos especiais pode-se obter a zircônia em formas polimórficas estáveis em temperatura diferentes daquelas do diagrama de equilíbrio de fases.

O preparo de pós sintéticos por solução é o processo mais comum e é freqüentemente chamado de técnica química de preparação de pós. Com esta técnica pode-se conseguir pós de alta pureza e tamanho de partículas pequeno. A formação da fase sólida se dá pela retirada do solvente, que pode ser feita através de métodos diferentes, em que o controle do processo determina a qualidade do pó formado (READ, 1995).

Pelo método de precipitação, o qual é uma das formas de preparação de pós sintéticos por solução, uma solução de sal contendo os íons desejados é preparada e a precipitação se dá pela adição de um agente químico de precipitação ou pela mudança na temperatura ou pressão, que ocorre pela nucleação e crescimento dos grãos. Com este método pode haver a formação de um precipitado com partículas anisométricas e as impurezas tendem a ser absorvidas nas partículas.

A coprecipitação é uma variação do método de precipitação com solução de multicomponentes e ocorre quando os cátions em solução têm aproximadamente o mesmo tamanho e são quimicamente similares, ocorre, então, a precipitação de uma solução sólida. O sistema e as condições de precipitação deverão ser controlados para se obter um precipitado reprodutível, variáveis como: concentração da solução, pH, temperatura e agitação são importantes.

Atualmente, pós de zircônia podem ser preparados via coprecipitação ou método hidrotérmico, Escribano et al (2003), através desta técnica, conseguiu

sintetizar pós de zircônia com diâmetro médio de partículas de 105Å, contudo, com este método, o pó obtido apresenta formato de partículas heterogêneas e baixa sinterabilidade (MA et al, 2004).

Entre os vários métodos de síntese estudados para obtenção de pós de ZrO_2 estável, puro, cristalino e ultrafino, o método Pechini destaca-se como uma técnica promissora para obtenção deste material. Segundo Yamamoto et al (1999), com o método Pechini pode-se obter pós com melhor homogeneidade composicional em relação aos pós obtidos com o método de coprecipitação. Além disso, com o método Pechini, tais pós podem ser obtidos com custo relativamente baixo e usando aparelhagens simples.

4.3.2 O Método Pechini

O método dos precursores poliméricos foi desenvolvido por Pechini e baseou-se na formação de uma resina polimérica pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado e um álcool polihidróxi como o polietileno glicol (PECHINI, 1967). A Figura 5 ilustra a etapa de quelatação seguida da etapa de polimerização características do método dos precursores poliméricos ou método Pechini

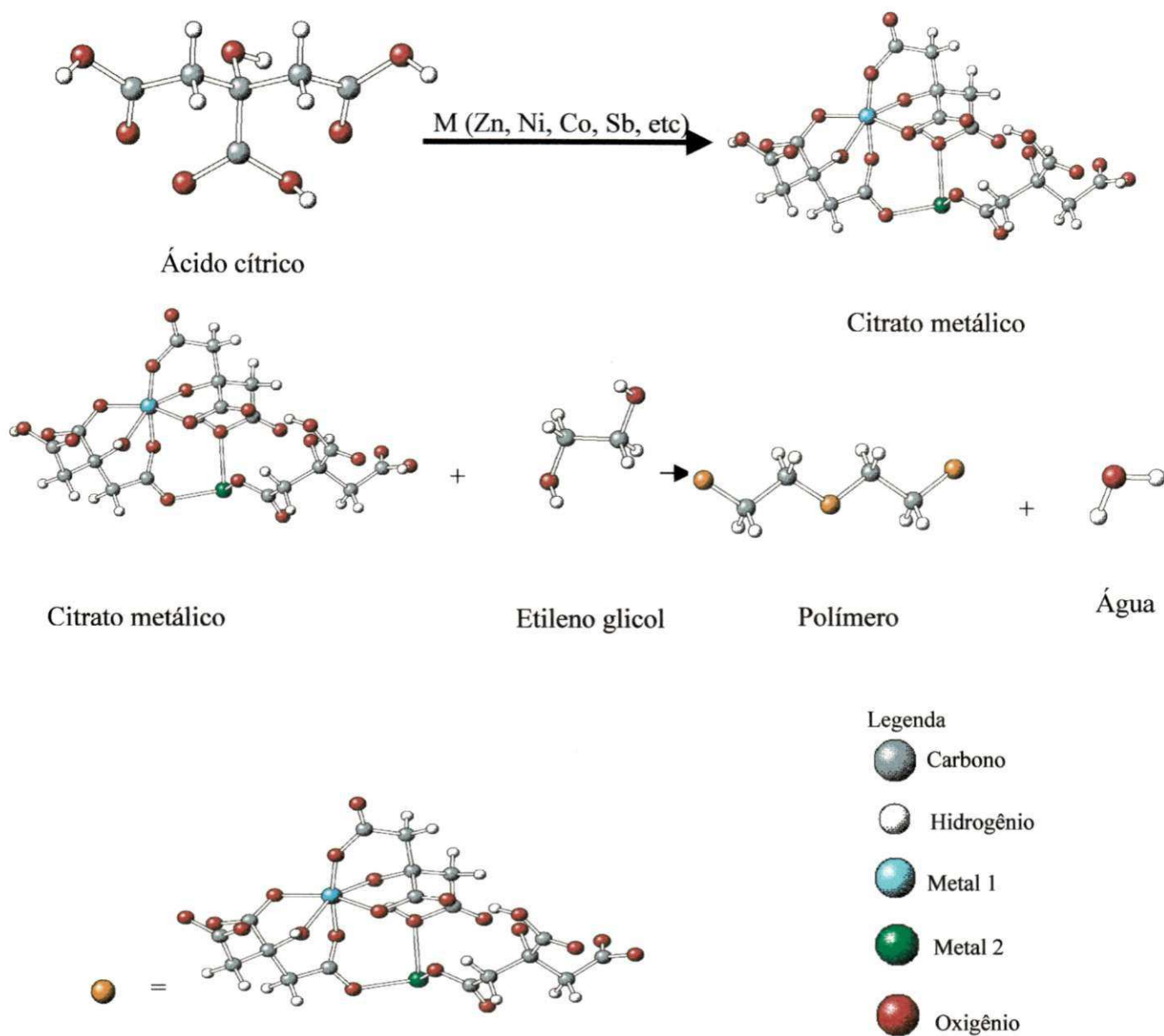


Figura 5- Esquema da quelatação seguida da polimerização (Fonte CARREÑO. 2002).

Com o método Pechini se obtém uma melhor distribuição dos cátions (aleatoriedade) a nível atômico, na estrutura polimérica (CARREÑO et al, 2002). Com um posterior tratamento térmico adequado na resina, a parte orgânica é degradada e os cátions são oxidados formando óxidos puros de pequeno diâmetro de partículas.

O processo de quelatação ocorre durante a mistura entre um ácido hidroxicarboxílico, tal como o ácido cítrico, e uma fonte de cátion metálico, tal como nitratos, carbonatos, óxidos, etc, em solução aquosa. Esta solução homogênea é misturada ao etileno glicol, aquecida a 90-100°C quando então ocorre a polimerização (LEITE et al, 1994).

O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a degradação do polímero e se obtém um material carbonizado e viscoso com os cátions aprisionados no seu interior. Este material é desagregado e calcinado em temperaturas relativamente baixas para completa eliminação da parte orgânica e oxidação do cátion metálico (VIEIRA, 2000).

O processo de degradação térmica foi estudado por Weber (1999), que obteve pós de SnO₂ através do processo Pechini. Por meio de análise térmica gravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) foi possível acompanhar a decomposição térmica da resina. Os resultados da ATG mostraram que a 400°C há uma perda de 80% da massa da amostra, sendo que, teoricamente toda fração orgânica corresponde a 88% da massa do polímero. Detalhadamente, pode-se observar a eliminação da água a 80°C, a descarboxilação (eliminação de CO₂) do polímero a 250°C e a degradação do polímero a 350°C. Na análise térmica diferencial (DTA) observou-se a realização da polimerização a 150°C, a descarboxilação a 250°C e o início da degradação da cadeia polimérica a 350°C. Desta forma, utilizando esta metodologia pode-se determinar as temperaturas adequadas para obtenção do "puff" (material expandido, semicarbonizado) e para a cristalização, que, neste caso, foram determinadas como sendo 400°C e 600°C, respectivamente.

Leite et al (1994), pesquisou a influência da polimerização sobre a decomposição térmica dos precursores poliméricos e as fases formadas durante a

síntese do SrTiO_3 . Foi comprovada uma fase intermediária de, provavelmente, $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$.

Cho et al (1990) analisou, através de análise térmica gravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (ATD), infravermelho e difração de raios-X, as fases intermediárias formadas durante o processo Pechini e verificou a formação de carbonatos nas fases intermediárias, porém constatou que estas fases desapareceram em temperaturas superiores a 565°C e o produto final obtido foi o óxido puro de titanato de estrôncio (SrTiO_2).

Anderson et al (1987) sintetizou pós dielétricos a base de niobato de magnésio e chumbo usando o método Pechini e os resultados obtidos foram pós monofásicos de tamanho de cristalito de aproximadamente 50 nm, que puderam ser preparados a temperaturas de aproximadamente 500°C .

Vieira (2000), sintetizou espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ pelo método Pechini obtendo pós cristalinos, homogêneos e com alta qualidade.

Segundo Kakihana (1996) o processo Pechini oferece muitas vantagens sobre as reações no estado sólido convencional, tais como menores temperaturas e tempo de processamento, maior homogeneidade e pureza e maior capacidade para fabricar filmes finos feitos com pós de partículas submicrométricas.

Assim, o método Pechini é utilizado neste trabalho com o objetivo de se obter o óxido de zircônio, puro, cristalino e com tamanho de partículas adequado à obtenção de membranas cerâmicas de microfiltração ou ultrafiltração. Desta forma, a distribuição e o tamanho das partículas do pó obtido influirá na distribuição e tamanho dos poros da membrana, assim a caracterização do pó neste sentido é de fundamental importância na determinação do processo de separação em que a membrana pode ser utilizada.

4.4 Separação óleo/água por membranas

Segundo Yang et al (1999), as emulsões óleo/água são um dos maiores poluentes do meio aquático e os métodos de separação com membranas cerâmicas de microfiltração e ultrafiltração são os mais efetivos para a separação de óleo/água em comparação com métodos tradicionais, tais com separação mecânica e desemulsificação química.

O principal problema no tratamento de emulsões óleo/água por tecnologias de membranas é o entupimento causado pela presença de gotículas de óleo adsorvido na superfície da membrana. Mohammadi et al (2004) estudou o efeito das condições de operações sobre o entupimento numa membrana de microfiltração com tamanho máximo de poros de 10 μm e comparou com uma membrana polimérica. Observou que com o aumento da concentração de óleo na emulsão, a membrana foi rapidamente obstruída, mas não tão significativamente quanto foi para a membrana polimérica.

O entupimento das membranas cerâmicas pode ser facilmente resolvido, uma vez que estes materiais são muito resistentes a altas temperaturas e são inertes quimicamente. Assim tais membranas podem ser limpas com vapores de água em temperaturas altas e também com substância cáusticas, desobstruindo-as e mantendo a sua eficiência em termos de fluxo (YANG et al, 1998).

Segundo Cheryan et al (1998), o uso de membranas para tratamento de emulsões óleo/água está aumentando, especialmente onde o valor do material recuperado é alto e ainda pode-se aumentar a eficiência deste processo de separação usando-se um sistema híbrido, com membranas combinadas com outros sistemas de tratamento químico convencional.

Lin (1998) utilizou um sistema combinado de membranas de ultrafiltração com um processo de troca iônica e obteve água tratada de excelente qualidade, permitindo a descarga desta no meio ambiente e até o seu reuso.

Wang (2000) fez um estudo do tratamento de emulsões de óleo/água usando e comparando membranas de microfiltração a base de zircônia e de alumina. Os resultados obtidos foram: fluxos de 100 L/m²h e de 43 L/m²h, a concentração de óleo no filtrado foi menor que 10 ppm e a eficiência de rejeição de 99,9% e 99,8% para as membranas de zircônia e alumina, respectivamente.

Neste trabalho, obteve-se membranas isotrópicas de alumina, de ultrafiltração ou de microfiltração, obtidas por extrusão e membranas anisotrópicas de zircônia utilizando a membrana de alumina como substrato poroso e zircônia, obtida pelo método Pechini, com a finalidade de utilizá-las no processo de separação óleo/água.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, o objetivo é descrever os materiais e a metodologia utilizada no desenvolvimento das membranas cerâmicas de alumina e de zircônia. O trabalho experimental de obtenção das membranas e da zircônia pelo método Pechini foi realizado nos laboratórios de Engenharia de Materiais e os testes de separação óleo/água foram realizados no laboratório de dessalinização, ambos da Universidade Federal de Campina Grande na Paraíba.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Confecção dos corpos de prova de alumina

5.1.1.1 Membranas na forma de discos

- Alumina calcinada APC moída - proveniente da ALCOA, com 99,7% de pureza.
- Caulim fornecido pela CAULISA
- Silicato de sódio fornecido pela VETEC
- Álcool Polivinílico (PVA) fornecido pela VETEC

5.1.1.2 Membranas tubulares

I) Membrana tubular Tipo 1

- Alumina calcinada S4G moída - proveniente da ALCOA.(Para a membrana tipo 1)
- Bentonita chocolate – proveniente de Boa Vista - PB
- Amido solúvel P.A fornecido pela Nuclear, 99,6% de pureza
- Óleo Diesel comercial

II) Membrana tubular Tipo 2

- Alumina calcinada APC Não Moída - proveniente da ALCOA. (Para a membrana tipo 2)
- Bentonita chocolate – proveniente de Boa Vista - PB
- Amido solúvel P.A. fornecido pela Nuclear, 99,6% de pureza
- Óleo Diesel comercial

5.1.2 Obtenção do pó de ZrO_2 :

- n-Propóxido de zircônio ($Zr[OCH(CH_3)_2]_4$), 70% em propanol, P.A. fornecido pela Aldrich (97% de pureza)
- Ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) P.A. fornecido pela VETEC (99,5% de pureza)
- Etileno glicol ($C_2H_6O_2$) P.A. fornecido pela VETEC (99,5% de pureza)

5.1.3 Preparo da Barbotina para as membranas de zircônia

- Zircônia obtida pelo método Pechini
- Etileno glicol fornecido pela VETEC
- Hexametáfosfato de sódio fornecido pela VETEC

5.2 – MÉTODOS

5.2.1 Preparação das Membranas de Al_2O_3 na forma de discos

Inicialmente o pó de alumina calcinada, foi passado em malha ABNT nº 325 (0,045 mm) e retido na malha ABNT nº 400 (0,037 mm) em peneira vibratória. Em seguida misturou-se a alumina e o caulim, na proporção de 95% em peso de alumina para 5% em peso de caulim. A esta mistura adicionou-se o PVA e o silicato de sódio, nas proporções em peso de 1% e 1,5% respectivamente. Foi adicionada água na proporção de 30% em peso em relação à massa seca. A mistura foi agitada por duas horas e posteriormente seca a 100°C, passada em malha 200 e, então, prensada, na forma de discos e sinterizados. A Figura 5.1 mostra o fluxograma da metodologia empregada na obtenção das membranas na forma de discos.

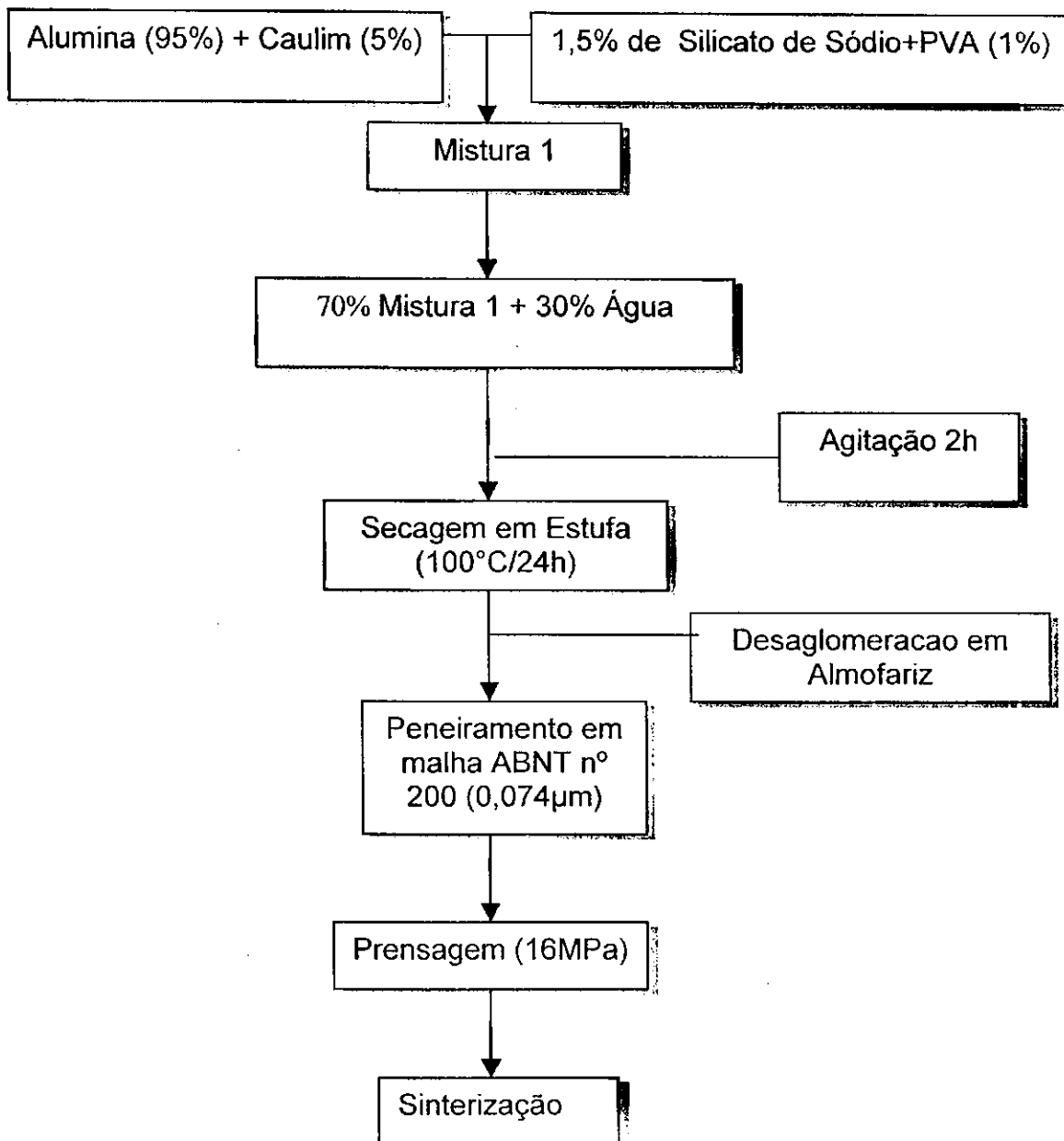


Figura 5.1 – Fluxograma da metodologia empregada na obtenção das membranas em forma de discos obtidos por prensagem.

A sinterização dos discos obtidos foi feita segundo a programação mostrada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1– curvas de aquecimento para sinterização dos discos

Temperatura	Taxa de Aquecimento	Patamar
Temperatura ambiente → 600°C	2°C/min	1hora
600°C → 900°C	2°C/min	1hora
900°C → 1400°C	2°C/min	1hora

5.2.2 Membranas tubulares de Al_2O_3

A alumina e a bentonita foram misturadas manualmente. O amido dissolvido previamente na água foi adicionado à mistura. As proporções podem ser visualizadas na Tabela 5.2. A massa obtida foi homogeneizada em um misturador. Após este processo, o restante de água foi adicionado e misturado manualmente até se obter uma massa plástica e acondicionada em sacos plásticos fechados para manter a umidade. Após dois dias de repouso, a massa foi conformada por extrusão. Após secagem, por 24 horas em atmosfera úmida, os tubos obtidos foram sinterizados conforme programação mostrada na Tabela 5.3.

Tabela 5.2 – Composição das membranas tubulares de alumina

	Composição (% em massa)	
	Membrana Tubular Tipo 1	Suporte Tubular Tipo 2
Alumina	73,0	59,0
Amido	3,6	6,5
Bentonita	7,4	7,7
Óleo Diesel	3,0	3,6
Água	16,0	23,0

Foram obtidos dois tipos de membranas diferentes, Tipo 1 e Tipo 2, sendo que a membrana Tipo 1 foi obtida com alumina S4G moída e a Tipo 2 foi obtida com alumina calcinada APC não moída, passada em malha ABNT nº 100 e retida em malha ABNT nº 200. A metodologia utilizada para obtenção de ambas as membranas está esquematizada na Figura 5.2.

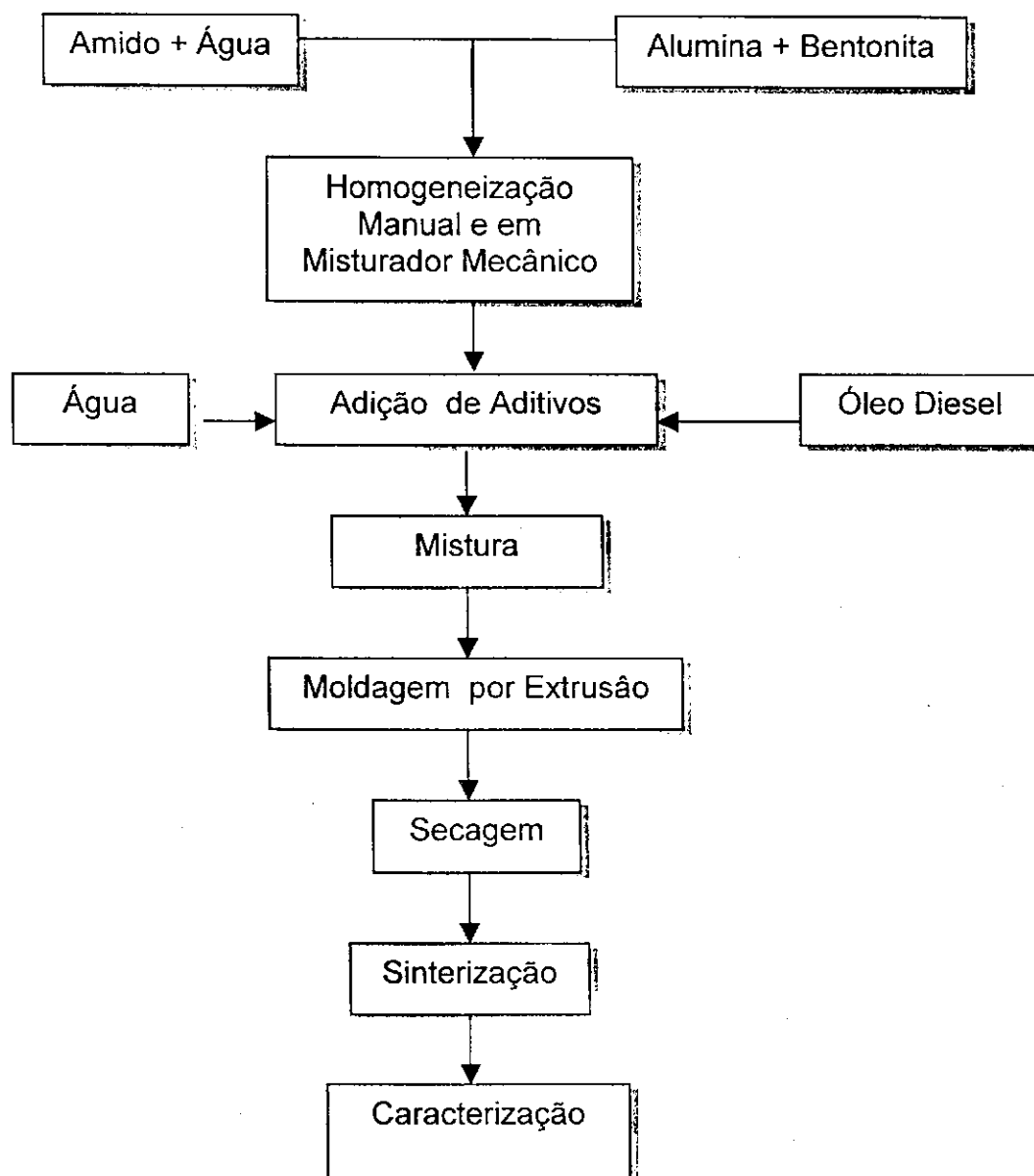


Figura 5.2 – Fluxograma da metodologia empregada na obtenção das membranas tubulares, por extrusão.

A sinterização das membranas tubulares foi feita segundo a programação mostrada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Curvas de aquecimento para sinterização das membranas tubulares

		Taxa de Aquecimento		Patamar	
		Membrana	Membrana	Membrana	Membrana
Temperatura		Tubular 1	Tubular 2	Tubular 1	Tubular 2
Tamb	→ 150°C	2°C/min	2°C/min	30min	30min
150°C	→ 300°C	2°C/min	2°C/min	60min	60min
300°C	→ 1200°C	5°C/min	—	60min	—
300°C	→ 1300°C	—	5°C/min	—	60min

5.2.3 Obtenção das membranas de zircônia por "spin coating"

A deposição da resina sobre o suporte em forma de disco foi feita por "spin coating". Inicialmente, foi preciso avaliar as condições para um melhor espalhamento da resina sobre o suporte, ou seja o menor ângulo de contato. Para este objetivo, o ângulo de contato da resina no suporte foi medido, usando-se o equipamento "Contact Angle Viewer", modelo D-1060, Kayeness, para amostras de resina de viscosidades diferentes. A viscosidade da resina foi medida em viscosímetro Brookfield, modelo AVT, utilizando um "spindle" nº 4 e velocidade de 50 rpm. Para a deposição por "spin coating" foi escolhida a amostra que apresentou o menor ângulo de contato. Foi depositada então, uma camada de resina que foi calcinada a 500°C por 2 horas.

5.2.4 Obtenção das membranas de zircônia por "dip coating"

Para obtenção das membranas de zircônia foi utilizada uma barbotina com uma mistura de 8% em peso de zircônia, 92% em peso de uma solução de etileno glicol e o defloculante hexametáfosfato de sódio. A quantidade de defloculante foi determinada fazendo-se a curva de defloculação da barbotina para obtenção do ponto de menor viscosidade (ponto de maior defloculação). A viscosidade foi medida em um viscosímetro Brookfield, modelo AVT, utilizando um spindle nº 4 e velocidade de 50 rpm. A preparação da barbotina está esquematizada na Figura 5.3.

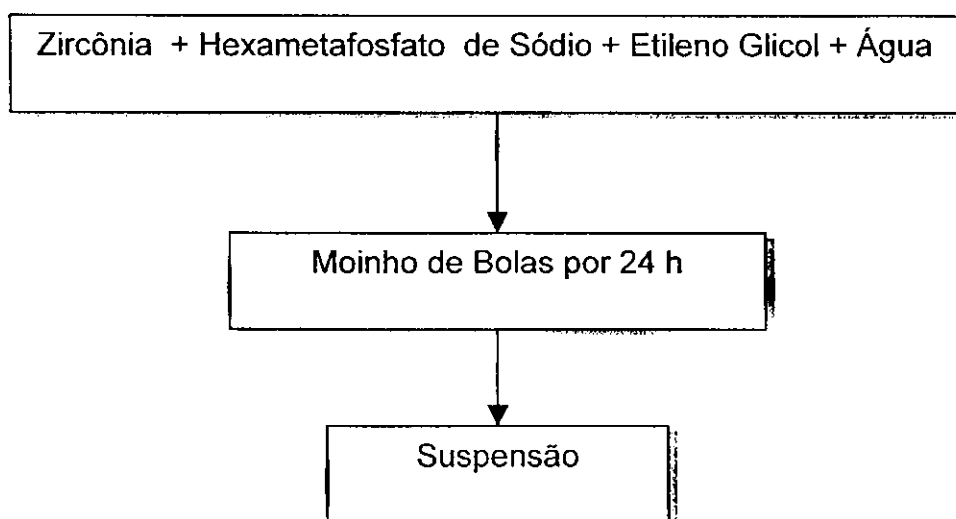


Figura 5.3 – Esquema da preparação da suspensão de zircônia para obtenção da membrana.

As membranas foram obtidas através da deposição da barbotina de zircônia pelo método "dip coating" na parte interna do suporte de alumina, usando o tempo de colagem de 30 segundos. A camada formada foi seca a 70°C por 24 horas e posteriormente calcinada a 1100°C (sistema suporte + filme) por uma hora com

velocidade de aquecimento de 2°C/minuto.

5.2.5 Caracterização das membranas de alumina e de zircônia

As membranas de alumina e de zircônia obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura visando poder observar as características do recobrimento (homogeneidade, formação de trincas, espessura da camada depositada, poros), usando um equipamento Philips, modelo XL30 FEG e voltagem de 25kV. O ensaio foi realizado no laboratório de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

As membranas foram submetidas à determinação de distribuição de tamanho de poros, densidade aparente e área de superfície específica através do método de intrusão de mercúrio. O equipamento utilizado para a análise foi um Porosímetro Auto Pore 9400 da marca Micromeritics. O ensaio foi realizado no laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). A amostra foi quebrada, de modo a apresentar dimensões compatíveis com o bulbo do porta-amostra. A porosimetria de mercúrio é um método comumente usado na determinação da porosidade e distribuição de tamanho de poros de um material. Neste método usa-se um líquido tal como o mercúrio, o qual não apresenta boa molhabilidade sobre o material. Desta forma, para que o líquido penetre nos poros do suporte é necessário a aplicação de uma pressão externa. Quanto menor o diâmetro dos poros maior a pressão requisitada para que o líquido penetre nos

poros. A relação entre o diâmetro do poro e a pressão aplicada é dada pela seguinte equação (HSIEH, 1996):

$$d = -2\sigma\cos\theta / \Delta P \quad (3)$$

Onde: d é o diâmetro do poro em μm

σ é a tensão superficial do mercúrio e vale 485 dina/cm

θ é o ângulo de molhamento entre o mercúrio e a parede porosa e vale 130°

ΔP é a pressão aplicada em atm

Os dados utilizados na obtenção dos resultados no ensaio de porosimetria de mercúrio podem ser observados nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 para as membranas de alumina tipo 1, membrana de alumina tipo 2 e membrana de zircônia respectivamente.

Tabela 5.4 Dados utilizados no ensaio de porosimetria de mercúrio para a membrana de alumina Tipo 1.

Dados da análise de porosimetria de mercúrio	
ângulo de contato	130°
massa do penetrômetro	63,63 g
volume do capilar	$0,41 \text{ cm}^3$
tensão superficial do Hg	485 dinas/cm
densidade do Hg	$13,54 \text{ g/cm}^3$
volume do penetrômetro	5,91 mL
massa da amostra	0,84 g
massa do conjunto	138,78 g

Tabela 5.5 Dados utilizados no ensaio de porosimetria de mercúrio para a membrana de alumina Tipo 2 e para a membrana de zircônia DMZ.

Dados da análise de porosimetria de mercúrio		
	membrana de alumina Tipo 2	membrana de zircônia DMZ
constante do penetrômetro	11,01 $\mu\text{L/pF}$	11,01 $\mu\text{L/pF}$
ângulo de contato	130°	130°
massa do penetrômetro	62,57 g	62,57 g
volume do capilar	0,41 cm^3	0,41 cm^3
tensão superficial do Hg	485 dinas/cm	485 dinas/cm
densidade do Hg	13,54 g/cm^3	13,54 g/cm^3
volume do penetrômetro	3,59 mL	3,59 mL
massa da amostra	0,67 g	0,64 g
massa do conjunto	104,66 g	106,19 g

5.2.6 Preparo da resina e obtenção do pó

A resina foi obtida através do método dos precursores poliméricos desenvolvidos por Pechini, utilizando os reagentes n-propóxido de zircônio, etileno glicol e ácido cítrico, todos de alta pureza (PECHINI, 1967). A relação molar de [ácido cítrico]/[cátion metálico] utilizada foi 3:1.

Segundo Carreño (2002), esta relação molar permite a formação e a estabilidade do citrato metálico. O etileno glicol foi adicionado na razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico. Inicialmente o ácido cítrico e o n-propóxido de zircônia foram misturados sob agitação constante a aproximadamente 80°C até a formação de um sistema homogêneo e em seguida foi adicionado o etileno glicol.

Posteriormente o sistema foi aquecido a 104°C, formando, assim, a resina. Esta resina foi pirolisada a 400°C por 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, desagregada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 200 (0,074 mm) e depois calcinada a 500°C/1 hora, com velocidade de 10°C/min obtendo-se o pó de ZrO₂. O esquema da obtenção do ZrO₂ pelo método Pechini pode ser visto na Figura 5.4.

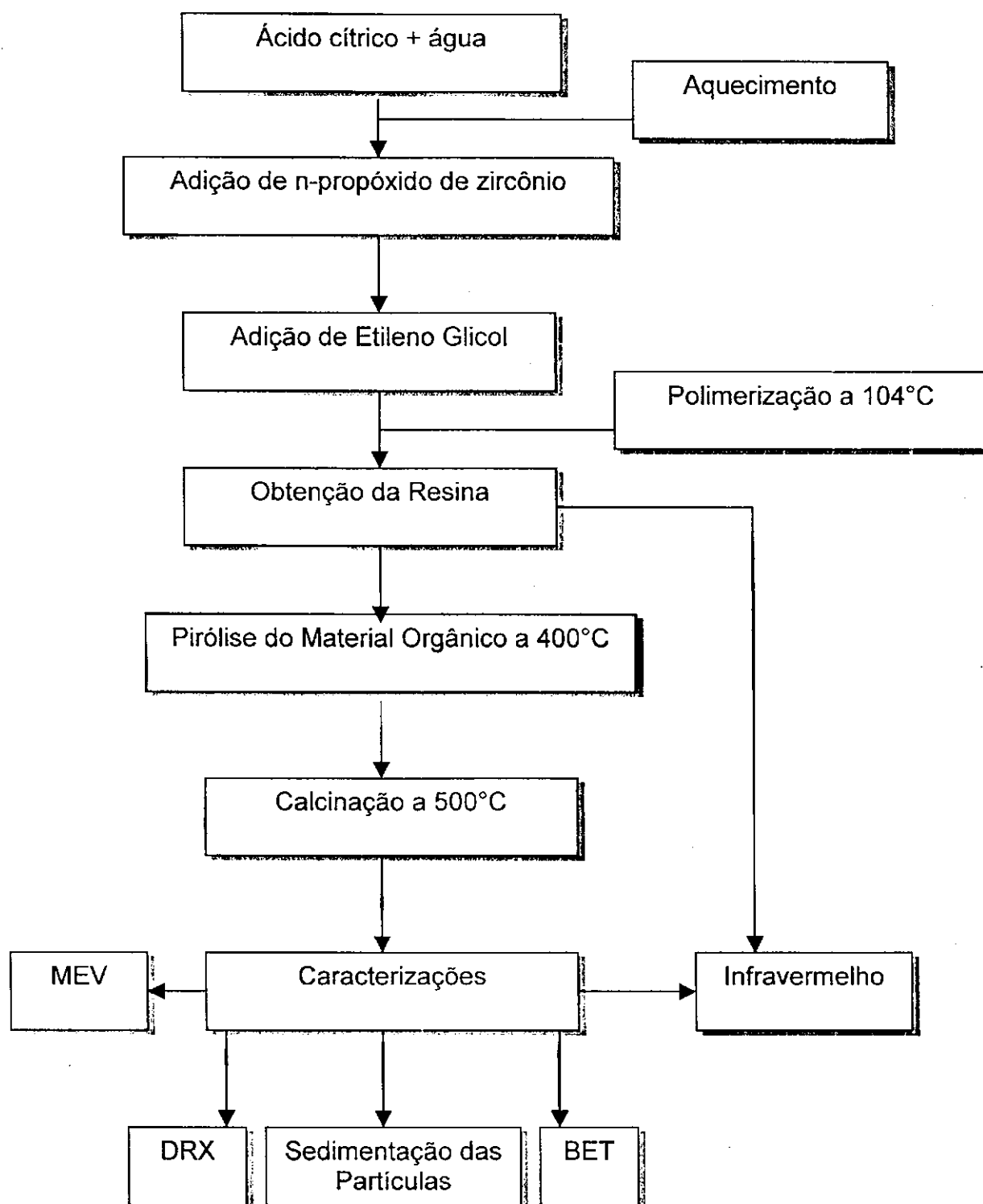


Figura 5.4 – Fluxograma da obtenção do pó de ZrO₂ e da resina pelo método Pechini.

5.2.7 Caracterização da resina e do pó de ZrO_2

A resina e o pó obtido pela sua calcinação foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho em um equipamento Avatar, modelo 360 FT –IR, o ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para a análise do ZrO_2 foi preparada uma pastilha de ZrO_2 com KBr (Brometo de Potássio), enquanto que para analisar a resina foi feita a pastilha de KBr , sobre a qual foi gotejada uma pequena quantidade da resina. O objetivo deste ensaio foi observar a degradação da parte orgânica e a formação da ligação Zr-O.

O pó de zircônia foi caracterizado quanto à determinação das fases formadas por difratometria de raios-X usando um difratômetro Siemens, modelo D5000, radiação $CuK\alpha$, o ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG). O tamanho médio do cristalito (D_c) foi determinado utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) (KLUG E ALEXANDER, 1974):

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:

K é uma constante, conhecida como fator de forma, e neste caso foi assumido como 0,9;

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada para a determinação do espectro de raios-X e vale 1,542 Å;

β é a largura medida na metade do pico de difração e do padrão utilizado neste caso padrão de Si.

θ é o ângulo de Bragg. O valor de β e θ foram determinados através do gráfico de raios-X e da equação 2 :

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2)$$

Onde B e b são as larguras e a meia altura do pico da fase de interesse e do padrão utilizado respectivamente, neste caso padrão de Si.

A análise térmica diferencial (ATD) foi feita, usando um equipamento BP Engenharia Mod. AS500C, no pó de ZrO_2 obtido pela calcinação da resina a $500^\circ C/1h$. O ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG).

A distribuição e tamanho médio dos aglomerados foram obtidos pelo método de sedimentação de partículas em fase líquida, auxiliada por rotação medida através de luz óptica, em um equipamento HORIBA Particle Size Distribution Analyzer, CAPA / 700 U.S. version. O ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos-SP (UFSCar).

A morfologia das partículas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um equipamento Philips, modelo XL30 FEG e voltagem de 25kV. O ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos-SP (UFSCar).

O tamanho dos poros e a área superficial específica foram medidos através das isotermas de adsorção e desorção de N_2 desenvolvidos por Brunauer, Emmett e

Teller (BET) usando-se o equipamento BET Micromerictis ASAP 2000. O ensaio foi realizado no laboratório de Físico-Química da Universidade Estadual Paulista-SP.

5.2.8 Avaliação das membranas obtidas

As membranas de alumina e de zircônia foram submetidas aos ensaios em escala de laboratório para avaliação do comportamento de fluxo e seletividade.

Inicialmente foi testada a permeabilidade das membranas utilizando água destilada. O aparato experimental utilizado consistiu de uma bomba de alimentação responsável pelo fluxo longitudinal de água através do interior da membrana, de um recipiente de alimentação e um reator. O volume do permeado (fluxo radial através da parede da membrana) produzido durante um minuto foi recolhido em um Becker e medido, este procedimento foi repetido a cada três minutos. A duração total do teste foi de 90 minutos. O fluxo (J) foi determinado através da seguinte equação (HABERT, 1997):

$$J = \frac{\text{volume do permeado}(m^3)}{\text{área da membrana}(m^2) \times \text{pressão}(bar) \times \text{tempo}(dia)} \quad (3)$$

Os testes foram realizados a temperatura ambiente e pressão 1 bar

Os testes de separação foram realizados usando efluentes sintéticos com 100, 200, 500 e 1000ppm de óleo comercial para motores automotivos e um efluente natural, proveniente do campo de Mossoró-RN, com concentração de 374,4ppm de

óleo em água. O aparato experimental utilizado nos testes de fluxo e seletividade pode ser visualizado na Figura 5.5.

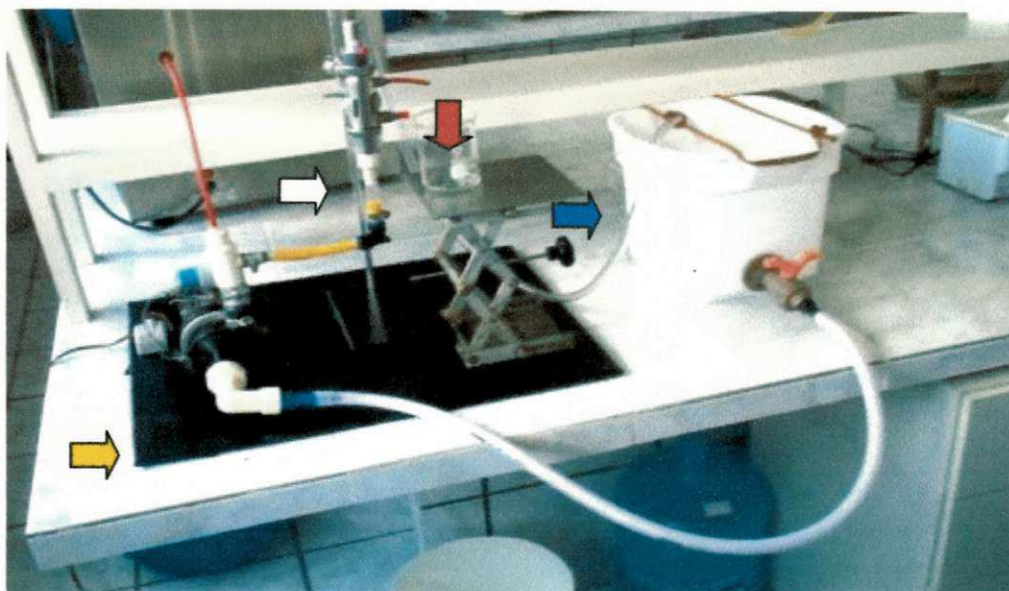


Figura 5.5 Fotografia do aparato experimental utilizado nos testes de permeabilidade e permeseletividade

-  Alimentação
-  Bomba de vácuo
-  Reator + Membrana
-  Permeado

A concentração de óleo no permeado foi medida num equipamento Horiba Mod 1040. O ensaio foi feito no laboratório de eletroquímica do Departamento de

Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande-PB. O coeficiente de rejeição foi determinado através da seguinte equação:

$$R = 100 \times (1 - C_p / C_o) \quad (4)$$

Onde: R é o coeficiente de rejeição ou rendimento

C_p é a concentração de óleo no permeado

C_o é a concentração de óleo na alimentação

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS DE ALUMINA

As membranas de alumina obtidas por extrusão (tubos) e por prensagem (discos) podem ser vistas na Figura 6.1.



Figura 6.1 – Membranas tubulares de alumina, obtidas por extrusão, e membranas de alumina em forma de discos, obtidas por prensagem.

6.1.1 Caracterização das membranas tubulares de alumina Tipo 1

Foram obtidas, por prensagem, membranas na forma de discos, e membranas tubulares, do tipo 1, com alumina APC moída, por extrusão. Foi dado

ênfase maior para as membranas tubulares uma vez que o tipo de membrana assim obtida permitirá que o processo de filtração seja do tipo "cross flow". Este tipo de processo de filtração é mais eficiente que o tipo "dead end" por diminuir a ocorrência de obstrução dos poros da membrana em virtude do arraste de partículas na superfície da membrana provocado pelo escoamento da solução paralelo a esta superfície. (HABERT, 1997)

A membrana tubular tipo 1 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura para avaliar as características superficiais tais como existência de trincas, homogeneidade e presença de poros. A micrografia pode ser vista na Figura 6.2

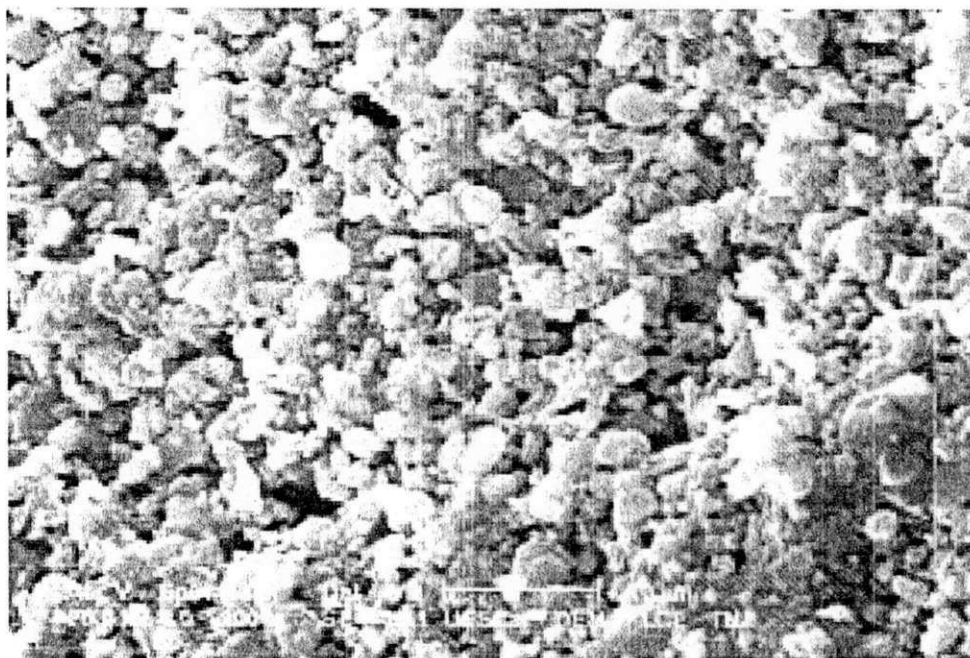


Figura 6.2 Micrografia com aumento de 10000X da membrana de alumina tipo 1.

Assim, analisando a Figura 6.2 pode-se observar que a membrana tipo 1 apresenta uma superfície homogênea, com poros distribuídos e ausência de trincas, estas características a tornam apropriada para sua utilização em processos de separação.

Para determinar a porosidade, o tamanho e a distribuição de tamanho dos poros da membrana de alumina tipo 1 foi realizado ensaio de caracterização de porosimetria de mercúrio, os resultados podem ser observados por meio da Tabela 6.1 e das Figuras 6.3 e 6.4.

Tabela 6.1 Resultados obtidos da porosimetria de mercúrio para as membranas tubulares de alumina tipo 1

Resultados da porosimetria de mercúrio	
volume de intrusão total	0,23mL/g
área de poros	1,28m ² /g
diâmetro médio dos poros	0,76µm
densidade do bulk	2,02g/cm ³
densidade do material	3,70g/cm ³
porosidade	45,45%

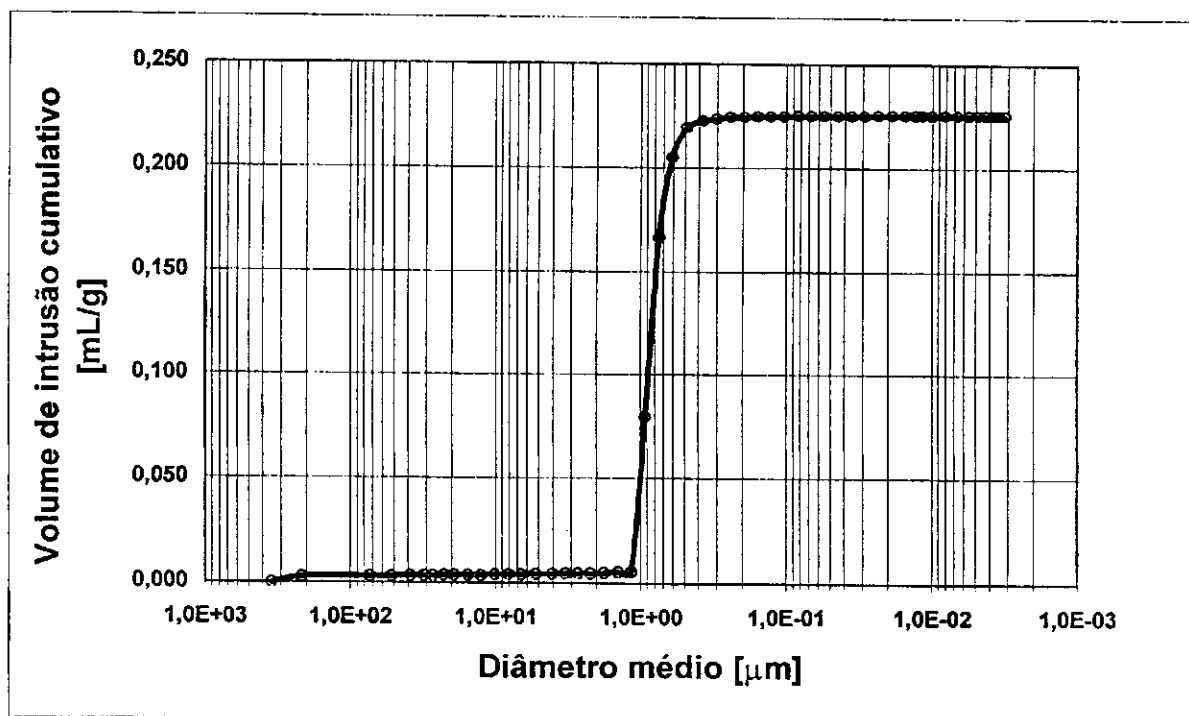


Figura 6.3 – Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão para a membrana tubular de alumina tipo 1

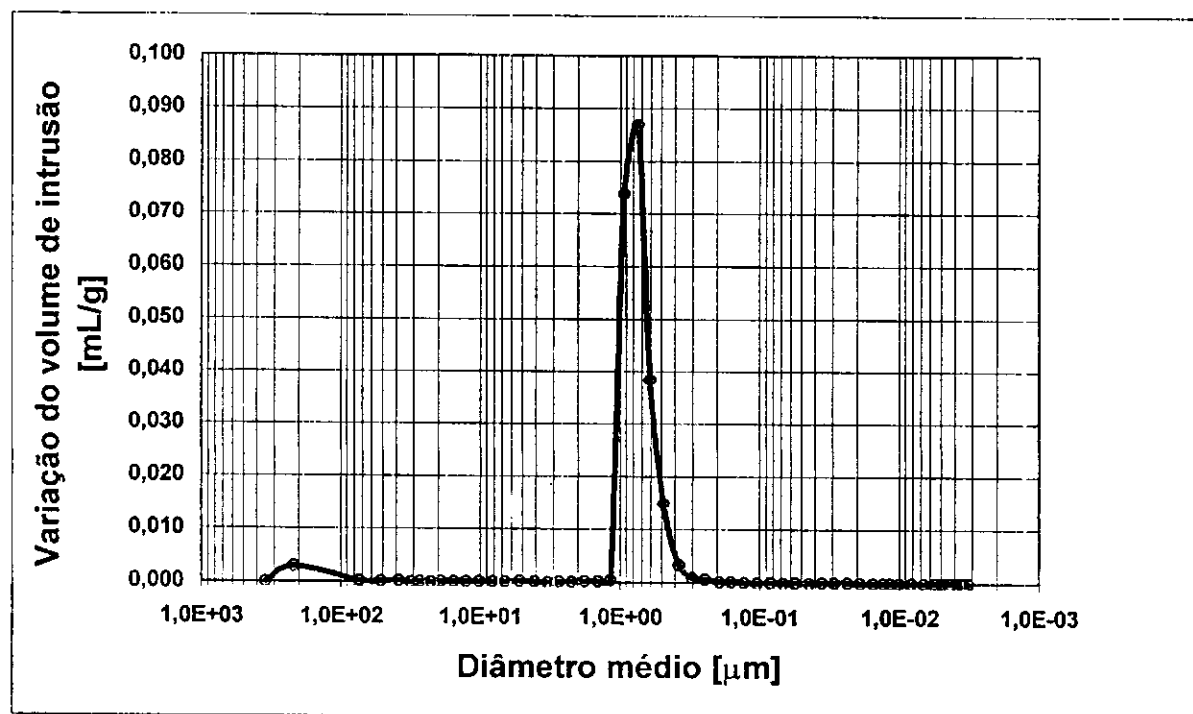


Figura 6.4- Distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de Hg para a membrana tubular de alumina tipo 1

Por meio das Figuras 6.3 e 6.4 podemos observar que a membrana tipo 1 é unimodal, com diâmetro médio de poros em torno de $0,76 \mu\text{m}$ que corresponde a aproximadamente 100% do volume específico total intrudido. Na Tabela 6.3 pode-se observar que a membrana de alumina tipo 1 apresenta valor de porosidade de 45,45%. Desta forma, devido ao diâmetro médio dos poros, esta membrana pode ser classificada como membrana de microfiltação e em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que tal membrana tenha alta permesseletividade.

Além destas características morfológicas é primordial, na análise de uma membrana, a medida de sua permeabilidade. É interessante que a membrana apresente altos valores de permeabilidade para que o processo de separação apresente fluxo alto. Com esta finalidade foi determinada, em escala de laboratório, a permeabilidade a água pura para a membrana tubular tipo 1. O resultado pode ser observado na Figura 6.5.

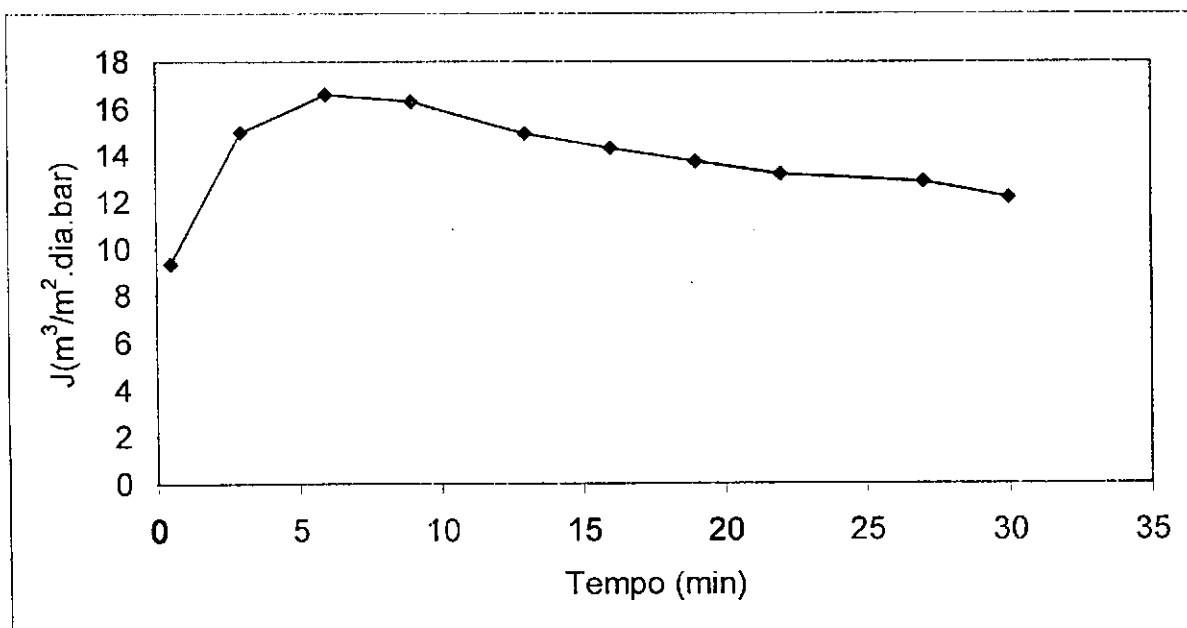


Figura 6.5 - Fluxo da membrana de alumina tipo 1 medido a 1 bar e a temperatura de 25°C

Por meio da Figura 6.5 podemos observar que o fluxo da membrana atinge um máximo de aproximadamente $20\text{m}^3/\text{m}^2\text{dia.bar}$. Considerando a produção diária de água a ser tratada do campo de Guamaré como exemplo, calculamos que para tratar 60.000m^3 de água produzida diariamente, com esta membrana, seria necessário aproximadamente 3.000m^2 de área de membrana para tratar toda a água, sem haver necessidade de armazenamento de água contaminada. Em campos terrestres e principalmente campos marítimos, onde não se dispõe de muito espaço físico, equipamentos mais compactos e com maior capacidade de separação são mais interessantes, assim membranas com fluxos mais altos e que também sejam eficientes no processo de separação óleo/água tornam-se muito mais atrativas. Desta forma, na tentativa de obter membranas com fluxos mais elevados foi utilizada a alumina APC não moída, de granulometria maior com a finalidade de se obter poros maiores. Tal membrana foi denominada membrana tubular de alumina tipo 2.

6.1.2 Caracterização das Membranas Tubulares de Alumina Tipo 2

A membrana tipo 2 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura para avaliar as características superficiais tais como existência de trincas, homogeneidade e presença de poros. A Figura 6.6 apresenta a micrografia da membrana de alumina tipo 2.

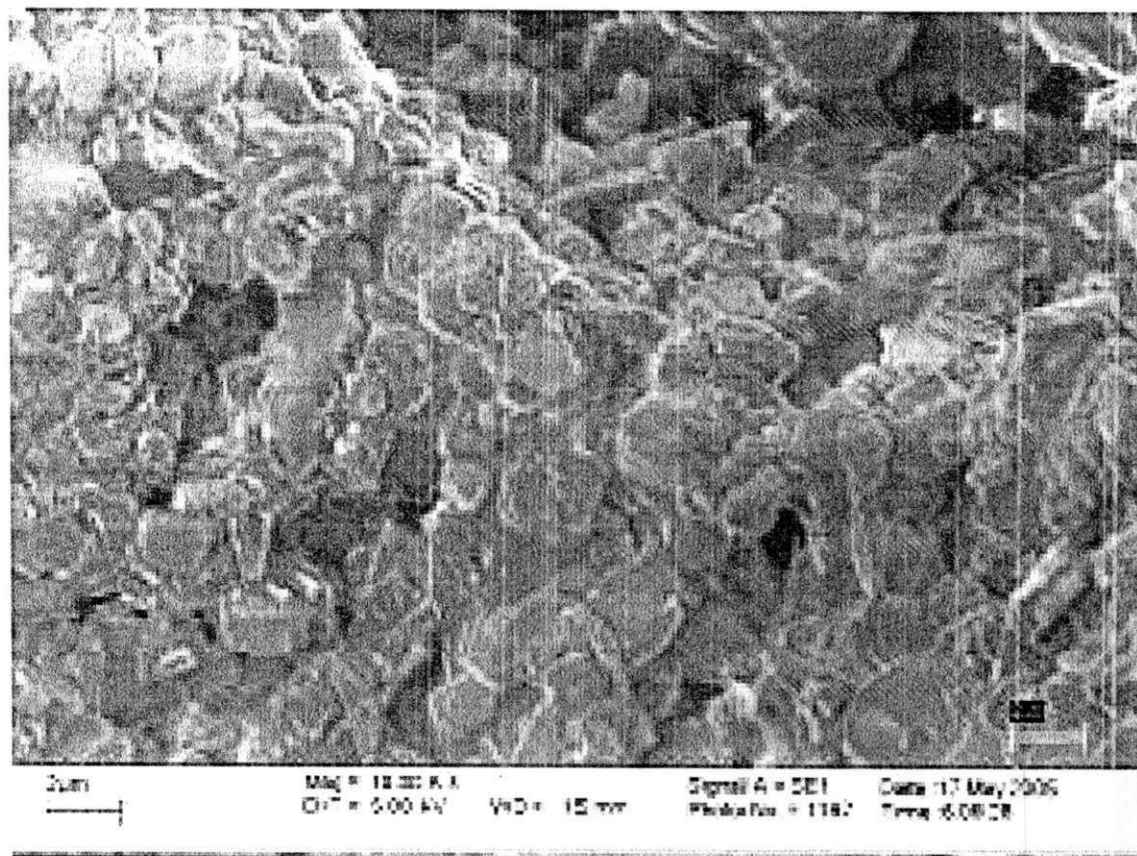


Figura 6.6 Micrografia com aumento de 10000X para a membrana de alumina tipo 2.

Através da Figura 6.6 pode-se observar uma superfície homogênea com poros distribuídos e ausência de trincas. É possível observar também que a membrana tipo 2 é formada por grãos comparativamente maiores em relação à membrana tipo 1. Este resultado já era esperado pois a alumina usada para confeccionar a membrana tipo 2 apresentava uma granulometria maior. Desta forma, pode-se esperar uma maior permeabilidade da membrana tipo 2, uma vez que o tamanho dos poros da membrana é função do tamanho das partículas do material com o qual foi feita.

Assim, para se determinar o tamanho dos poros, a distribuição de tamanho de poros, a densidade e a porosidade, a membrana tipo 2 foi analisada por

porosimetria de mercúrio. Os resultados da porosimetria podem ser observados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Resultados obtidos da porosimetria de mercúrio para as membranas tubulares de Alumina tipo 2

Resultados da porosimetria de mercúrio	
volume de intrusão total	0,5164mL/g
área de poros	5,496m ² /g
diâmetro médio dos poros	entre 15,48 e 0,05µm
densidade do bulk	3,65g/cm ³
densidade do material	1,26g/cm ³
porosidade	65,32%
porcentagem do capilar	84%

O tamanho e a distribuição de tamanho de poros podem ser visualizados nas Figuras 6.7 e 6.8.

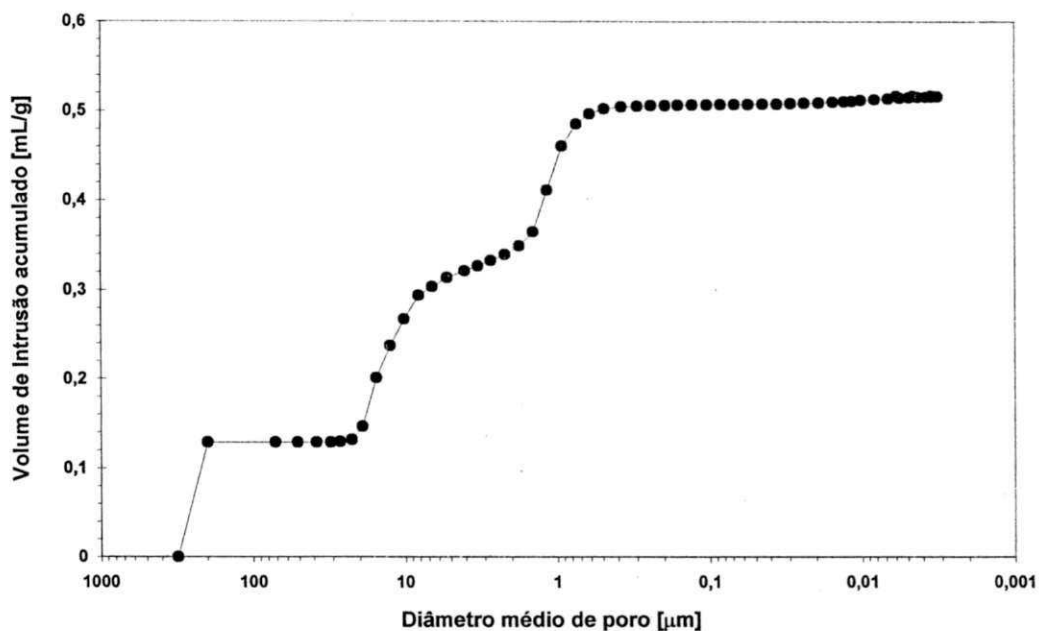


Figura 6.7 – Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado para a membrana de alumina tubular tipo 2.

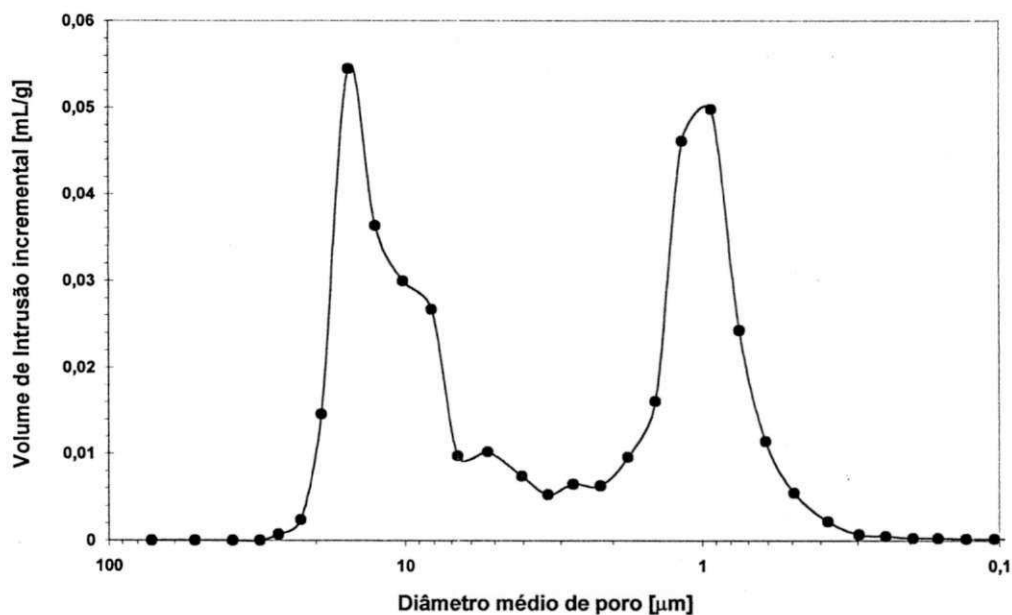


Figura 6.8- Distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de Hg para a membrana de alumina tubular tipo 2.

Por meio das Figuras 6.7 e 6.8 e da Tabela 6.2 pode-se observar que a membrana tipo 2 obtida é do tipo bimodal, com duas faixas de diâmetros de poros, uma com diâmetro médio em torno de $15\mu\text{m}$ que corresponde a aproximadamente 40% do volume específico total intrudido e outra com diâmetro médio em torno de $0,05\mu\text{m}$ que corresponde a aproximadamente 39% do volume específico total intrudido, existindo também poros distribuídos entre 1 e $10\mu\text{m}$ numa quantidade bem inferior. A primeira faixa de diâmetro médio de aproximadamente $15\mu\text{m}$ deve-se aos poros intergranulares formado entre os agregados de alumina resultantes do processo de calcinação, a segunda faixa com diâmetro médio de $0,05\mu\text{m}$ deve-se a poros intragranulares dos grãos de alumina.

A membrana tipo 2 foi testada em escala de laboratório quanto à permeabilidade. A Figura 6.9 apresenta o resultado dos testes de fluxo da referida membrana, feitos em escala de laboratório usando água destilada, relacionando-a a membrana tipo 1.

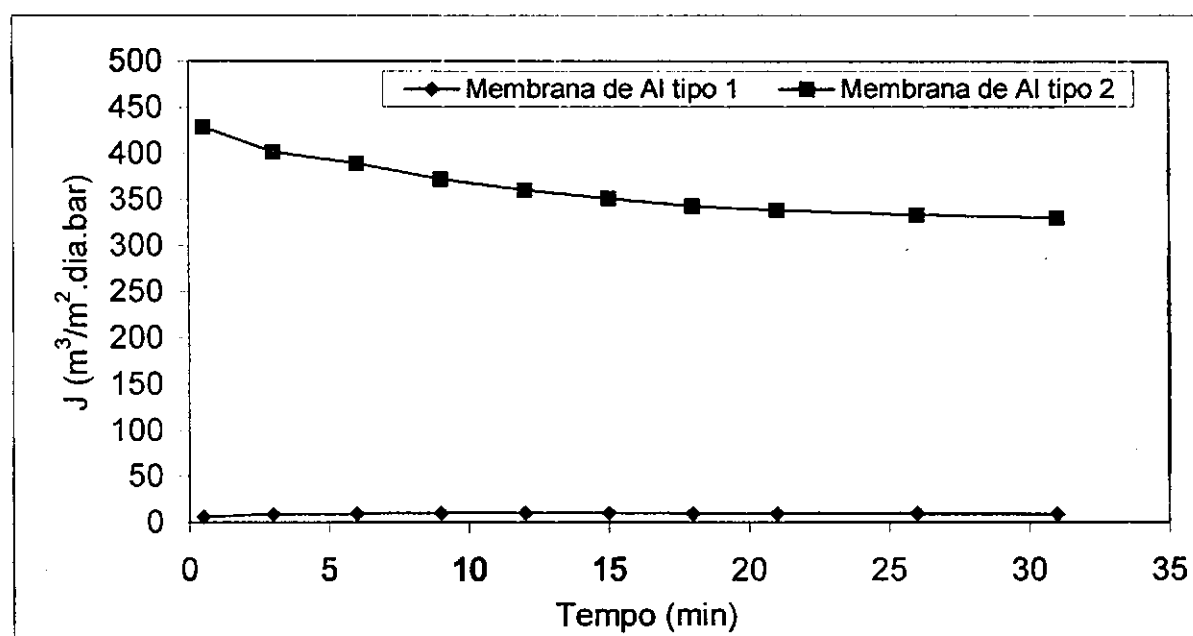


Figura 6.9 - Fluxo das membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 medidos a 1 bar e a temperatura de 25°C

Analisando-se a Figura 6.9 pode-se observar que o fluxo da membrana tipo 2 é muito superior ao fluxo da membrana tipo 1 sendo em média 40 vezes maior. Assim para tratar a mesma quantidade de água (60.000m^3) em relação a membrana tipo 1 seria necessário apenas uma área de aproximadamente 75 m^2 , que é 40 vezes menor do que área ocupada pelo sistema montado com a membrana tipo 1.

Apesar dos excelentes resultados de permeabilidade obtidos para a membrana tipo 2, sabemos que poros maiores resultam em menor seletividade, assim tentamos melhorar a sua permeseletividade, sem alterar significativamente seu fluxo, através da diminuição de seus poros com a deposição de uma camada fina na sua superfície interna, assim a membrana de alumina tipo 2 passou a ser o suporte para a nova membrana. O material escolhido para esta nova membrana foi a zircônia, a qual foi obtida pelo método Pechini. A seguir a descrição da obtenção da zircônia pelo método Pechini e da nova membrana.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ E DA RESINA OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI

Nesta etapa serão discutidos os resultados referentes aos ensaios de caracterização da resina e do pó de ZrO_2 obtido. Para um melhor entendimento, vamos iniciar fazendo um estudo comparativo da resina e do pó usando infravermelho. Em seguida serão discutidos os demais ensaios de caracterização do pó pelos demais métodos citados na metodologia.

6.2.1 Aspectos comparativos entre a resina e o pó de ZrO_2 obtido utilizando infravermelho

A degradação térmica da resina calcinada nas temperaturas de 400°C e 500°C foi estudada por espectroscopia no infravermelho, para tanto foram analisados a resina e os pós obtidos. Os espectros obtidos na região do Infravermelho estão mostrados na Figura 6.10.

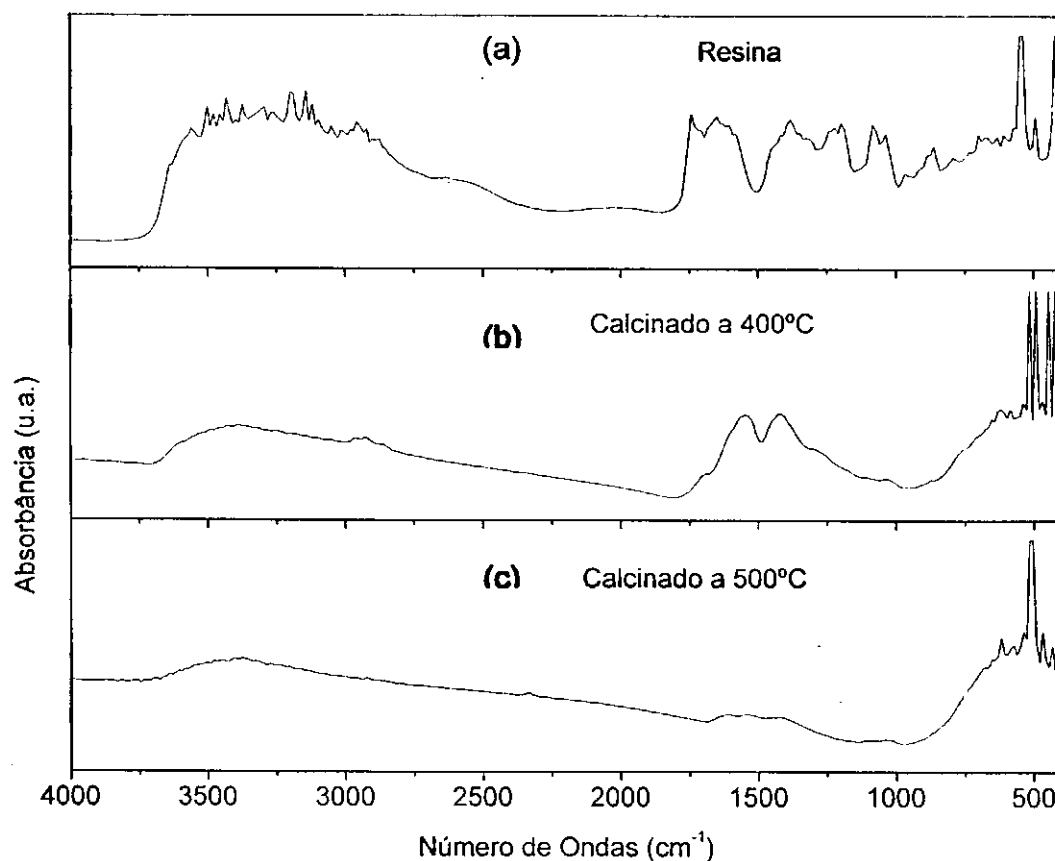


Figura 6.10 – Espectro Vibracional na Região do Infravermelho (a) da resina e (b) do pó obtido pela calcinação a 400°C e (c) a 500°C .

Segundo Chi-Sheng Wu (1999) os picos a 1453 cm^{-1} e 1561 indicam a presença do grupo CH_3COO^- .

Collins (1995) estudando um espectro de um derivado de alcoóxido de zircônia observou frequências de 1420, 1423, 1550, 2850, e 2920 cm^{-1} , as quais ele atribui aos grupos $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}$ e $-\text{CH}$ respectivamente.

Leite et al (1994) atribui os picos a 1640 cm^{-1} a ligações COO^- e Zhao (1999) atribui picos entre 1200 e 1400 a deformação da ligação C-H.

Frost (1997) considera que a região entre 2700 e 3200 cm^{-1} é a região espectral das ligações C-H e centrada a 1450 cm^{-1} a região espectral associada a íons carboxilatos.

Segundo Lipe (1995) um pico a 2375 cm^{-1} indica a ligação $\text{C}=\text{X}$, provavelmente x é oxigênio pois é a única ligação dupla do carbono na resina.

Com base nos picos espectrais, acima mencionados, pode-se observar por meio da Figura 6.10(a) a presença desses picos característicos intensos no espectro da resina obtida. Por meio da Figura 6.10(b) pode-se observar que esses picos diminuem de intensidade no espectro do pó obtido após calcinação 400°C. Porém entre 1250-1600 cm^{-1} observou-se a presença de picos, os quais podem ser atribuídos aos grupos $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, CH_3COO^- , mostrando a degradação incompleta da resina. Na Figura 6.10(c) é possível observar a ausência destes picos característicos, isto mostra claramente a degradação completa da parte orgânica da resina quando esta é calcinada a 500°C, apenas persistindo uma banda de pequena intensidade em torno de 1500°C que, segundo Frost (1997), ocorre em virtude da presença de CO_2 adsorvido na superfície da zircônia.

Segundo Collins (1995), um pico em torno de 452 indica a presença de O-Zr-O. Observando os espectros obtidos fica evidente a intensificação deste pico na amostra do pó obtido pela calcinação da resina a 500°C, confirmando assim a formação do ZrO_2 .

A região entre 2800 e 3060 mostra a presença de hidroxila, principalmente na forma de H_2O , indicando a presença de água na resina e nos pós obtidos a 400°C e 500°C, porém muito mais intenso na resina, possivelmente também pela presença de propanol.

6.2.2 Difração de raios-X

A Figura 6.11 mostra as curvas de difração de raios-X para o pó preparado pelo método Pechini calcinado a 500°C e foi observado a formação da fase cristalina tetragonal de faces centradas (JCPDF 79-1769) como fase única e este resultado está de acordo com os dados da literatura (HSIEH, 1996, GOMES, 1995). Contudo, este pó calcinado a 500°C mostra uma intensa cor cinza que indica a presença de carbono residual e, devido à sensibilidade dos raios-X (5%) não foi possível detectar a presença do carbono. Observou-se também um alargamento dos picos e isto é um indicativo das características nanométricas deste pó.

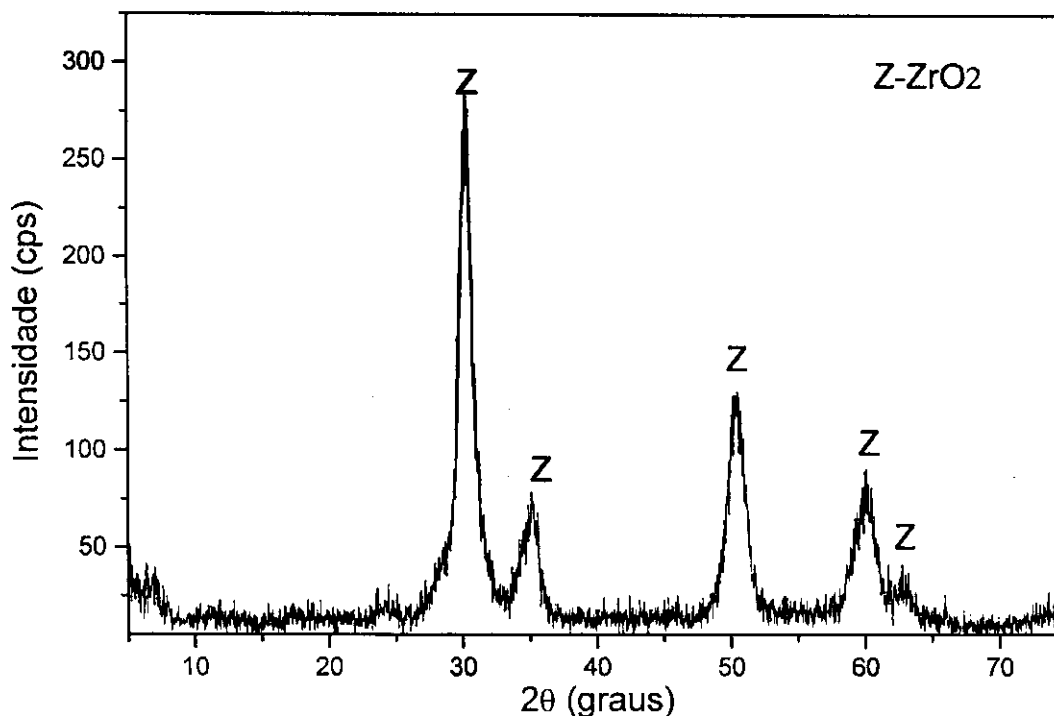


Figura 6.11 - Difratoograma de raios-X do pó de zircônia obtido pelo método Pechini e calcinado a 500°C.

A partir dos dados de difrações foram calculados os parâmetros de rede usando um programa de computação FullProff (LOUER, T. ROISNEL, 1993) e os valores encontrados foram de $a = b = 3.587$ e $c = 5.128\text{Å}$. Os valores teóricos dos parâmetros de redes ($a : b : c$) de acordo com banco de dados PCPDF 89-9069, 65-1023 e 79-1769 são $5.135 : 5.135 : 5.135$; $5.146 : 5.211 : 5.313$ e $3.595 : 3.595 : 5.185$ para os sistemas cúbico, monoclinico e tetragonal, respectivamente. Os valores obtidos neste trabalho com o pó de zircônia calcinado à 500°C são semelhantes aos valores teóricos do sistema tetragonal.

A partir do pico principal da Figura 6.11 e usando a equação de Scherrer (KLUNG E ALEXANDER, 1963) o tamanho de cristalito foi medido e foi igual a 7.2 nm.

Ma et al (2004) quando do estudo da preparação de zircônia por microemulsão obteve cristaltos do tamanho de 31 nm e Escribano et al (2003) obteve zircônia na forma de pó através do método de co-precipitação com tamanho de partícula da ordem de 105 nm. Isto indica que o pó de zircônia preparado pelo método Pechini apresentou tamanhos menores que os valores informados por Ma et al (2004) e Escribano et al (2003).

A Figura 6.12 apresenta as curvas de difração de raios-X dos pós de zircônia calcinados a 400°C, 600°C, 700°C e 800°C.

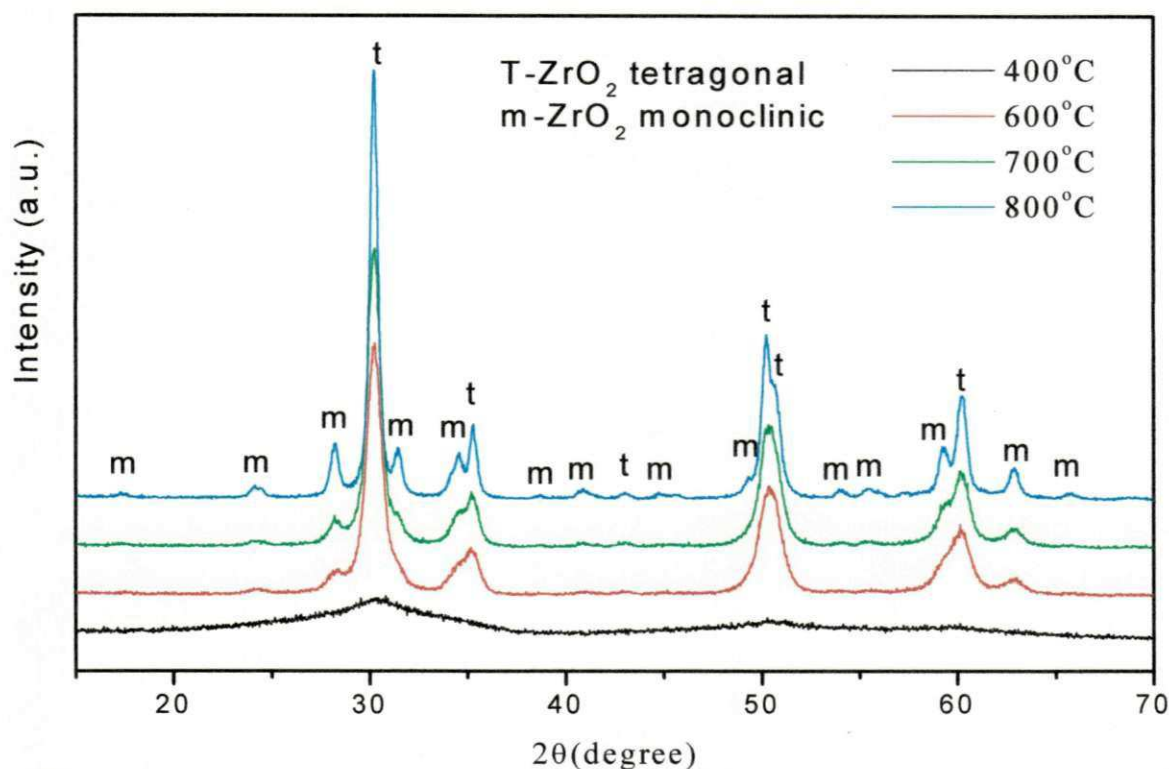


Figura 6.12 - Difratoograma de raios-X do pó de zircônia obtido pelo método Pechini e calcinado a 400°C, 600°C, 700°C e 800°C.

Por meio da Figura 6.12, pode ser observado que não houve a formação de uma estrutura cristalina definida à 400°C. Na temperatura de 500°C, como explicado anteriormente, possui estrutura tetragonal (Figura 6.11). A partir de 600°C até 800°C

foi observado a estrutura tetragonal como fase majoritária e o surgimento da fase monoclinica, como fase secundária.

A partir do pico principal da fase tetragonal da figura 6.12 e usando a equação de Scherrer (KLUNG E ALEXANDER, 1963) o tamanho do cristalito foi medido e foi igual a 9.0, 10.76 and 18.2 nm para a zircônia calcinada a 600°C, 700°C e 800°C, respectivamente. Assim, é possível observar que com o aumento da temperatura de calcinação aumenta o tamanho do cristalito do pó de zircônia porém todos estes valores medidos são menores do que aqueles obtidos por Ma (2004) e Escribano (2003).

6.2.3 Sedimentação

A Figura 6.13 mostra os valores do diâmetro esférico dos aglomerados em função da massa cumulativa determinado pelo método de distribuição granulométrica das partículas. Estes valores sugerem a formação de microaglomerados, com diâmetro médio de 4,94 μ m, de partículas muito finas, com distribuição de tamanho relativamente larga.

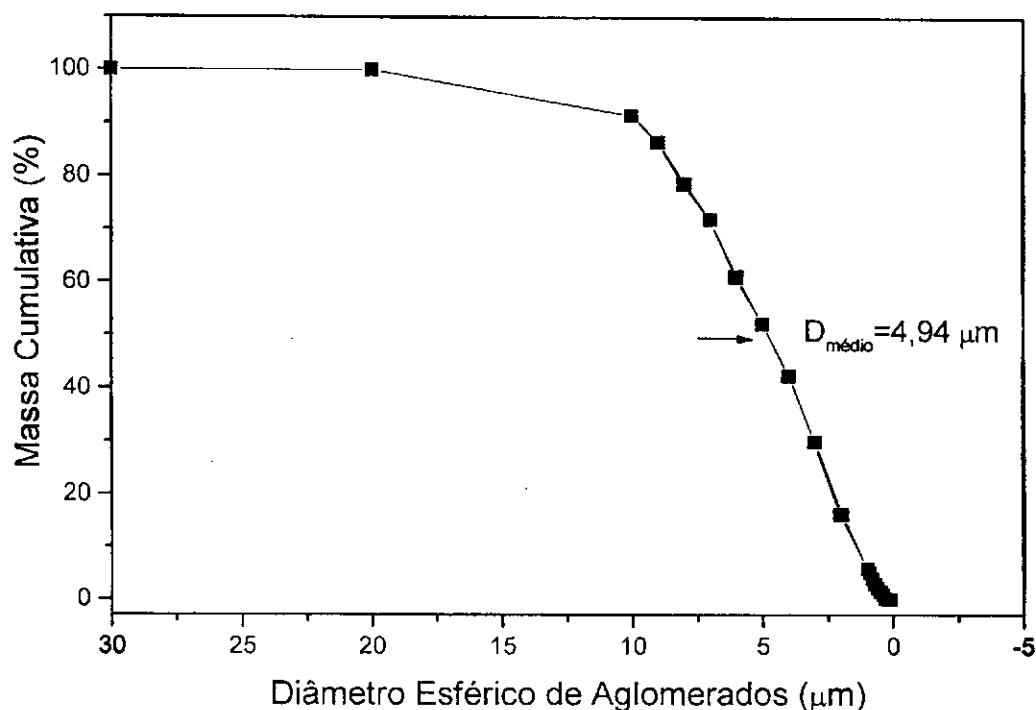


Figura 6.13- Distribuição de tamanho de aglomerados do pó de zircônia obtido pelo método Pechini.

Segundo Randon et al. (1993) o tamanho dos poros de uma membrana cerâmica obtida por sinterização de pós pode ser de aproximadamente $\frac{1}{4}$ do diâmetro das partículas do pó com o qual foi preparada. Desta forma, para preparar uma membrana com um pó cujo diâmetro de aglomerados é de $4,94\mu\text{m}$, o diâmetro médio dos poros desta membrana poderá ser de aproximadamente $1,24\mu\text{m}$. Segundo Habert (1997), membranas com diâmetros de poros na faixa de $0,1$ a $10\mu\text{m}$ são classificadas como membranas para processo de microfiltração. Segundo Cahn e Haasen (1983) pós cerâmicos constituídos por partículas maiores do que $0,1\mu\text{m}$ geralmente apresentam formação de aglomerados duros, formados por forças primárias. Na prática, porém, observou-se que os aglomerados de ZrO_2 obtidos pelo método Pechini são de características moles (agrupamentos de partículas formados

por fracas forças de Van der Waals) pois são facilmente desaglomerados em almofariz ágata e passados em malha 200. Assim o pó obtido pode ser moído e facilmente desaglomerado, podendo-se obter membranas com poros menores, tais como de ultrafiltração. Estes dois tipos de membranas, microfiltração e ultrafiltração, são adequados a separação óleo/água (SOUZA FILHO, 2002).

6.2.4 Área superficial

A área superficial (S_{BET}) do pó de ZrO_2 foi determinada a partir dos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio e foi $34,42m^2/g$ (S_{Bet}). O diâmetro esférico equivalente das partículas (D_s) foi calculado através da Equação (5) (VILAR, 2004).

$$D = \frac{6}{\rho \times S_{Bet}} \quad (5)$$

Onde: ρ é a densidade teórica do material e vale $6,27 g/cm^3$ (GARCIA, 1993)

Então : $D_s = 28 \text{ nm}$

A relação entre D_{BET}/D_{DRX} é 3.86, isto indica que as partículas são policristalinas.

Neste trabalho, o diâmetro esférico (D_{BET}) das partículas obtidas por BET foi de 28nm que é inferior ao tamanho dos cristalitos (D_{XRD}) obtidos por Ma et al. (2004)

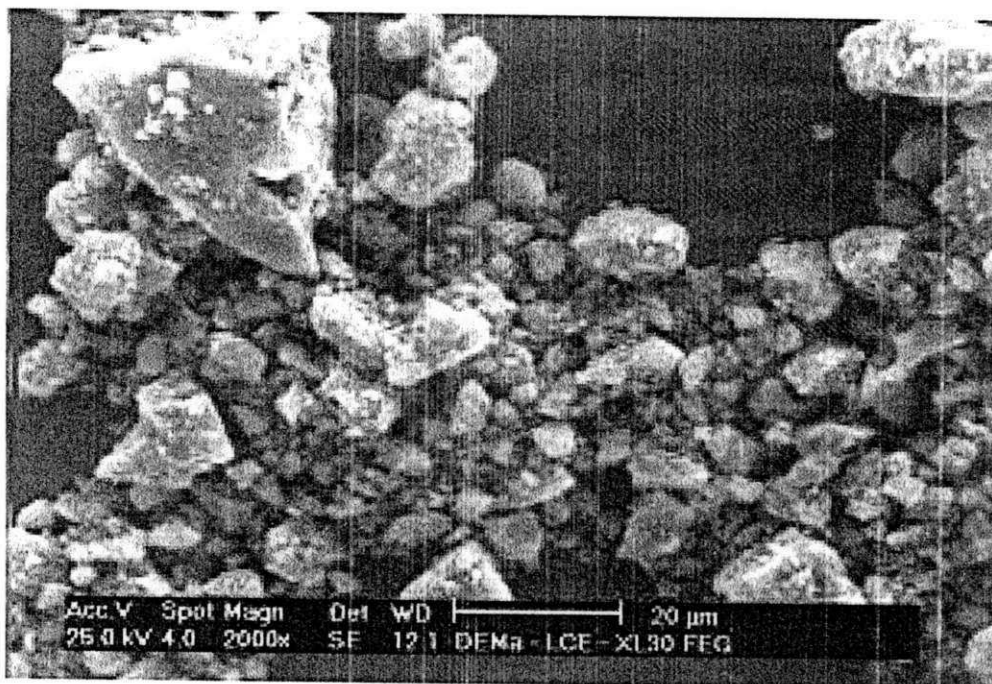
usando a equação de Scherrer que foi 31nm. Isto comprova a eficiência do método Pechini na obtenção de pós finos.

6.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

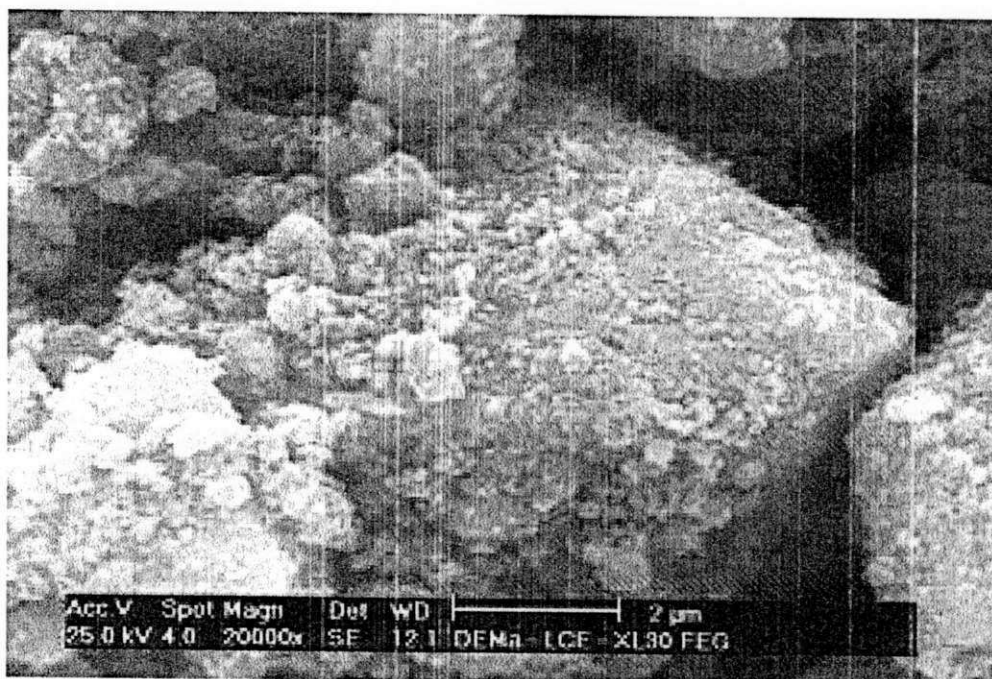
A Figura 6.14 apresenta as micrografias obtidas por MEV com diferentes aumentos do pó de ZrO₂ sintetizado pelo método Pechini, onde se pode observar os aspectos morfológicos do óxido de zircônia.

De acordo com estas micrografias, pode-se observar que os aglomerados apresentam formato irregular, tamanho inferior a 20 μm , distribuição de tamanho relativamente larga e são aglomerados moles.

Através da micrografia apresentada na Figura 6.14 b observou-se que os aglomerados são constituídos de partículas submicrométricas, bastante finas, abaixo de 100 nm.



(a)



(b)

Figura 6.14 - Aspectos morfológicos do óxido de zircônia obtido pelo método Pechini (a) 2000X e (b) 20000X .

6.2.6 Análise térmica diferencial

A Figura 6.15 apresenta os resultados obtidos da análise térmica diferencial do pó de ZrO_2 .

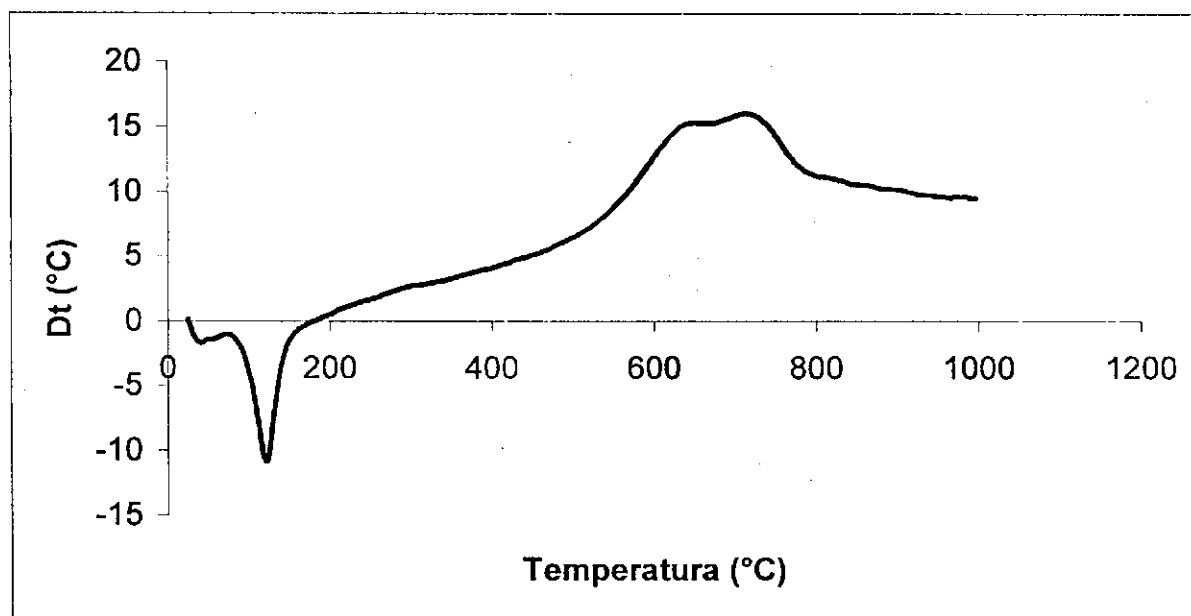


Figura 6.15 – Análise térmica diferencial do pó de ZrO_2 obtido pela calcinação da resina.

Como podem ser observados, apenas dois eventos térmicos significativos ocorreram na faixa de temperatura em que se realizou o ensaio: o primeiro, endotérmico, a 121°C relativo a presença de água e o segundo, exotérmico, entre 600°C e 800°C, possivelmente devido à presença de carbono elementar do tipo grafita e mudança de fase cristalina. Neste intervalo de temperatura ocorre a cristalização insipiente da fase monoclinica como podemos observar nos difratogramas da Figura 6.12.

6.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE ZIRCÔNIA

6.3.1 Obtenção e caracterização de membrana por "spin coating"

A influência de diferentes tempos de polimerização sobre a viscosidade e o ângulo de contato da resina sobre os substratos foram estudados. Utilizou-se como temperatura inicial de polimerização 104°C, observada em ensaios anteriores, marcando-se a partir desta o tempo de polimerização.

Tabela 6.3: Valores obtidos para o ângulo de molhamento e a viscosidade da resina em tempos de polimerização diferentes e a temperatura ambiente.

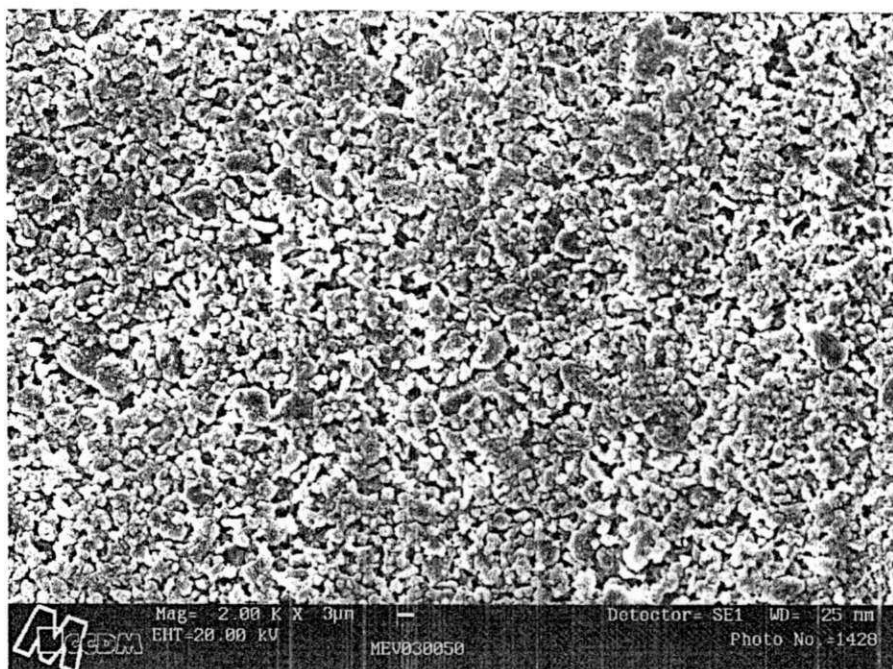
Amostra	Tempo de polimerização	Viscosidade (cp)	Ângulo de molhamento
1	152 s	40	4°
2	210 s	30	5°
3	300 s	600	16°

Observa-se na Tabela 6.3 que para tempos de 152s até 210s a viscosidade da resina mantém-se praticamente constante, podendo ser atribuído à formação apenas de espécies oligoméricas, no início da reação de polimerização que não proporcionam variação considerável da viscosidade. Na medida feita a 300s pode-se observar um grande aumento na viscosidade, indicando a formação da resina

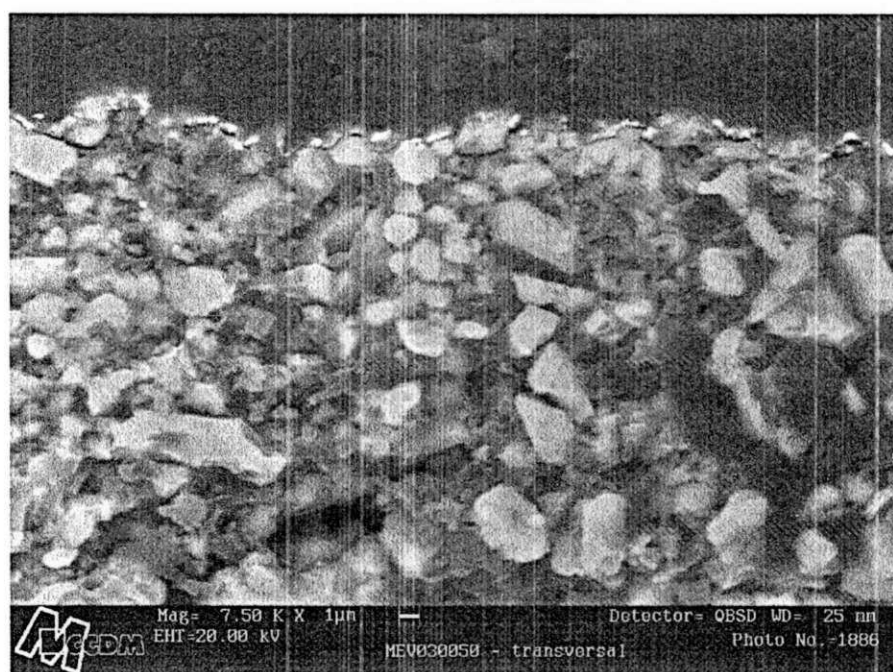
polimérica e, conseqüentemente, a viscosidade do meio também aumentou. Observa-se também que a viscosidade influi no ângulo de molhamento da resina sobre o suporte de alumina. Para todos os ângulos medidos foi obtida uma boa molhabilidade e portanto, nesta faixa, espera-se uma boa adesão da resina ao suporte.

Escolheu-se então a resina com valor de viscosidade de 40cp e valor do ângulo de contato de 4° para se fazer a deposição sobre o suporte na forma de disco. A camada obtida foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados estão apresentados na Figura 6.16.

Através desta figura verifica-se que não houve uniformidade da distribuição da resina sobre o suporte, a quantidade de resina não foi suficiente e não se formou a membrana. O corte transversal da membrana, mostrado na micrografia 6.16 (b) torna evidente a penetração de parte da resina no suporte e mostra que não houve a formação de uma membrana uniforme na superfície do suporte.



(a)



(b)

Figura 6.16: Micrografia da membrana obtida pela deposição da resina sobre o suporte por spin coating. (a) Aumento de 2000X (b) Corte transversal da membrana. Aumento 7500X.

6.3.2 Obtenção e caracterização da membrana de zircônia por “dip coating”.

Barbotinas defloculadas apresentam menor tendência a sedimentar, de forma que, ao ser depositada sobre um substrato, pode ser obtida uma camada mais uniforme sobre este. Assim com o objetivo de descobrir o ponto de maior defloculação da barbotina a base de zircônia, que será depositada sobre o suporte a fim de se obter a membrana, foi estudada a reologia desta dispersão. A Figura 6.17 mostra a variação da viscosidade da barbotina em relação à quantidade de defloculante utilizada.

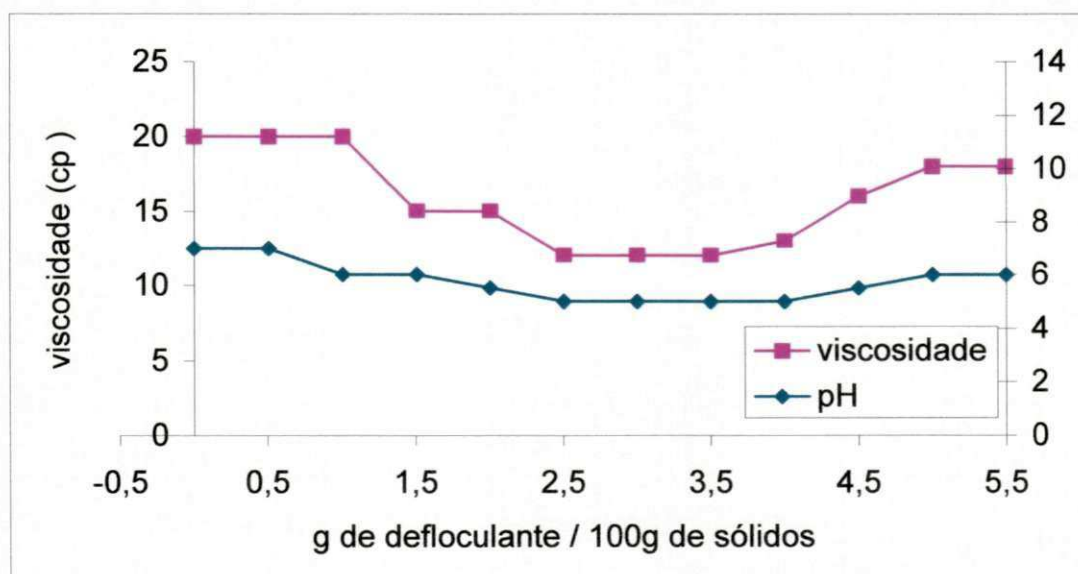


Figura 6.17 – Influência da quantidade de defloculante na viscosidade da barbotina.

Assim, através da Figura 6.17 pode-se observar que entre 2,5g/100g de sólidos e 3,5g/100g de sólidos têm-se os menores valores de viscosidade, desta forma

utilizou-se a quantidade de 2,5g/100g de sólidos de hexametáfosfato de sódio na composição da barbotina. A barbotina assim obtida foi depositada sobre o suporte de alumina em uma única camada usando o tempo de colagem de 30s a fim de se obter a membrana assimétrica. As membranas assim obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. As análises são apresentadas na Figura 6.18.

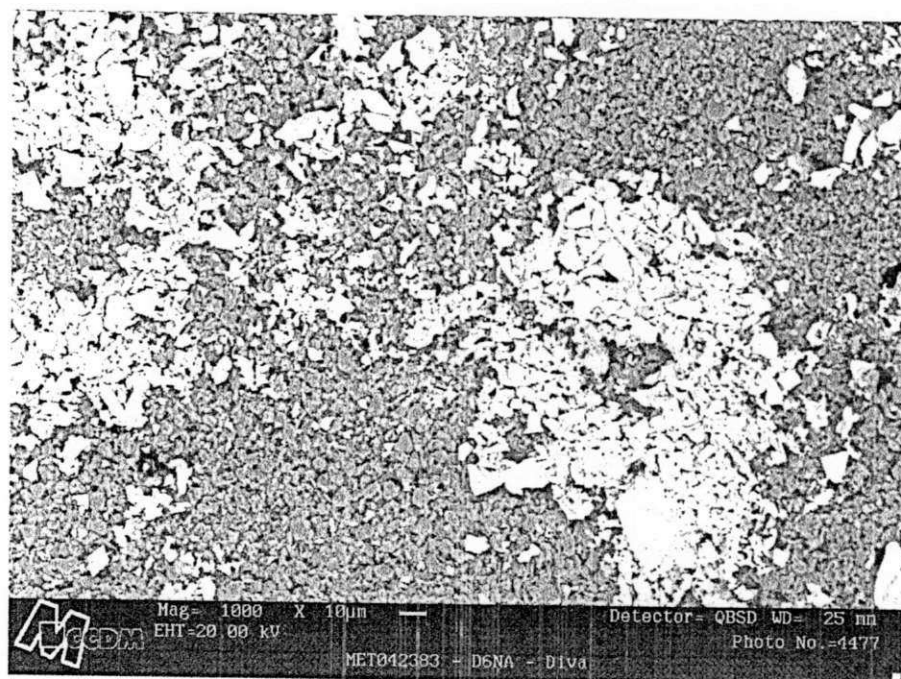
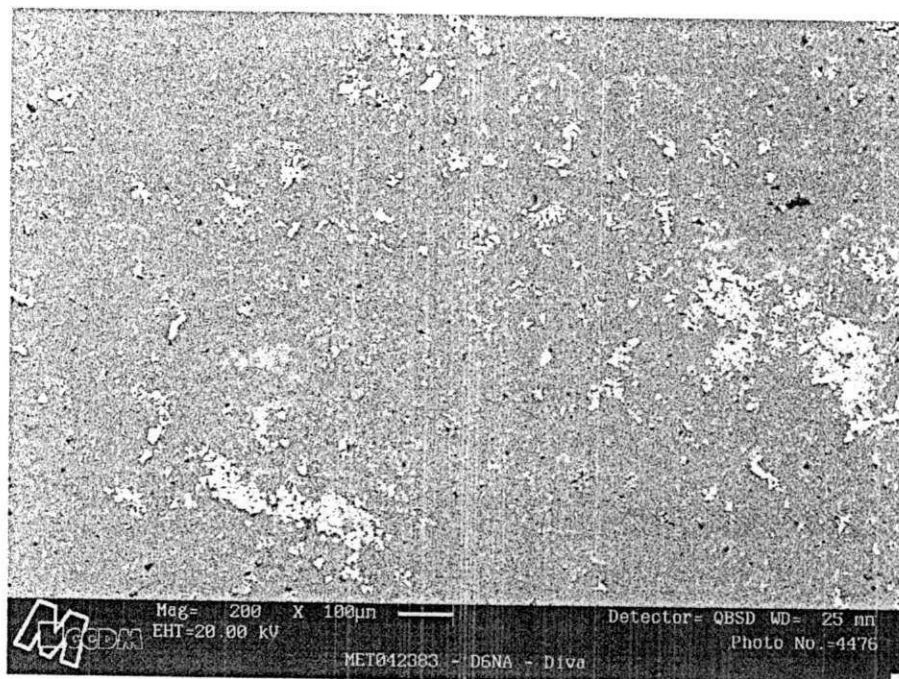


Figura 6.18 - Micrografia da membrana de zircônia sobre suporte de alumina

A partir destas micrografias, da Figura 6.18, pode-se observar a formação de pequenos clusters de zircônia na superfície do suporte. Não foi possível a formação de uma camada homogênea com o tempo de 30s e/ou a deposição de uma única camada. Tempos maiores de deposição e/ou a deposição de mais camadas serão necessários para a formação de uma camada homogênea.

Para se obter um recobrimento total da superfície do suporte foram feitas deposições, por dip coating, consecutivas da barbotina de zircônia sobre o suporte (tipo 2) de alumina. Inicialmente, depositou-se uma camada de alumina intermediária, com tamanho de partículas maiores que o da zircônia obtida, para isto usou-se uma alumina passada em malha ABNT nº 200 e retida em malha ABNT nº 325, cujo tamanho médio teórico de partículas é maior que $44\mu\text{m}$, que formará possivelmente uma camada com poros da ordem de $11\mu\text{m}$ a fim de evitar uma possível penetração de partículas de zircônia no suporte e permitir uma diminuição gradual no tamanho de poros da membrana. Foram feitas deposições em triplicada de três camadas de alumina usando o tempo de colagem de 30s, seguidas da deposição de três camadas de zircônia. Foram obtidas três amostras, na primeira foram depositadas três camadas de alumina com tempo de colagem de 30s seguida da deposição de três camadas de zircônia com tempo de colagem de 30s, na segunda foram depositadas três camadas de alumina com tempo de colagem de 30s seguida da deposição de três camadas de zircônia com tempo de colagem de 60s e na terceira amostra foram depositadas três camadas de alumina com tempo de colagem de 30s seguida da deposição de três camadas de zircônia com tempo de colagem de 90s. Cada camada depositada foi seca a 110°C . Após a deposição das três camadas, o conjunto, suporte + camadas foi submetido à secagem 110°C e sinterizado a 1200°C , com velocidade de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, por 60min.

As amostras assim obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para análise da extensão do recobrimento obtido. A Figura 6.19 exibe as micrografias das amostras obtidas pela deposição das camadas de alumina sobre o suporte.

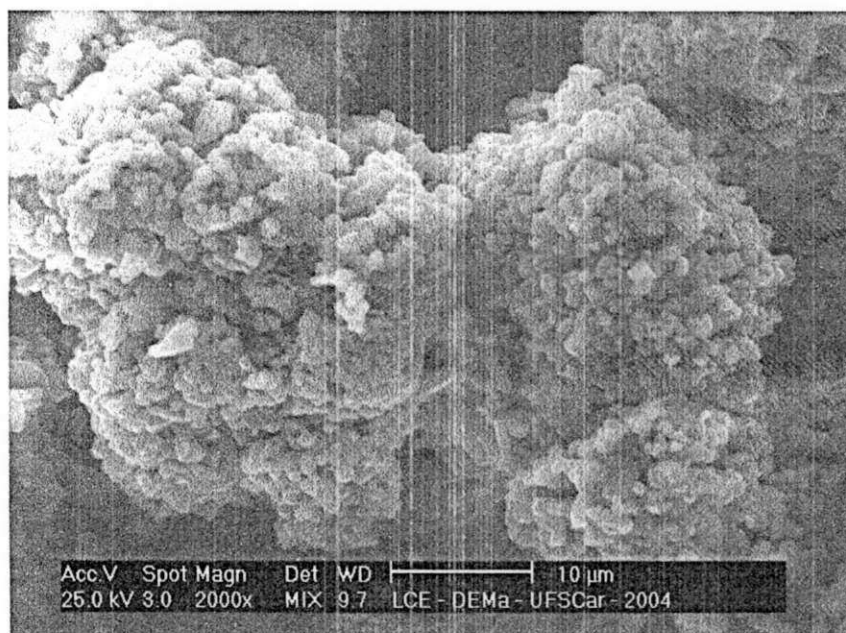
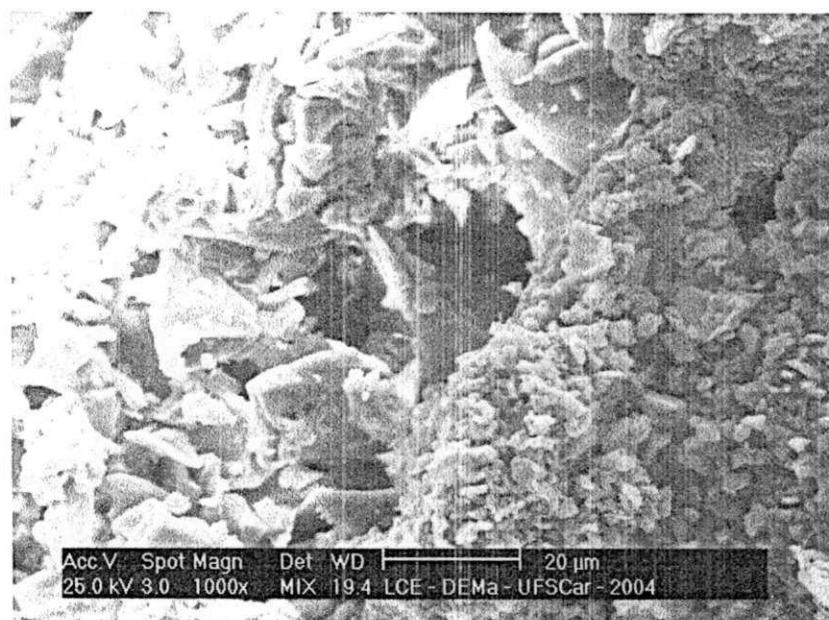
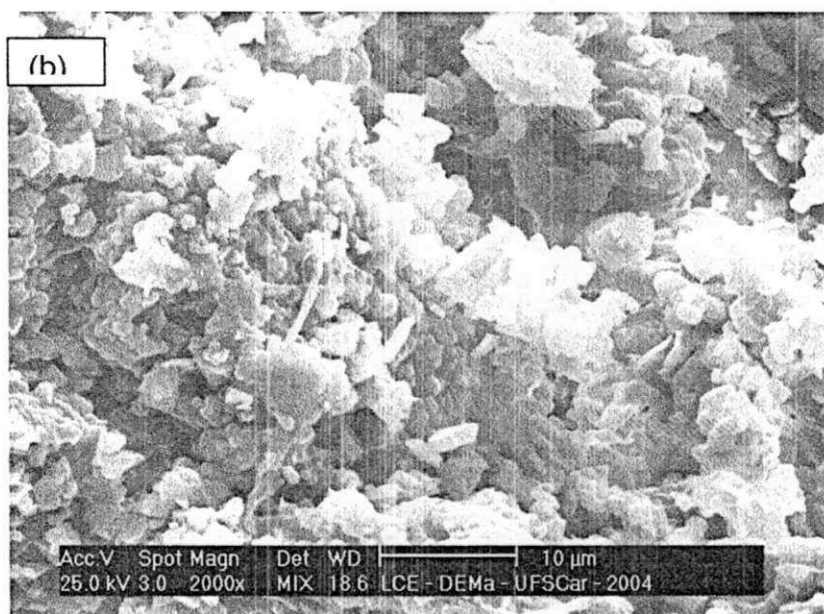
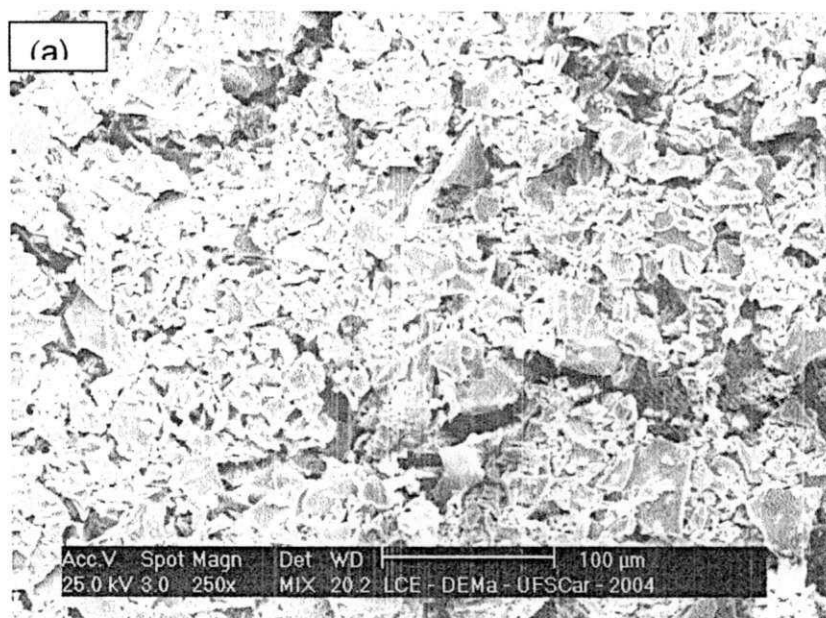


Figura 6.19 Micrografias das amostras obtidas pela deposição da barbotina de alumina sobre suporte poroso, secas a 110°C e sinterizadas a 1200°C.

A etapa seguinte, à formação da camada de alumina, foi a formação da camada de zircônia sobre esta. As amostras obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, os resultados podem ser visualizados na Figura 6.20.



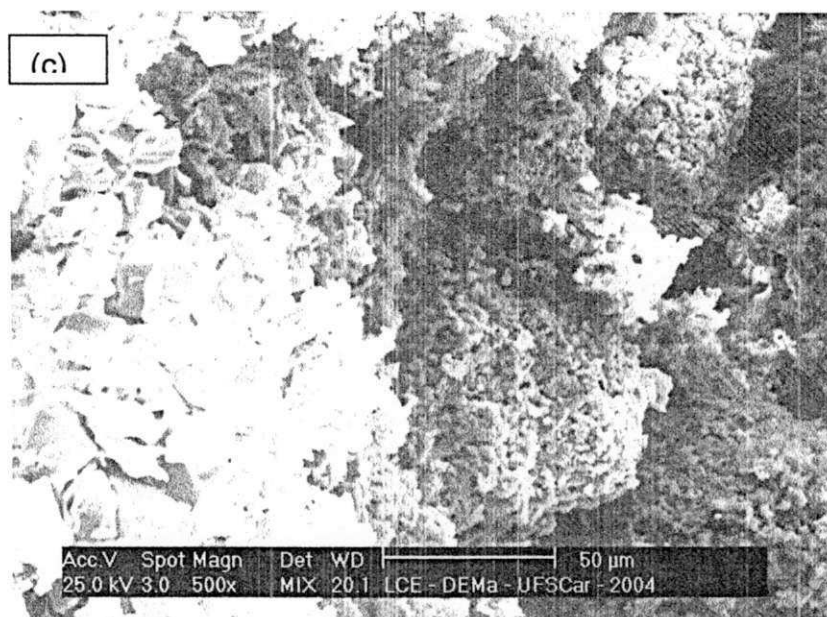
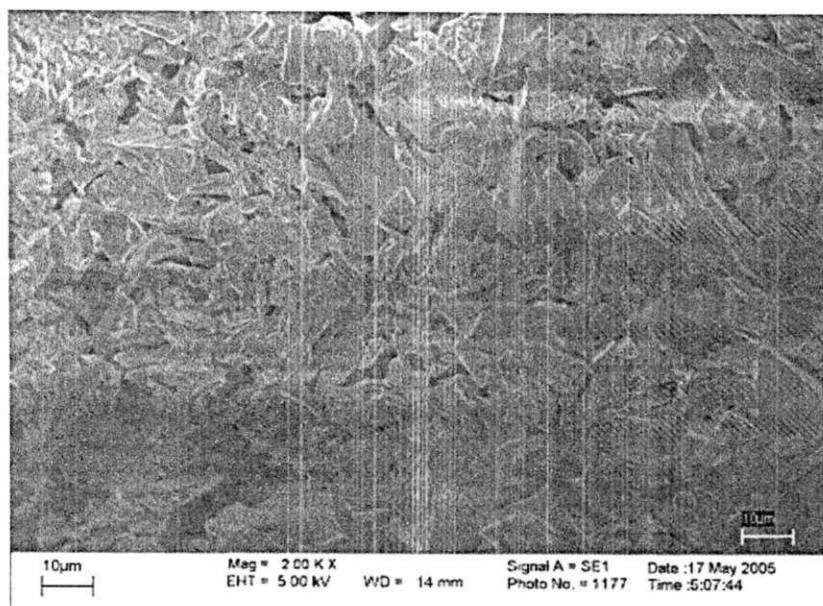


Figura 6.20 – Micrografias das amostras obtidas pela deposição das camadas de zircônia com os tempos de deposição de (a) 30s, (b) 60s e (c) 90s.

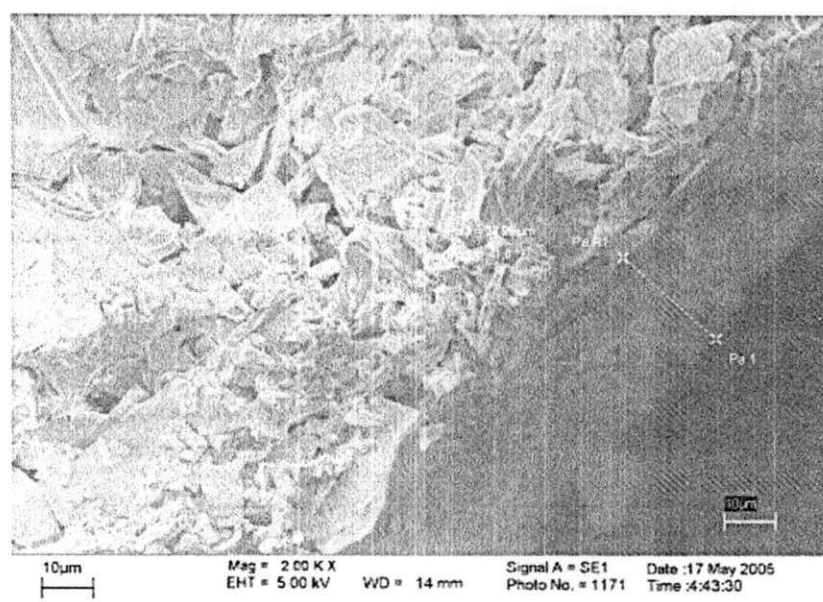
Por meio das micrografias das Figuras 6.19 e 6.20 pode-se observar que houve um recobrimento da superfície do suporte, embora se observe o aparecimento de irregularidades na cobertura feita com alumina (Figura 6.19) e também na cobertura feita com zircônia, provavelmente em virtude da existência de aglomerados nos pós de alumina e zircônia usados. Embora seja esperado um aumento na espessura da camada com aumento do tempo de deposição da barbotina, este efeito não pôde ser observado nas micrografias, uma vez que não foi obtido imagens em corte transversal das membranas. Este efeito do aumento da espessura da camada de cobertura poderá ser observado através das medidas de fluxo com água destilada.

Com o objetivo de se desfazer os aglomerados e de se obter camadas mais uniformemente distribuídas sobre o suporte, foram feitas deposições de barbotina a base de zircônia moída e também eliminada a camada intermediária de alumina.

Foram depositadas quatro camadas na tentativa de melhorar o recobrimento, cada uma com tempo de deposição de 60s (foi escolhido o tempo intermediário na tentativa de não se ter uma membrana muito espessa nem uma cobertura irregular). Cada camada foi seca a 100°C e o conjunto suporte + camadas foi sinterizado a 1200°C com velocidade de 2°C por minuto com patamar de sinterização de 60 min. A membrana obtida, denominada DMZ, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias obtidas podem ser vistas na Figura 6.21.



(a)



(b)

Figura 6.21 – Micrografias das amostras obtidas pela deposição das camadas de zircônia com os tempos de deposição de 60s com aumento de 2000X, (a) Vista da superfície e (b) corte transversal.

Por meio da Figura 6.21 pode-se observar a formação de uma camada homogeneamente distribuída na superfície do suporte e livre de trincas. O corte

transversal mostra uma espessura homogênea com espessura de aproximadamente 23 μm . A membrana obtida foi analisada por porosimetria de mercúrio. Os dados da análise e os resultados da porosimetria de mercúrio podem ser vistos na Tabela 6.4 e nas Figuras 6.22 e 6.23.

Tabela 6.4 Resultados obtidos da porosimetria de mercúrio para a membrana DMZ

Resultados da porosimetria de mercúrio	
volume de intrusão total	0,372mL/g
área de poros	3,73m ² /g
diâmetro médio dos poros	entre 15,49 e 0,93 μm
densidade do bulk	3,69g/cm ³
densidade do material	1,56g/cm ³
Porosidade	57,86%
porcentagem do capilar	59%

As Figuras 6.22 e 6.23 apresentam os resultados de diâmetro médio de poros da membrana em função do volume de intrusão acumulado e de distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio para a membrana obtida, respectivamente.

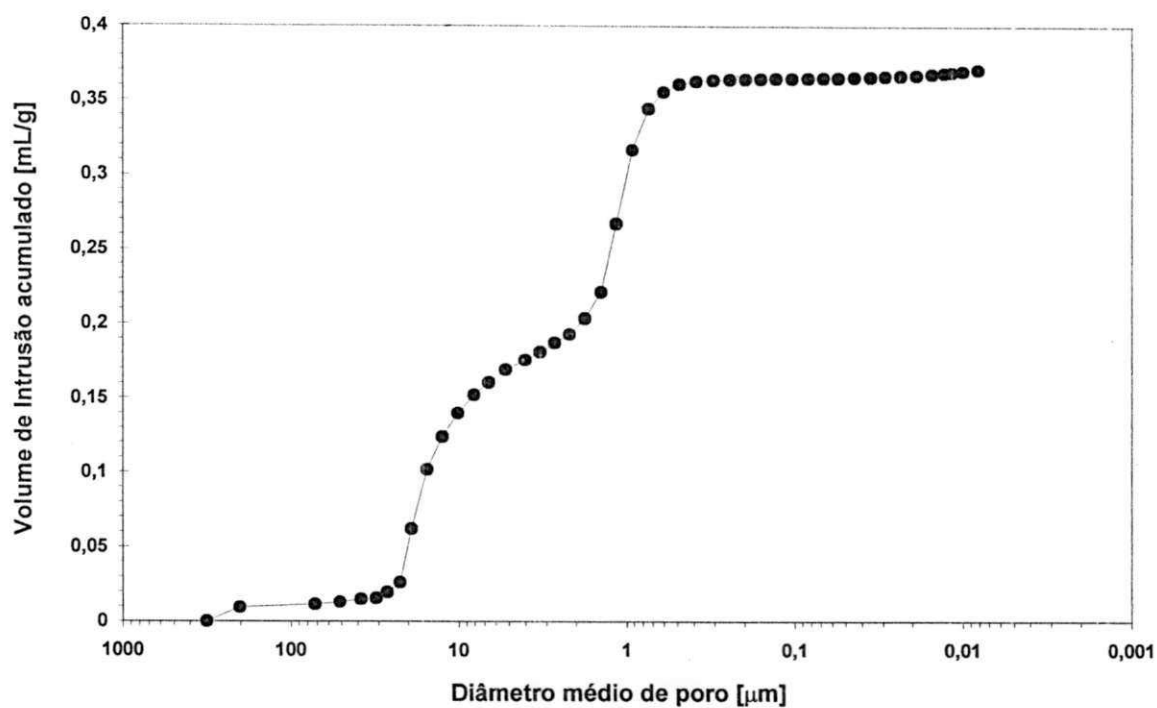


Figura 6.22 – Diâmetro Médio de Poros da Membrana DMZ em função do Volume de Intrusão Acumulado.

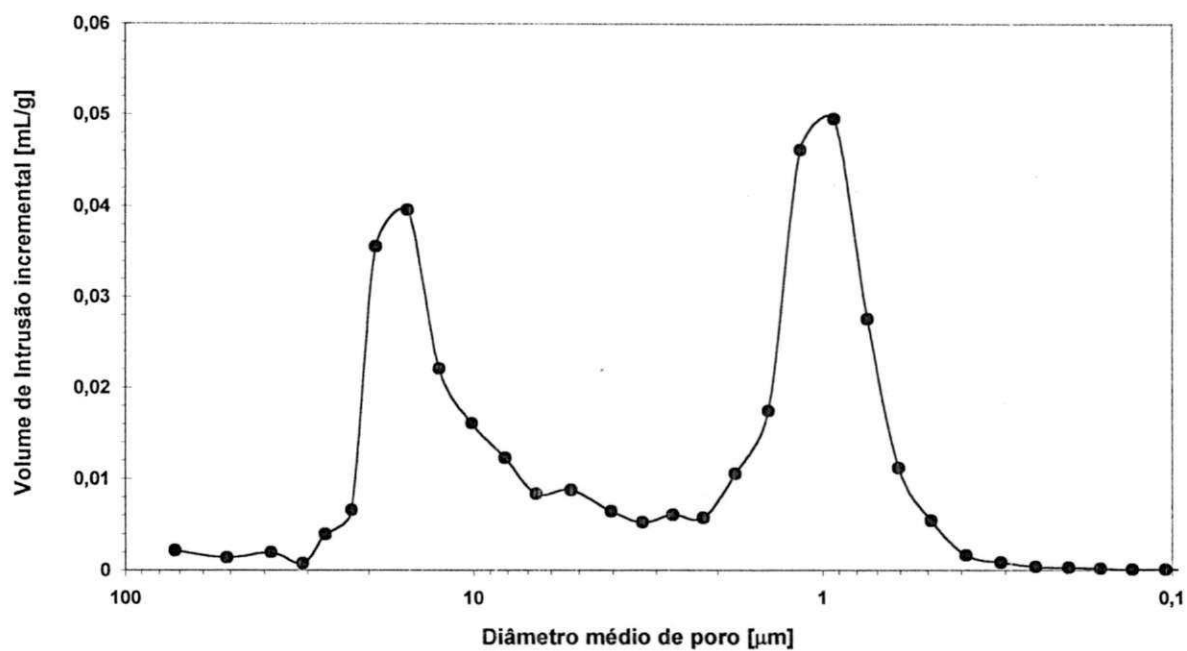


Figura 6.23 Distribuição de Tamanho Médio de Poros da Membrana DMZ em função da Variação do Volume de Intrusão de Hg

Observa-se um comportamento bimodal com uma primeira distribuição estreita de tamanho médio de poros de 15 μm que corresponde a 28% do volume específico total intrudido e uma segunda distribuição de tamanho de poros também estreita em torno de 0,93 μm que corresponde a 46% do volume específico total intrudido. A porosimetria de mercúrio não mede a porosidade das camadas independentemente e sim a porosidade total do conjunto membrana+suporte, assim a primeira distribuição de tamanho de poros em torno de 15 μm se deve ao suporte (membrana de alumina tipo 2) já determinada anteriormente, enquanto a segunda faixa de distribuição de tamanho médio de poros em torno de 0,93 μm , que surgiu com a formação da camada de zircônia e não foi observada na porosimetria do suporte (Figuras 6.7 e 6.8 e Tabela 6.2), se deve aos poros da camada de zircônia.

6.4 Medidas de fluxo

Com o objetivo de estudar o efeito na permeabilidade da membrana obtida, foram feitos ensaios de laboratório para observar comportamento de fluxo de água pura em uma amostra das membranas de Alumina tipo 1 e tipo 2 e da membrana DMZ. Usando o tempo total de teste de 30 minutos foi observado o comportamento do fluxo para as três membranas. O resultado pode ser observado na Figura 6.24.

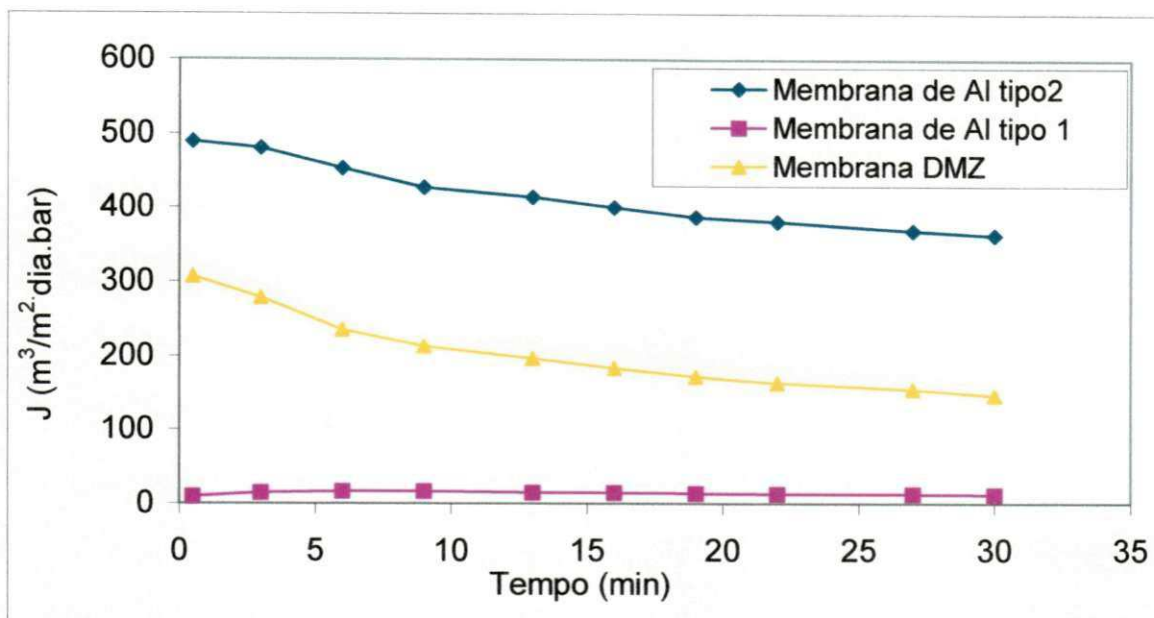


Figura 6.24 – Medidas de fluxo em membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e na membrana de zircônia (DMZ), temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Por meio da Figura 6.24 pode-se observar uma diminuição considerável do fluxo da membrana DMZ em relação à membrana de alumina tipo 2 o qual serviu de suporte para a membrana DMZ. Esta diminuição do fluxo comprova a diminuição da permeabilidade do suporte com a deposição de camadas na superfície deste em virtude da redução de porosidade como comprovada pelos dados de porosimetria de mercúrio, já relatado anteriormente. Pode-se observar também um declínio no fluxo de água no suporte e na membrana DMZ.

Segundo Mueller (1997) este declínio pode ser atribuído ao fato de que inicialmente os poros secos oferecem menor resistência ao fluxo e também devido à formação de bolhas microscópicas na saída de água no lado do permeado da membrana devido a despressurização que ocorre quando a água passa através dos poros da membrana. No caso da membrana de alumina tipo 1, pode-se observar que embora apresente poros da mesma magnitude de membrana DMZ (0,7 e 0,93 μm para a membrana de alumina tipo 1 e para a membrana DMZ respectivamente)

verificou-se que a membrana DMZ apresenta um fluxo 24 vezes maior que a membrana de alumina tipo 1, justamente devido a estrutura assimétrica da membrana DMZ o que favorece um alto fluxo com o mesmo grau de seletividade.

6.5 Testes de separação óleo/água em escala de laboratório

As membranas de alumina e a membrana DMZ obtidas foram testadas no processo de separação óleo/água. Foram medidas as eficiências em termos de capacidade de separação óleo/água e os fluxos das membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e da membrana DMZ. Para este objetivo foram utilizados quatro efluentes sintéticos de concentrações de 100, 200, 500 e 1000ppm de óleo. Em virtude das diferentes resistências ao fluxo das membranas foi plotado o fluxo da emulsão óleo/água em referencia ao fluxo de água pura (J/J_0). A influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) dos suportes 1 e 2 e no fator de fluxo da membrana DMZ pode ser observada nas Figuras de 6.25 a 6.27.

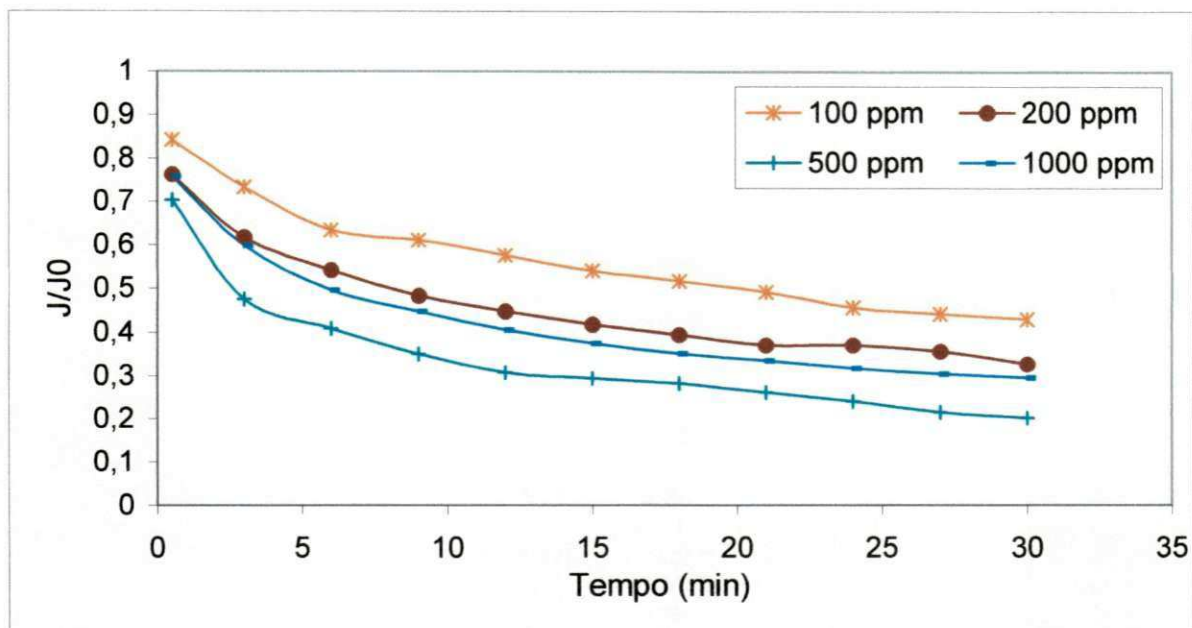


Figura 6.25 Influência da concentração de óleo no comportamento de fluxo da membrana de alumina tipo 2, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

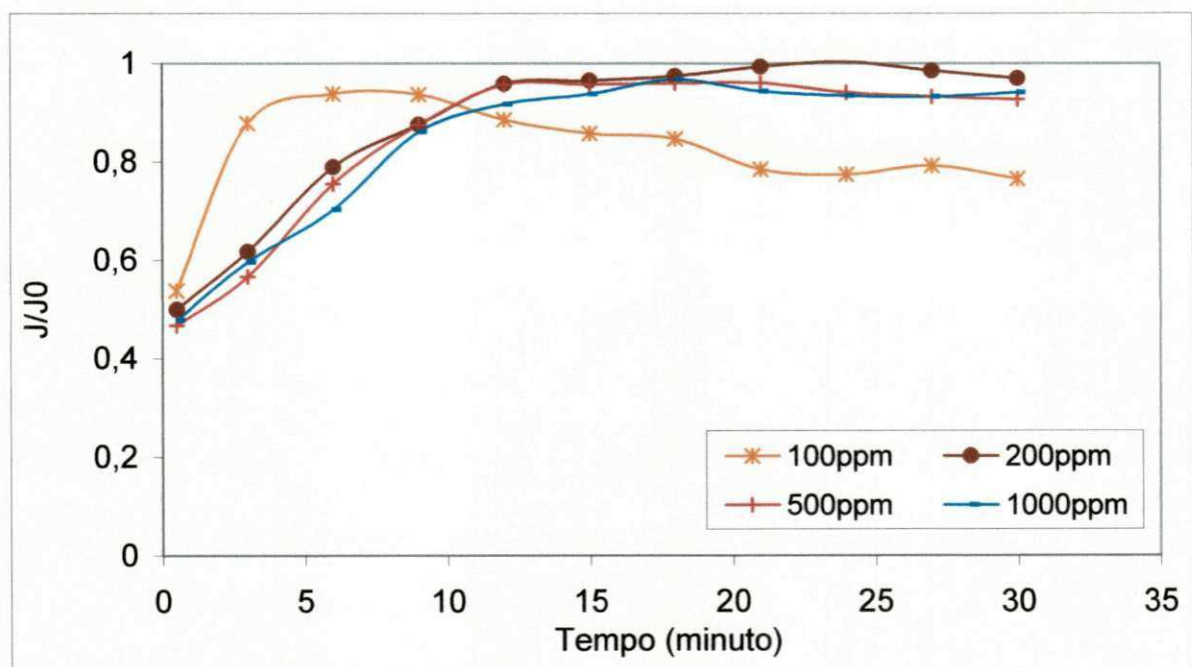


Figura 6.26 Influência da concentração de óleo no comportamento de fluxo da membrana de alumina tipo 1, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

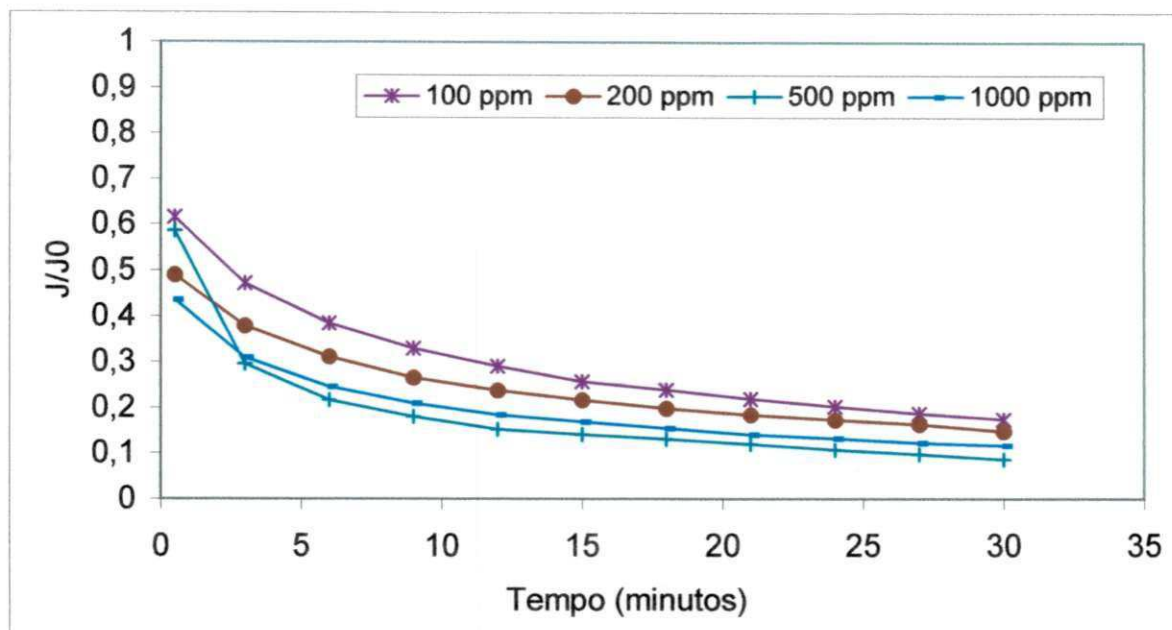


Figura 6.27 Influência da concentração de óleo no comportamento de fluxo da membrana DMZ, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Pode-se observar, por meio das Figuras 6.25 a 6.27, que para a membrana de alumina tipo 2 e para a membrana DMZ ocorre um declínio do fator de fluxo em relação a concentração de óleo na alimentação, enquanto que, para a membrana de alumina tipo 1, sob as mesmas condições de medida em relação à membrana de alumina tipo 2 e a membrana DMZ, não foram observadas variações significativas. Mohammadi (2004) considera que quando o fator de fluxo não altera significativamente se deve ao fato de que a camada de óleo formada na superfície da membrana seja removida pela ação hidrodinâmica do fluxo, neste caso para a membrana de alumina tipo 1 a ação hidrodinâmica consegue remover a camada de óleo na superfície da membrana. Porém para a membrana de alumina tipo 2 e para a membrana DMZ não foi observado tal comportamento, provavelmente em virtude de que a membrana de alumina tipo 1, por apresentar poros menores e ter maior espessura, apresenta um fluxo muito menor do que a membrana DMZ e a

membrana de alumina tipo 2. Assim a deposição das partículas de óleo na superfície da membrana se dá mais lentamente e também a maior rugosidade superficial da membrana DMZ e da membrana de alumina tipo 2 dificulta a ação hidrodinâmica do fluxo como consequência ocorre uma diminuição do fluxo do permeado, porém não tão significativa. Tal comportamento também foi observado por Cakl et al.

Também foi estudado o comportamento de fluxo das membranas de alumina tipo 1 e 2 e da membrana DMZ quando testadas com a mesma concentração de óleo. Os resultados podem ser observados por meio das Figuras 6.28 a 6.31.

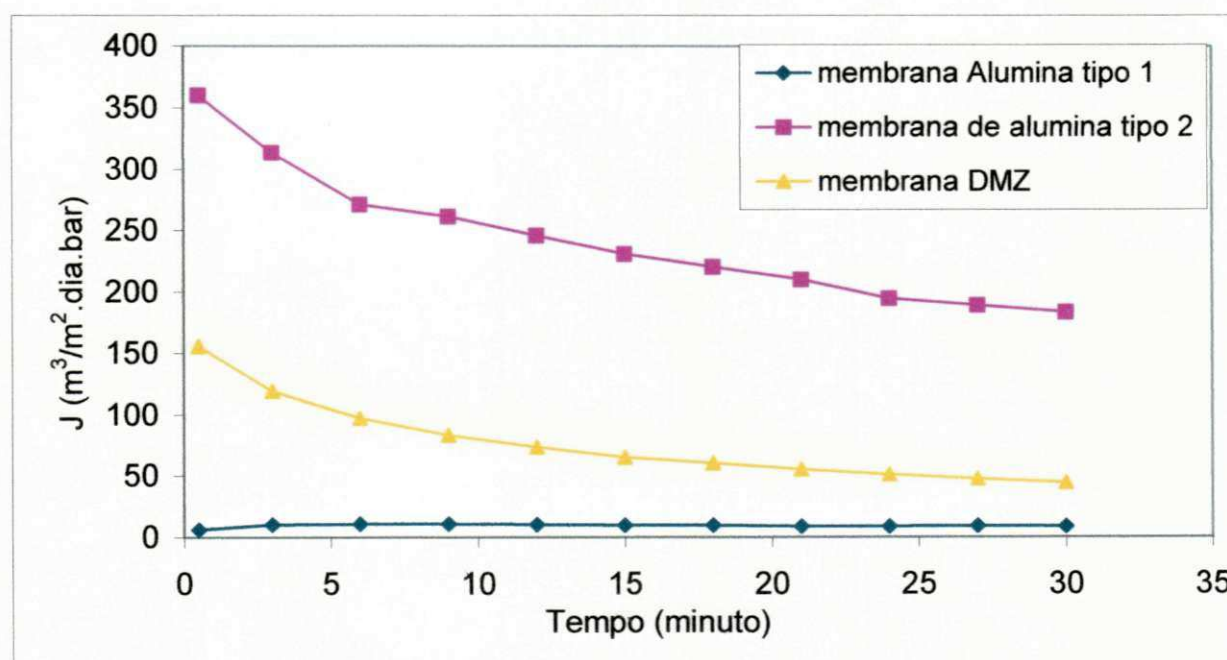


Figura 6.28 Fluxo da membrana DMZ e das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 100ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

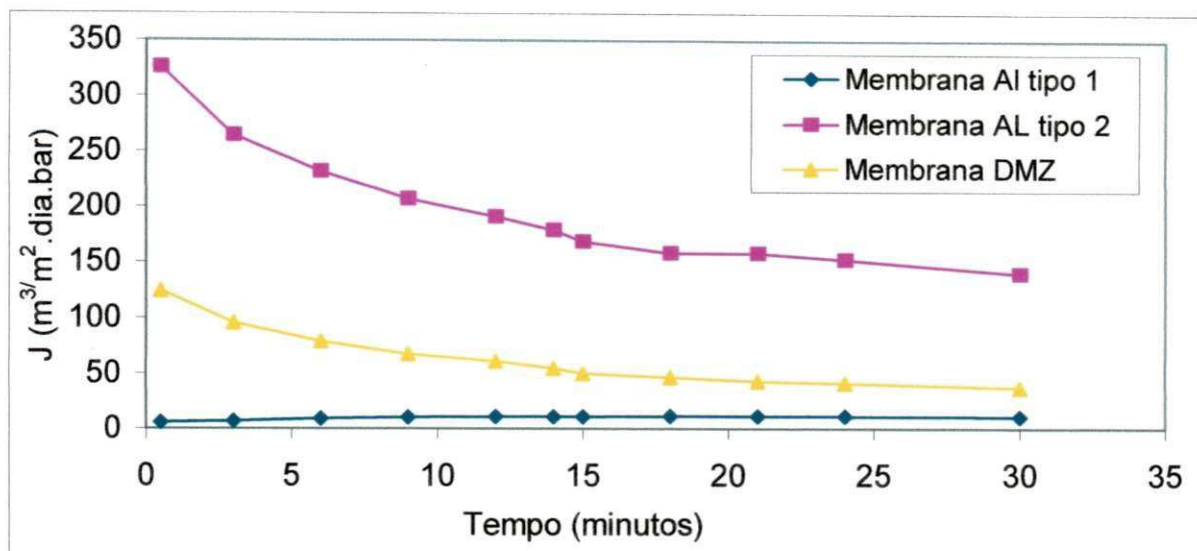


Figura 6.29 Fluxo da membrana DMZ, das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 200ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

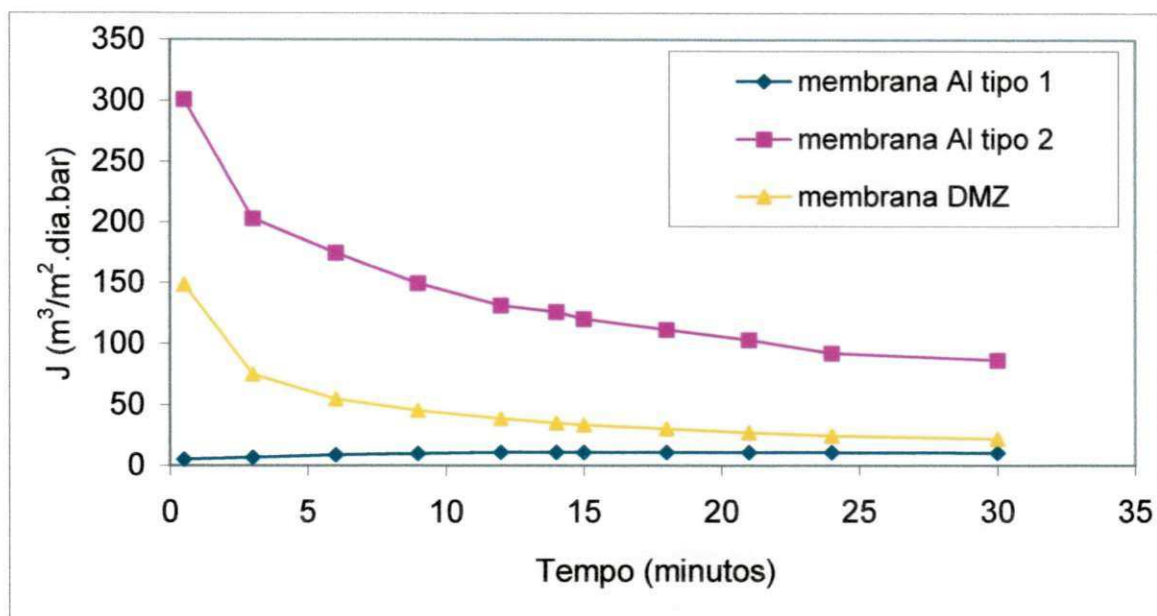


Figura 6.30 Fluxo da membrana DMZ, das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 500ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

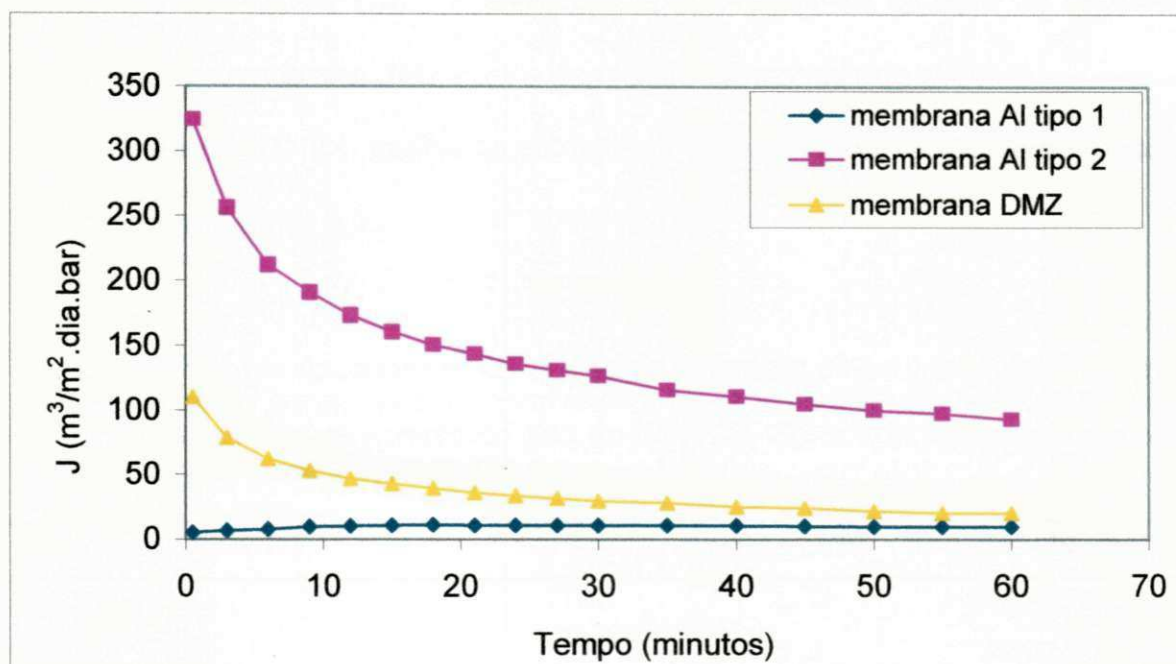


Figura 6.31 Fluxo da membrana DMZ, das membranas de alumina tipo 1 e 2 para a concentração de óleo de 100ppm na alimentação, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Através das Figuras 6.28 a 6.31 pode-se observar que com a introdução de um componente disperso no meio líquido houve realmente uma redução de permeabilidade para a membrana de alumina tipo 2 e também para membrana DMZ em virtude da deposição das gotículas de óleo nas paredes de tais membranas. Em relação à membrana tipo 1, pode-se observar que este efeito não apresenta a mesma intensidade, sendo de forma bastante discreta, de forma que se confirma os resultados anteriores de que o fluxo baixo e a menor rugosidade superficial da membrana de alumina tipo 1 favorecem o arraste das partículas de óleo depositadas na superfície da membrana pela ação hidrodinâmica do fluido. Comparando a membrana de alumina tipo 2 e a membrana DMZ, podemos observar que a redução de permeabilidade da membrana DMZ é menos acentuada que a

membrana de alumina tipo 2 possivelmente em virtude da redução da rugosidade superficial da membrana DMZ com a deposição da camada de zircônia.

O permeado foi analisado quanto ao teor de óleo, o resultado pode ser observado na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Valores de concentração de óleo no permeado (C1) e o coeficiente de rejeição calculado para as membranas de alumina tipo 1 e 2 e para a membrana DMZ, usando emulsão sintética com concentrações (C0) de 100, 200, 500 e 1000 ppm e efluente natural de Mossoró com concentração de 374,4 ppm .

Membrana	C0 (ppm)	C1 (ppm)	Rendimento (%)
membrana de alumina tipo 1	100	2,55	97,45
	200	1,9	99,05
	500	2,62	99,48
	1000	5,55	99,45
	Efluente Natural	2,43	99,35
membrana de alumina tipo 2	100	6,2	93,80
	200	4,55	97,73
	500	6,55	98,73
	1000	4,85	99,52
	Efluente Natural	4,93	98,68
Membrana DMZ	100	2,2	97,80
	200	2,9	98,55
	500	5,72	98,86
	1000	5,55	99,34
	Efluente Natural	2,63	99,30

Com os dados da tabela 6.5 foram plotados os gráficos da concentração de óleo na alimentação (C_0) versus a concentração de óleo no permeado (C_1) e da concentração de óleo na alimentação versus rendimento, tais gráficos podem ser observados nas Figuras 6.32 e 6.33 respectivamente.

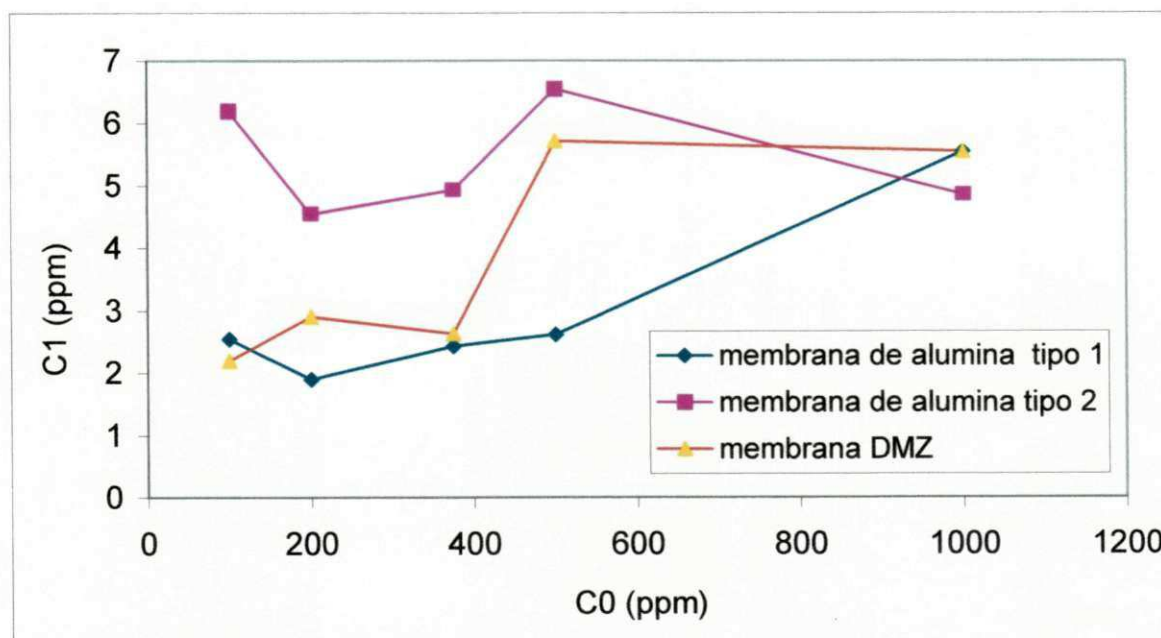


Figura 6.32 Concentração de óleo no permeado em função da concentração de óleo na alimentação para as membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e para a membrana DMZ para o processo de separação óleo/água com concentração de óleo na emulsão sintética de 100, 200, 500 e 1000 ppm e usando efluente natural com 374,4 ppm de óleo na emulsão, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

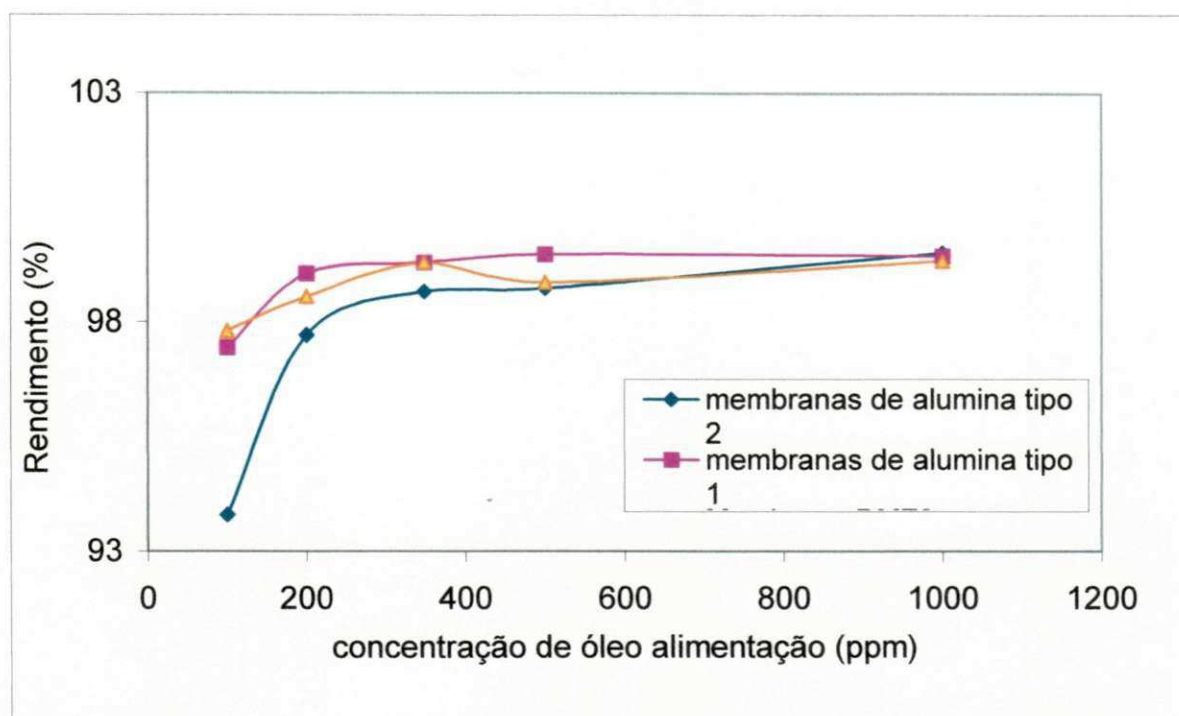


Figura 6.33 Rendimento em porcentagem para as membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 e para a membrana DMZ para o processo de separação óleo/água com concentração de óleo na emulsão sintética de 100, 200, 500 e 1000 ppm e usando efluente natural com 374,4 ppm de óleo na emulsão, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Através da Tabela 6.5 e da Figura 6.32 pode-se observar que todas as membranas testadas se mostraram eficientes no processo de separação óleo/água, pois a quantidade de óleo no permeado foi, em todos os casos, menor do que 7 ppm, portanto o efluente tratado estaria dentro das especificações da legislação brasileira, CONAMA 20/86 que determina que o teor máximo de óleos e graxas na água de descarte seja de no máximo 20ppm.

Por meio da Figura 6.32 foi possível observar que a concentração de óleo no permeado aumentou com a concentração de óleo na alimentação para a membrana de alumina tipo 1 e para a membrana DMZ, porém para a membrana de alumina tipo 2 a concentração de óleo no permeado não apresentou variação significativa com a concentração de óleo no permeado. Segundo Mueller (1997) a resistência principal

da membrana é ocasionada pela contaminação na superfície e nos poros da membrana e não pela membrana em si e neste trabalho observamos que houve realmente maior contaminação na membrana de alumina tipo 2 que foi atribuída a sua maior rugosidade superficial. Isto mostra que a eficiência de filtração da membrana de alumina tipo 2 foi controlada pela camada de óleo que impregna a sua superfície.

Por meio da Figura 6.32 foi possível também observar que o diâmetro dos poros da membrana influi na sua capacidade de separação, assim sendo a membrana de alumina tipo 1, que tem poros menores, apresentou a menor quantidade de óleo no permeado enquanto que a membrana de alumina tipo 2 foi a que apresentou a maior quantidade. Podemos observar também através da Figura 6.30 que com a deposição da camada de zircônia sobre o suporte de alumina tipo 2 houve uma melhoria de sua capacidade de separação, melhorando também o seu rendimento como podemos observar através da Figura 6.33.

Em termos de eficiência no processo de separação consideramos que a membrana DMZ foi a que apresentou melhor relação entre fluxo e capacidade de separação, mostrando assim a eficácia da obtenção de membranas assimétricas que sem alterar muito o fluxo do suporte melhora sua capacidade de separação.

Em termos de utilização na separação óleo/água nos campos de petróleo em que o valor da concentração de óleo no permeado para água de injeção deve ser de aproximadamente 5ppm (dado observado no Campo de Guamaré, em visita feita em maio de 2005), podemos observar que a água tratada utilizando a membrana DMZ também se encaixa nesta especificação.

7.0 CONCLUSÕES

O objetivo principal, neste trabalho, foi desenvolver membranas cerâmicas visando sua utilização na separação óleo/água. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

➤ membranas de alumina foram obtidas com sucesso e apresentaram excelentes valores de seletividade demonstrada pelo alto rendimento no processo de separação óleo/água, sendo que a membrana de alumina tipo 1 apresentou um rendimento mínimo de 97,45%, em média, enquanto a membrana de alumina tipo 2 apresentou um rendimento mínimo de 93,8%, em média, porém a membrana de alumina tipo 2 apresentou um fluxo 40 vezes maior, em média, que a membrana de alumina tipo 1.

➤ foram preparadas com sucesso membranas de zircônia como uma camada fina sobre a membrana de alumina tipo 2 com o objetivo de melhorar o seu rendimento sem alterar significativamente o fluxo;

➤ foi obtido com sucesso pó de zircônia de cor cinza através do método de Pechini após calcinação a 500°C de resina polimérica. Os resultados da caracterização mostraram que houve realmente a formação da zircônia, a qual apresentou arranjo cristalino tetragonal de faces centradas e quando aquecida entre 600-800°C houve cristalização insipiente da fase monoclinica como fase secundária. O diâmetro médio das partículas indica que este pó pode ser utilizado na obtenção de membranas de microfiltração e ultrafiltração, membranas com tal tamanho de poros são, teoricamente, adequadas à separação óleo/água;

- nos testes de obtenção da membrana por “spin coating”, houve penetração da resina no suporte e portanto não houve controle da espessura da membrana, sendo necessário uma camada intermediária antecedendo a deposição da resina;
- quanto à deposição da barbotina, pode-se observar que com maiores tempos e com a deposição de mais de uma camada pôde-se obter um recobrimento melhor da superfície do suporte, embora ainda apresente irregularidades na superfície;
- a membrana obtida por “dip coating” usando uma barbotina de zircônia moída (DMZ), apresentou superfície homogênea, com espessura de 23,88 μm e não foi observado a presença de trincas;
- as medidas de fluxo para a membrana DMZ e para a membrana tipo 2 apresentou uma diminuição do fluxo da membrana DMZ em relação ao fluxo da membrana tipo 2, comprovando a diminuição da permeabilidade da membrana de alumina com a deposição de camadas;
- no processo de separação óleo/água a membrana de zircônia e as membranas de alumina mostraram grande eficiência em termos de separação, todos os permeados apresentaram concentração de óleo abaixo de 7ppm, ficando dentro das especificações de uso para injeção em poços e também para descarte;
- para as membranas estudadas as que reúnem melhor eficiência em termos de fluxo e de separação são as membranas DMZ e a de alumina tipo 2. A membrana de alumina tipo 1, embora eficiente em termos de separação apresenta fluxo muito baixo.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; Decomposição de Precursores Metalorgânicos: uma Técnica Química de Obtenção de Filmes Finos, **Química Nova**, v. 25, nº 1, p. 69-77, 2002
- [2] ANDERSON, H. U.; PENNELL, M. J. and GUHA, J. P., Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders, **Advances in Ceramics: Ceramic Powder Science**, v. 21 The American Society, EUA, 1987.
- [3] BENFER, S.; POPP, U.; RICHTER, H. ; SIEWERT, C. ; TOMANDL, G.; Development and Characterization of Nanofiltration Membranes, **Separation e Purification Technology**, v. 22, p. 231-237, Germany, 2001.
- [4] BHAVE R.R., **Inorganic Membranes-Synthesis, Characteristics and Applications**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- [5] BURGGRAFF, A. J. e COT, L. **Fundamentals of Inorganic Science and Technology**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.
- [6] CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Ed.). **Physical Metallurgy**. North-Holland: Physics Publishing, 1983.
- [7] CAKL, J.; BAUER, I.; DOLEČEK, P.; MIKUŠEK, P. Effects of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil Emulsion, **Desalination**, nº 127, p.189-198, Czech Republic, 2000
- [8] CARREÑO, N.L.V. ; LEITE, E.R. ; SANTOS, L.P.S.; LISBOA-FILHO, P.N.; LONGO,E.; ARAÚJO, G.C.L.;BARISON,A.; FERREIRA,A.G.; VALENTINI,A.; PROBST,L.F.D. , Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂, **Química Nova**, vol 25, nº 6, 935-942, 2002.
- [9] CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N., Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. **Journal of Membrane Science**, nº151 p.13-28, USA, 1998
- [10] CHI-SHENG WU, J; CHENG, L. C. , An Improved Synthesis of Ultrafiltration Zirconia Membranes via Route Sol-Gel Using Alkoxide Precursor, **Journal of Materials Science**, nº167, p. 253-261, Taiwan, 1999.
- [11] CHO, S. G.; Johson, P.F.; CONDRATE SR.,R. A., Thermal Decomposition of (Sr, Ti) Organic Precursors During The Pechini Process , **Journal of Materials Science**, nº 25, p. 4718-4744, USA, 1990.
- [12] COT, L., Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle Classe de Materiaux Céramique, **J. Chim Phys**, nº 88, p. 2083 - 2095, 1991.

- [13] COLLINS, D. E.; ROGERS, K. A.; BOWMAN, K.J.; Crystallization of Metastable Tetragonal Zirconia from the Decomposition of Zirconium Alkoxide Derivate, **Journal of the European Ceramic Society**, nº15, p. 1119-1124, USA, 1995.
- [14] ESCRIBANO, V. S. ; LÓPEZ, E.F.; PENNIZA, M. ; RESINI, C.; AMORES, J.M.G.; BUSCA,G.; Characterization of Cubic Ceria-Zirconia Powders by X-ray Fiffraction and Vibrational and Electronic Spretroscopy. , **Solid State Science** nº 5, p. 1369-1376, Elsevier, 2003
- [15] FROST, R. L.; DUTT, S. M.; The Decomposition of Gels – An Infrared Emission Spectroscopic Study, **Journal of Colloid and Interface Science**, nº198, p. 330-336, Austrália, 1997.
- [16] GANGULI, D., CHATTERJEE, M.; Ceramic Powder Preparation : **A Handbook Central Glass and Ceramic Research**, Klwer Academic Publishers, Calcutá, India, 1997
- [17] GARCIA, D. E. ; - **A Zircônia, sua Estabilização com Itria e com Niobia e seu Uso para Elaboração de Compósitos Cerâmicos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1993.
- [18] GOMES, U. U. – **Tecnologia dos Pós**, Editora da UFRN, Natal, 1995
- [19] GU, Y.,MENG, G.; A Model For Ceramic Membranes Formation by Dip-coating, **Journal of the EuropeanCeranic Society**, China,1998.
- [20] HABERT, A. C. ; BORGES,C. P. ; NÓBREGA, R. – **Processos de Separação com Membranas**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
- [21] HSIEH, H. P., **Inorganic Membranes for Separation and reaction**, Elsevier Science B.V., USA, 1996.
- [22] HUMMEL, F. A. - **Introduction Phase Equilibria in Ceramic Systems**, Marcel Dekker, Inc, USA, 1984
- [23] IKEGAMI, R. A.; CAMILO, C.C. ; MONARETTI, F.H.; FORTULAN, C.A.; PURQUERIO, B. DE M. -**Reforço em Corpo Cerâmico Poroso de Alumina com Adição de Camada Densa**, 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2005
- [24] KAKIHANA, M. – Invited Review – “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, nº 6, p. 7-55, Japão, 1996.
- [25] KLUNG, H. P. ; ALEXANDER, L. E.; **X-ray diffraction procedures – for amorphous material**, 2ed, New York, Wiley-Interscience, 1974.
- [26] KLUNG, H.; ALEXANDER,L.; In “**X-ray diffraction procedures**”, Wiley, New York, EUA, (1962), p. 491.

- [26] KUMAR, C. S.; HAREESH, U.S.; PAI, B. C. ; DAMODARAM, A. D. ; WARRIER, K. G. K. – Aqueous Extrusion of Alumina-Zirconia (12 mol % Ceria) Composite using Boehmite as Extrusion Aid, **Ceramic International**, India, 1997.
- [27] LEE, S. H., CHUNG, K. C., SHIN, M. C., DONG, J. I., LEE, H. S., AUH, K., H. – Preparation of Ceramic Membrane and Application to the Crossflow Microfiltration of Soluble Waste Oil, **Materials Letters**, n° 52, p. 266-271, Coréia do Sul, 2002.
- [28] LEITE, E. R.; SOUSA, C. M. G.; LONGO, E. & VARELA, J.A.; Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃ : Part I . Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition, **Ceramics International**, n° 21, p. 143-152, England, 1995.
- [29] LOUER, D.; ROISNEL, T. - **DICVOL91 For Windows**, Laboratoire Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993
- [30] LIN, S. H., LAN, W. J.; Waste oil/water emulsion treatment by membrane processes, **Journal of Hazardous Materials**, n° 59, p. 189-199, Taiwan, 1998
- [31] LIPE, D., R. - **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC-Press, 75° ed., 1995.
- [32] MA, T.; HUANG, Y.; YANG, J.; ZHAO, L., Preparation of Spherical Powder in Microemulsion System and its Densification Behavior, **Materials&Design**, n° 25, p. 515-519, Elsevier, China, 2004
- [33] McCOLM, I. J.; CLARK, N.J.; **Forming, Shaping and Working of HIGH-PERFORMANCE CERAMICS**, ED. Blackie and Son Ltd, 1988
- [34] MAZDIYASNI, K. S.; Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors, **Ceramics International**, n°2, v. 4, 1987.
- [35] MAZDIYASNI, K. S., LYNCH, C. T., SMITH, J. S.; Metastable Transitions of Zirconium Oxide Obtained from Decomposition of Alkoxides, **Journal American Ceramic Society**, n° 49, v.5, p. 286-287, 1996
- [36] MOHAMMADI T., PAK, A., KARBASSIAN, M., GOLSHAN, M. ; Effect of conditions on microfiltration of oil-water emulsion by kaolin membrane, **Desalination**, n°164, p. 201-205, Iran, 2004
- [37] MUELLER, J.; YANVEY, C.; DAVIS, R. H.; Crossflow microfiltration of oily water, **Journal of Membrane Science**, n°129, p. 221-235, USA, 1997.
- [38] NORTON, F. H. – **Introdução a Tecnologia Cerâmica**, Ed Edgard Blucher Ltda, p. 122-125, São Paulo, 1973
- [39] OLIVEIRA, C.M.A.; SANTOS, L.A. e BOSCHI, A.O., **Preparo e Caracterização de Filme Fino Poroso de Al₂O₃ Via Sal de Alumínio pelo Processo Sol-Gel**, Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECIMAT), p. 79, dezembro 1996.

- [40] OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. - **Remoção dos Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção no Mar**, Bol. Técnico da Petrobrás, nº43, v.2, p. 129-136, Rio de Janeiro, 2000.
- [41] PECHINI, M. P. - **Method of Preparing Lead and Earth Titanates and Niobates and Coating Methods Using the Same to form Capacitor**, U.S., Patent 3330697, 1967.
- [42] RANDON, J. , JULBE, A., DAVID, P., JAAFARI, K., ELMALEH, S.; Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology, **Journal of Colloid and Interface Science**, nº 161, p. 384-388, 1993.
- [43] READ, J. S. - **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons Inc. , USA, 1995.
- [44] REVISTA CIÊNCIA HOJE – **Mistura Indesejável**, Vol nº 32, nº 191, março de 2003.
- [45] RING, T.A. **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Syntesis**, Academic Press, INC., Utah, USA, 1996
- [46] SANTOS, L. R. B., SANTILLI, C. V. e PULCINELLI, S. H., **Efeito da Concentração da Suspensão Coloidal na Formação de Membranas Suportadas de SnO₂**, Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 10 a 13 de junho de 1995.
- [47] SMID, J.; AVCI, C. G. ; GÜNAY, V. ; TERPSTRA, R. A. ; VAN EIJK, J.P.G.M. – Preparation and characterization of microporous ceramic hollow fibre membranes, **Journal of Membrane Science**, nº112, p. 85-89, 1996.
- [48] SOUZA FILHO, J. E. – **Processamento Primário de Fluidos : Separação e Tratamento, notas de aula**, Petrobrás, Salvador, 2002.
- [49] TERPSTRA, R.A; PEX, P.P.A.C. and DE VRIES, A.H; **Ceramic Processing**, Chapman & Hall, London, UK, 1995.
- [50] TERPSTRA, R.A.; BONEKAMP, B.C.; VERINGA, H.J.; Preparation, characterization and some properties of tubular alpha ceramic for microfiltration and gas separation membranes, **Desalination**, Elsevier Science Publishers B.V., nº 70, p. 395-404, Amsterdam, 1998.
- [51] THOMAS, J. P. *et al* **Fundamentos de Engenharia do Petróleo**, Ed. Interciência : Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.
- [52] VENKATARAJ, S.; KAPPERTZ, O.; LIESCH, Ch; DETEMPLE, R.; JAYAVEL, R.; WUTTIG, M., Termal Stability of Sputtered Zirconium Oxide Films, **Vacuum** nº 75, p.7-16, Elsevier, India, 2004.

- [53] VIEIRA, L. G. F. ; **Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Níquel pelo Método Pechini**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000 .
- [54] VILAR, M. A. ; **Obtenção de TiO_2 pelo Método Pechini Visando o Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Tratamento de Água**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2004.
- [55] WALENDZIEWSKI, J.; TRAWCZYNSKY, J.; Influence of forming method on the pore structure of alumina supports, **Applied Catalysts**, nº 119, p. 45-48, Polónia, 1994.
- [56] WANG, P. ; XU, N. ; SHI, J.; A Pilot Study of the Treatment of a Waste Rolling Emulsion using Microfiltration Membranes, **Journal of Membrane Science**, nº 173, p. 159-166, China 2000.
- [57] WEBER, I. T. **Síntese e caracterização de sensores para álcoois a base de SnO_2** , dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [58] YAMAMOTO, S.; KAKIHANA, M.; KATO, S.; A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ with a reduced amount of organic substance, **Journal of Alloys and Compounds**, nº 297, p.81-86, Japan, 2000.
- [59] YANG, C.; ZHANG, G. ; NANPING-XU; SHI, J.; Preparation and application in oil water separation of $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ MF membranes, **Journal of membrane science**, nº 142, p. 235-243, China, 1998.
- [60] ZHAO, J. ; FAN, W. ; WU, D. ; SUN, Y.; Synthesis of Highly Stabilized Zirconia Sols from Zirconium n-Propoxide-Diglycol System, **Journal of non-Crystalline Solids**, nº 261, p. 15-20, China, 1999.
- [61] <http://www.polymerprocessing.com/operations/spcoat/spcoat.jpg>