

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES**

Mirele Costa da Silva

**Campina Grande
Agosto/2011**

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES**

Mirele Costa da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof^a. Dra. Normanda Lino de Freitas

Co-orientador: Prof. Hélio de Lucena Lira (PhD)

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Agosto/2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

S586d Silva, Mirele Costa da
Desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de efluentes
/ Mirele Costa da Silva. — Campina Grande, 2011.
115 f. : il. col.

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

Orientadores: Prof. Dr. Normanda Lino de Freitas, Prof. Dr. Hélio de
Lucena Lira.

1. Membrana Cerâmica. 2. Matérias-primas Naturais. 3. Microfiltração.
I. Título.

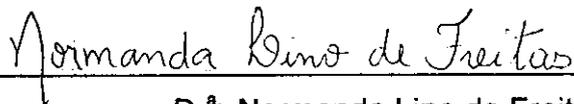
CDU – 666.3 (043)

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES.**

Mirele Costa da Silva

Dissertação aprovada em 30 de agosto de 2011, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Dr.^a Normanda Lino de Freitas

Orientadora

UATEC - UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Co-Orientador

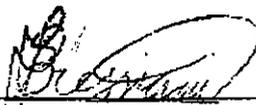
UAEMa - UFCG



Dr. Fernando Almeida Silva

Examinador Externo

UFCG



Dr. José Carlos Bressiani

(Examinador Externo)

IPEN/CNEN-SP

DEDICATÓRIA

Aos meus pais (Joás e Eurice) pelo amor, zelo, carinho, esforço, educação, cuidado, afeto e alegria com mais essa conquista e a minha irmã e melhor amiga (Milena) por se fazer presente em todos os momentos da minha vida.

VITAE DA CANDIDATA

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, o autor da minha vida, minha fortaleza, meu socorro bem presente na hora das angústias, o alvo para eu nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus maiores amores, meus pais (Joás e Eurice), por serem minha base e por tudo que eles representam em minha vida.

À minha irmã (Milena) por seu amor, incentivo, amizade, carinho e ajuda sempre que possível.

Ao meu esposo (João Paulo) pela paciência, compreensão, amor e apoio nos momentos de dificuldades.

À minha tia-mãe (Eliete) por todo amor, afeto e carinho demonstrado.

Aos meus familiares, por serem exemplo de amor e cumplicidade.

Aos meus orientadores, professora Dra. Normanda Lino de Freitas e Professor PhD, Hélio de Lucena Lira, por toda orientação, dedicação, confiança e tempo prestado a mim, pelos seus ensinamentos elevando meus conhecimentos dentro da área de pesquisa, tornando possível essa conquista.

À Professora Dra. Ana Cristina F. de Melo Costa por algumas sugestões e sua disponibilidade sempre que preciso.

Aos amigos Carlos Thiago, pelas orações em vários momentos da minha vida, Rosa do Carmo por toda ajuda e efluente cedido e a Valéria Vital, por está sempre a disposição com palavras positivas.

Ao professor Dr. Fernando Almeida da Silva por sua colaboração na parte experimental e por sua participação como examinador do seminário, apresentando sugestões que enriqueceram a qualidade desse trabalho.

A PPG-CEMat pela oportunidade, especialmente a Márcia, secretária, por toda atenção, disponibilidade e auxílio.

Ao LABDES pela possibilidade de efetuar as análises de fluxos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro possibilitando a realização desta pesquisa.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

RESUMO

A técnica de separação por membranas vem progredindo consideravelmente nos últimos anos e tem competido com as técnicas clássicas de separação. As membranas em geral são usadas nas mais diferentes atividades e o tratamento de efluentes é uma das áreas mais importantes de suas aplicações. Diante disto, este trabalho consiste na obtenção de membranas cerâmicas tubulares pelo processo de extrusão, partindo-se de uma massa composta por caulim e *ball clay* e sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C para serem aplicadas no tratamento de efluente da indústria têxtil. Foi feita a caracterização da massa antes da sinterização por meio das análises de plasticidade, química, térmica, granulométrica e difração de raios X. A análise química mostrou elevado teor de SiO₂ e Al₂O₃, a termogravimetria apresentou perda de massa total de 13,8%, a análise granulométrica ilustrou partículas com diâmetros com 50% dos valores em torno de 3,52 µm, o ensaio de difração de raios X registrou a presença do quartzo, mica e caulinita. Foi feita a caracterização da massa após a sinterização por difração de raios X e os resultados mostraram a presença da mulita a partir da massa sinterizada a 1000°C. Para as membranas foram efetuadas as análises de retração, microscopia eletrônica de varredura, ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, análises de fluxo e turbidez. Os resultados mostraram que as membranas apresentaram retrações variando de 1,23 a 9,18%, morfologia porosa e superfície livre de fissuras, poros com dimensão na faixa de microfiltração e porosidade entre 25,16 e 40,38%. O maior fluxo permeado pela membrana tanto para água dessalinizada quanto para o efluente da indústria têxtil foi alcançado pela membrana sinterizada a 1000°C. As membranas reduziram consideravelmente a turbidez do efluente industrial, atingindo taxa de rejeição de partículas sólidas em torno de 100%.

Palavras-chaves: Membrana cerâmica, matérias-primas naturais, microfiltração.

DEVELOPMENT OF CERAMIC MEMBRANES FOR WASTEWATER TREATMENT

ABSTRACT

Membrane separation process are experience a considerably progress in recent years and has competed with classical separation techniques. The membranes in general are used in the most different activities and effluent treatment is one of the most important area of application. In this way, this work consists in obtaining tubular ceramic membranes by the extrusion process, starting from a mass composed by kaolin and ball clay and sintered at temperatures of 900, 1000 and 1100° C to be applied in the treatment of effluent from textile industry. The characterization of the mass was done before sintering by plasticity analysis, chemical analysis, particle size, thermic and x-ray diffraction. Chemical analysis showed high content of SiO₂ and Al₂O₃. The results from thermogravimetric analysis presented total weight loss of 13.8%, the particle analysis showed particles with diameters with 50% of the particles close to 3.52 µm, the test for x-ray diffraction registered the presence of quartz, kaolinite and mica. The characterization of the mass after the sintering by x-ray diffraction showed the presence of mullite for the mass sintered at 1000°C. For the membranes it was done the shrinkage analysis, scanning electron microscopy, porosimetry by mercury intrusion, turbidity and flow analysis. The results showed that the membranes presented shrinkage from 1.23 to 9.18%, porous morphology and surface free from fissures, pore size in the range of microfiltration and porosity between 25.16 and 40.38%. The largest water permeated flux with desalinated water and effluent from textile industry was achieved by membrane sintered at 1000°C. The membranes reduced considerably the turbidity of the industrial effluent, reaching rate of rejection of solid particles close to 100%.

Keywords: Ceramic membrane, natural raw materials, microfiltration.

PUBLICAÇÕES

- SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; SILVA, F. A.; FREITAS, N. L. Preparation and characterization of tubular ceramic membrane from natural raw materials **18Th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials - Ismanam**. Gijón, Espanha. Julho, 2011.
- SILVA, M. C.; COSTA, A. C. F. M.; SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; SILVA, F. A.; FREITAS, N. L. Effect of temperature in the tubular ceramic membrane sintering obtained with kaolin and Ball Clay. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. **Anais do 21º Congresso Internacional de Engenharia Mecânica**. Natal – RN. Outubro, 2011.
- SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; SILVA, F. A.; FREITAS, N. L. Tubular ceramic membrane from low cost raw materials. **Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology**. Florianópolis - SC. Brasil. Novembro, 2011.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Geral.....	4
2.2. Específicos.....	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1. Tratamento de efluentes.....	5
3.2. Tratamento de efluentes utilizando membranas.....	7
3.3. Vantagens e crescimento no mercado das membranas cerâmicas...	10
3.4. Classificação das membranas.....	11
3.5. Membranas tubulares.....	15
3.6. Processo de sinterização das membranas cerâmicas.....	19
3.7. Aspectos morfológicos das membranas.....	21
3.8. Membranas cerâmicas obtidas com argilas.....	23
3.9. Caulim.....	25
3.10. Ball clay.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Metodologia.....	31
4.2.1. Preparação da massa cerâmica.....	31
4.2.1.1. Caracterização da massa antes da sinterização.....	32
4.1.1.1.1. Análise de plasticidade.....	32
4.2.1.1.2. Análise química por fluorescência de raios X.....	32

4.2.1.1.3. Análise térmica.....	33
4.2.1.1.4. Distribuição granulométrica.....	33
4.2.1.1.5. Difração de raios X.....	33
4.2.1.2. Caracterização da massa após a sinterização.....	34
4.2.1.2.1. Difração de raios X.....	34
4.2.2. Obtenção das membranas cerâmicas.....	34
4.2.2.1. Caracterização das membranas cerâmicas	36
4.2.2.1.1. Análise dimensional.....	36
4.2.2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	37
4.2.2.1.3. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	37
4.2.2.1.4. Medidas de fluxo.....	37
4.2.2.1.5. Permeabilidade.....	41
4.2.3. Análise do efluente da indústria têxtil.....	41
4.2.3.1. Distribuição granulométrica.....	42
4.2.3.2. Turbidez do efluente	42
4.2.4. Aplicação das membranas cerâmicas.....	42
4.2.4.1. Medidas de fluxo utilizando efluente da indústria têxtil.....	42
4.2.4.2. Fluxo relativo das membranas cerâmicas.....	43
4.2.4.3. Variação da turbidez e taxa de rejeição das membranas.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1. Caracterização da massa cerâmica antes da sinterização.....	45
5.1.1. Análise de plasticidade	45
5.1.1. Análise química por fluorescência de raios X.....	46
5.1.2. Análise térmica.....	47
5.1.3. Distribuição granulométrica.....	49
5.1.4. Difração de raios X.....	50
5.2. Caracterização da massa cerâmica após a queima.....	51
5.2.1. Difração de raios X	51
5.3. Caracterização das membranas cerâmicas.....	53
5.3.1. Análise dimensional	53
5.3.2. Alteração nas cores das membranas.....	55
5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	56

5.3.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	62
5.3.5. Medidas de fluxo utilizando água dessalinizada	65
5.3.6. Permeabilidade.....	68
5.4. Caracterização do efluente da indústria têxtil.....	69
5.4.1. Distribuição granulométrica.....	69
5.4.2. Análise físico-química.....	70
5.5. Aplicação das membranas cerâmicas.....	70
5.5.1. Medidas de fluxo utilizando efluente da indústria têxtil.....	70
5.5.2. Fluxo relativo das membranas cerâmicas.....	73
5.5.3. Variação da turbidez.....	74
5.5.4. Taxa de rejeição das membranas cerâmicas.....	76
6. CONCLUSÕES.....	77
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
ANEXOS.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação quanto ao ponto de vista operacional de membranas.....	15
Tabela 3.2 - Características dos módulos de membrana.....	16
Tabela 5.1 - Análise de plasticidade da massa cerâmica antes da sinterização avaliada por meio dos limites de Atterberg....	45
Tabela 5.2 - Composição química da massa cerâmica antes da etapa de sinterização.....	46
Tabela 5.3 - Dados para a curva de queima das membranas cerâmicas.....	48
Tabela 5.4 - Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas cerâmicas sinterizadas a 900,1000 e 1100°C.....	63
Tabela 5.5 - Valores dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas após o sistema atingir o estado estável utilizando água dessalinizada.....	67
Tabela 5.6 - Resultados do fluxo permeado, do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas cerâmicas tubulares.....	67
Tabela 5.7 - Valores comparativos entre os fluxos oriundos da água dessalinizada e do efluente industrial.....	72
Tabela 5.8 - Taxa de rejeição das membranas cerâmicas.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	- Quota de mercado de membrana cerâmica para 2001, 2005 e projetados para 2010.....	11
Figura 3.2	- Classificação quanto à natureza das membranas.....	12
Figura 3.3	- Classificação dos principais tipos de membranas cerâmicas.....	12
Figura 3.4	- Padrões de fluxo geral dos sistemas de separação por membranas.....	14
Figura 3.5	- Caracterização de membranas microporosas pela sua tortuosidade (τ), porosidade (ϵ) e diâmetro médio de poro (d).....	22
Figura 3.6	- Produção em (mil toneladas) de caulim no Brasil e no mundo.....	26
Figura 4.1	- Fluxograma da obtenção e caracterização das membranas cerâmicas.....	36
Figura 4.2	- Esquema da impermeabilização das membranas cerâmicas.....	38
Figura 4.3	- Sistema utilizado para medição do fluxo com escoamento tangencial.....	40
Figura 4.4	- Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo com escoamento tangencial.....	40
Figura 5.1	- Análise termogravimétrica e térmica diferencial da massa antes da sinterização.....	47
Figura 5.2	- Curva de distribuição granulométrica da massa cerâmica antes da sinterização.....	49
Figura 5.3	- Difratoograma de raios X da massa cerâmica antes da etapa de sinterização.....	50
Figura 5.4	- Difratoogramas de raios X da (a) massa antes da sinterização e da massa sinterizada a: (b) 900°C, (c) 1000°C e (d) 1100°C.....	52

Figura 5.5	- Retração linear das membranas cerâmicas após sinterização em três temperaturas distintas.....	54
Figura 5.6	- Imagem das membranas cerâmicas tubulares antes e após sinterização em três temperaturas diferentes.....	55
Figura 5.7	- Micrografia da secção transversal da membrana cerâmica sinterizada a 900°C.....	56
Figura 5.8	- Micrografia da secção longitudinal da membrana cerâmica sinterizada a 900°C.....	57
Figura 5.9	- Micrografia da secção transversal da membrana cerâmica sinterizada a 1000°C.....	58
Figura 5.10	- Micrografia da secção longitudinal da membrana cerâmica sinterizada a 1000°C.....	59
Figura 5.11	- Micrografia da secção transversal da membrana cerâmica sinterizada a 1100°C.....	60
Figura 5.12	- Micrografia da secção longitudinal da membrana cerâmica sinterizada a 1100°C.....	61
Figura 5.13	- Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado nas membranas.....	62
Figura 5.14	- Variação nos valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade em função da temperatura de sinterização das membranas cerâmicas.....	64
Figura 5.15	- Fluxos de água dessalinizada para as membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.....	66
Figura 5.16	- Fluxo de água dessalinizada em função da pressão aplicada para o cálculo da permeabilidade das membranas.....	68
Figura 5.17	- Distribuição granulométrica das partículas em suspensão no efluente da indústria têxtil.....	69
Figura 5.18	- Fluxos do efluente da indústria têxtil permeados pelas membranas cerâmicas.....	71
Figura 5.19	- Fluxo relativo (J/J_0) permeado pelas membranas cerâmicas.....	73

Figura 5.20	- Turbidez do efluente da indústria têxtil antes e após permeação pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.....	74
Figura 5.21	- Imagem do efluente da indústria têxtil antes e após a permeação pelas membranas.....	75

SÍMBOLOS E ABREVIações

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AV	-	Área superficial de membrana por volume de módulo
BET	-	Braunauer, Emmet e Teller
Cnpq	-	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	-	Carbono Orgânico Total
COD	-	Carbono Orgânico Dissolvido
DBO	-	Demanda biológica de Oxigênio
DNPM	-	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	-	Difração de raios X
DQO	-	Demanda Química de Oxigênio
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
LABDES	-	Laboratório de Referência em Dessalinização
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	-	Microfiltração
NOM	-	Matéria Orgânica Natural
OI	-	Osmose Inversa
PSM	-	Processo de Separação com Membranas
Sabesp	-	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
UF	-	Ultrafiltração
UAEMa	-	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	-	Universidade Federal de Campina Grande
USP	-	Universidade de São Paulo
UTN	-	Unidade de Turbidez Nefelométrica

1. INTRODUÇÃO

O problema da poluição ambiental tem caráter mundial, originou-se na revolução industrial, intensificou-se com a explosão populacional humana e perpassa pelo modelo sócio-econômico cultural atual. Em muitas regiões brasileiras que abrigam pólos industriais e densa população, carrega também uma degradação efetiva causada pelos esgotos domésticos e industriais. Medidas preventivas e corretivas devem ser implantadas concomitantemente aos crescimentos regionais, conduzindo a níveis aceitáveis para a manutenção da qualidade de vida. A poluição química do ar, solo e água tem se tornado uma fonte de preocupação (RIBEIRO et al., 2010).

Desde o século XIX o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado várias técnicas e atividades industriais visando produzir mais em quantidade e, se possível em qualidade. Dessa produção em massa, resultam quase sempre, em efluentes, ou seja, descartes líquidos que, muitas vezes, são lançados nos corpos receptores sem tratamento prévio, impactando o ecossistema em um dos seus constituintes mais valiosos: a água. Isto acarreta prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis. A Organização das Nações Unidas já prevê que, nesse século, a água será o bem mais precioso do mundo (DUTRA et al., 2002).

Dessa forma, reciclagem de águas residuais está emergindo como parte integrante da gestão do uso de água, promovendo desta forma a preservação da alta qualidade do abastecimento de água potável, assim como reduzindo potencialmente poluentes lançados no meio ambiente e reduzindo custos (JEFFERSON et al., 2000).

A água é um insumo essencial utilizado em indústrias, atividades domésticas e agrícolas. Entretanto, apesar da água ser abundante na superfície terrestre, o uso indiscriminado deste bem pode acarretar na sua escassez. Devido a esta preocupação crescente sobre a economia da água e também das restrições da legislação, o reuso de águas servidas tem entrado em pauta no contexto mundial. Uma das alternativas para alcançar este objetivo é integrar atividades de modo que a água de rejeito de um processo,

que necessita de uma água com maior qualidade, seja usada em outro processo, que possa ser utilizada com menor qualidade. Esta alternativa mostra-se mais ecologicamente correta, entretanto continua incorporando impurezas aos corpos receptores de água. Uma alternativa interessante é o uso da tecnologia de separação por membranas, que possibilita a reutilização da água em um ciclo fechado, isto é, após o uso da água, em uma atividade qualquer, que resulta na incorporação de impurezas, torná-la com qualidade inicial, para o seu reuso (SILVA et al., 2005).

O tratamento convencional da água bruta para o abastecimento urbano de água potável pode incluir a adição de produtos químicos, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, geralmente com cloro. A razão para uma maior utilização de sistemas de filtração por membranas, como a microfiltração e ultrafiltração, neste campo (tratamento de água potável), deve-se principalmente, por exemplo, a capacidade da membrana para remover microrganismos patogênicos (BOTTINO et al., 2001).

Os processos de separação por membranas são considerados uma tecnologia limpa que está sendo cada vez mais utilizada na indústria substituindo os processos convencionais de separação, tais como destilação, centrifugação e extração, em virtude de apresentar vantagens como: alcançar a separação sem mudança de fase e, por consequência, redução do consumo energético; apresentar pequena taxa de acúmulo de sólidos no equipamento, resultando em um maior tempo de operação contínua, quando comparado com as resinas de troca iônica; necessita de pouca adição de produtos químicos (SILVA et al., 2005), apresenta flexibilidade operacional pelo fato do sistema ser mais compacto e possibilita a obtenção de produtos finais de melhor qualidade (SILVA, 2002).

A membrana pode ser constituída por materiais orgânicos ou inorgânicos. A aplicação de uma força motriz (pressão, concentração, potencial elétrico, etc.) pressiona a passagem de alguns elementos da solução através da membrana. A membrana pode controlar a taxa relativa de transporte de várias espécies, e como toda separação, proporciona um produto com baixas concentrações de um determinado componente e outro produto com

altas concentrações de outros componentes. Dentre os materiais usados para fabricação de membranas inorgânicas, os cerâmicos se destacam, pois permitem que as membranas de tais materiais obtenham altas velocidades tangenciais, resultando em um regime de escoamento turbulento que previne a formação de incrustações e garante um alto fluxo permeado (DELCOLLE, 2010).

As membranas podem ser fabricadas em diferentes formas geométricas (planas ou cilíndricas), dentre as cilíndricas estão as membranas tubulares que se destacam por apresentar boa resistência ao entupimento, são tipicamente utilizadas quando o fluxo de alimentação contém grandes quantidades de sólidos em suspensão ou componentes fibrosos (GEA FILTRATION, 2010) como também por oferecer uma boa resistência à pressão e adaptabilidade a processos com fluxo contínuo tangencial (BENITO et al., 2004).

A busca de novos métodos para o tratamento de efluentes que sejam eficazes, rápidos e de baixo custo, e principalmente a evolução científica e tecnológica que as membranas cerâmicas vêm apresentando nos últimos anos, justifica o desenvolvimento desta pesquisa. Adicionalmente, a abundância das jazidas tanto de caulim quanto de *ball clay* provenientes da região Nordeste do Brasil, a sua facilidade de obtenção, o simples beneficiamento e o baixo custo dessas matérias-primas, motivaram a obtenção de membranas partindo-se de uma composição com esses materiais.

Baseado nessas vantagens e à preocupação de como os efluentes estão sendo lançados no meio ambiente, em sua maioria sem tratamento prévio adequado, o que contribui para uma maior poluição e danos ao ecossistema, eleva-se a importância do objetivo dessa pesquisa, obter membranas cerâmicas utilizando matérias-primas naturais, em busca de resultados favoráveis no tratamento de efluentes com custos mínimos operacionais e de materiais contribuindo assim na busca de amenizar a poluição ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Preparar e caracterizar membranas cerâmicas tubulares de caulim e *ball clay* para aplicação em tratamento de efluentes.

2.2. Objetivos específicos

➤ Formular uma composição para obtenção de membranas cerâmicas utilizando matérias-primas do Nordeste brasileiro e caracterizá-la por meio de análise de plasticidade, análise química, análise térmica, distribuição granulométrica e difração de raios X e caracterizá-la após a etapa de sinterização por meio de difração de raios X;

➤ Sinterizar as membranas cerâmicas em temperaturas diferentes com o intuito de avaliar a influência das mesmas no tamanho, na forma e na distribuição dos poros das membranas;

➤ Caracterizar as membranas cerâmicas após a sinterização por meio de microscopia eletrônica de varredura, porosimetria por intrusão de mercúrio, ensaios de fluxo e permeabilidade;

➤ Aplicar as membranas cerâmicas obtidas no tratamento de um efluente;

➤ Fazer estudo comparativo entre os fluxos permeados da água dessalinizada e do efluente com vistas a verificar a variação da turbidez do efluente e a taxa de rejeição das membranas cerâmicas produzidas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Tratamento de efluentes

Todo líquido utilizado e descartado de qualquer atividade humana é considerado efluente. Esse possui elevada quantidade de carga orgânica, presença de substâncias tóxicas, elementos químicos, presença de metais pesados e elevada carga de nutrientes. O tratamento de efluentes evita a disseminação de doenças já que elimina patógenos, protege a saúde pública e evita a degradação ambiental, uma vez que melhora as características estéticas e a qualidade da água (MATSUMOTO, 2010).

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com estes ingredientes os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas por meio de alterações na qualidade do solo, ar e água. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A economia de água em processos produtivos vem ganhando atenção especial devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem, por meio de princípios como consumidor, pagador e poluidor (KUNZ et al., 2002).

Está em vigor, desde o dia 17 de março de 2005, a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que, ao revogar a Portaria 020/86, reclassificou os corpos d'água e definiu novos padrões de lançamento de efluentes. A Resolução aperta o cerco contra atividades industriais potencialmente poluidoras e prevê, com base na Lei de Crimes Ambientais (nº 9605), pena de prisão para os administradores de empresas e responsáveis técnicos que não observarem os padrões das cargas poluidoras.

Os objetivos principais para tratamento de efluentes são: a remoção de matéria orgânica e inorgânica, remoção de sólidos em suspensão, remoção de organismos patogênicos e de nutrientes (MACEDO, 2010).

Com a elevação do número dos problemas causados no meio ambiente envolvendo efluentes, vem crescendo também o número de pesquisas e projetos na busca de solucionar ou amenizar essa questão.

Jefferson et al. (2000) discutiram os méritos relativos da reciclagem de águas residuais domésticas, as diferentes opções de tratamento, a reutilização das mesmas e ainda descreveram a situação atual quanto a essas questões no Reino Unido.

Almeida et al. (2004) prepararam seu trabalho com objetivo de divulgar as principais tendências de aplicação de diferentes processos de ozonização (O_3 ; O_3/UV ; O_3/H_2O_2 ; O_3/TiO_2 ; O_3/Mn^{+2}) além de processos combinados (ozônio–biológico) no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais que estejam associados a problemas de contaminação ambiental devido à carga orgânica, cor ou à presença de compostos recalcitrantes e persistentes, além da toxicidade. Os pesquisadores fizeram cinco aplicações importantes: em tratamento de efluentes de papel e celulose, na indústria têxtil e efluentes contaminados com compostos farmacêuticos e pesticidas.

Os efluentes causados por tingimentos são um dos maiores contribuintes do impacto destrutivo ao meio ambiente. Nesses casos a adsorção pode ser um tratamento muito eficaz para a descoloração de efluentes têxteis de tingimento, mas as técnicas atuais empregam adsorção química que não são particularmente respeitadoras do ambiente, tais como o uso de sulfato de alumínio. O problema nesta técnica é a geração de um grande volume de lodo nas estações com tratamento biológico (BRIÃO et al., 2000).

O tratamento de águas residuais também pode ser organizado ou categorizado pela natureza da operação de processo de tratamento a ser utilizado, por exemplo, químico, físico ou biológico. Quanto aos processos físicos tem-se: a sedimentação (esclarecimento), triagem, arejamento, filtração, flotação, degasificação ou igualação. Nos processos químicos: a cloração, ozonização, neutralização, coagulação, adsorção ou troca iônica. E no que se referem aos processos biológicos podem ser citados: tratamento aeróbico, tratamento de lodo ativado por métodos de gotejamento e oxidação (LESSON,

2010). Segundo citação de Kunz et al. (2002) a combinação destes métodos para tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objetivos que se quer atingir. Esses processos são de custos elevados e consistem de várias etapas.

Estudos em escala piloto utilizando membranas cerâmicas para tratamento de águas concluíram que as condições de operação são viáveis e que os custos de capital e operacional poderão diminuir à medida que esta tecnologia seja amplamente utilizada (BENKO, 2009).

3.2. Tratamento de efluentes utilizando membranas

O processo de separação com membranas é hoje uma tecnologia dominante na dessalinização da água para a solução do problema da falta de água potável em várias partes do mundo. Segundo a Organização Mundial de Saúde, mais de 12.000 plantas de dessalinização estão em operação em todo o mundo em 2005, produzindo cerca de 40 milhões de m³ de água por dia. Esses números estão crescendo rapidamente e junto a eles cresce a necessidade de abastecimento de água potável bem como a necessidade de tecnologias para melhorar e diminuir os custos unitários (DIAWARA, 2008).

Com os avanços técnicos correspondentes e a redução de custos, sistemas de membrana são capazes de descontaminar águas salinas em uma única etapa de processo e com custos competitivos. É usada na recuperação de águas residuais, na redução de sólidos suspensos, dissolvidos e em outros componentes tais como nitratos, cloretos, compostos orgânicos sintéticos e prevenção de doenças causadas por microorganismos (TECH, 2010).

O Centro Internacional de Referência em Reuso de Água, vinculado à Escola Politécnica (Poli) da Universidade de São Paulo (USP), possuem um objetivo prático e imediato: desenvolver projetos para instituições que desejam economizar água (e dinheiro) tratando e reutilizando o que consomem. Um de seus projetos é o sistema experimental que o centro desenvolve juntamente com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp),

que utiliza membranas de microfiltração e ultrafiltração para tratar a água da represa Guarapiranga, na capital paulista (BLANCATO, 2010).

Blöche et al. (2003) trataram as águas residuais provenientes de uma indústria eletrônica. Todos os metais tóxicos presentes no efluente como o cobre, níquel e zinco, foram reduzidos através de um novo processo híbrido de flotação e separação por membranas; o que tornou possível combinar as vantagens da separação por flotação e por membrana.

Ahmad et al. (2003) utilizou a tecnologia de membrana para eliminar problemas ambientais na Malásia, maior produtor e exportador de óleo de palma. Cerca de 50% da água resultante dessa produção gera um líquido espesso e marrom, que contém grandes quantidades de sólidos, óleos e gorduras, DQO e DBO, materiais que geram grandes problemas ao ambiente se não tratado adequadamente. O efluente após tratamento com membranas apresentou água de alta qualidade, com redução na turbidez, no DQO e DBO de até 100%.

O uso de membranas cerâmicas de microfiltração para o tratamento da água bruta extraída de um lago localizado perto de Génova foi avaliado por Bottino et al. (2001). Os autores analisaram o comportamento do fluxo de permeado em função de variáveis operacionais como temperatura e pressão transmembrana, avaliaram a retenção de partículas, de microorganismos e algas. Os resultados mostraram a eliminação de sólidos, microorganismos e algas e retenção de até 64% de carbono orgânico total (COT) e de clorifórmio.

Brião e Tavares (2007) testaram duas membranas de ultrafiltração com diferentes tamanhos de poros para a recuperação de nutrientes do efluente de laticínios, procurando avaliar o comportamento do fluxo e a remoção de parâmetros de controle de poluição. Os resultados demonstraram uma remoção de DQO próxima de 75%, separando, no entanto, proteínas em torno de 97% e gorduras na faixa de 91 a 93%.

Shimizu et al. (1996) a fim de realizar tratamento de esgoto, construíram modelos de filtração para a concepção do sistema de membranas. Os autores aplicaram o processo em que fluxo cruzado com membrana de microfiltração pode fornecer um sistema de separação contínua sólido-líquido,

por equipamentos simples, tais como uma bomba de sucção de baixa taxa ou ainda na presença de ar. Neste sistema, o tamanho do módulo de separação pode ser reduzido pelo uso de membranas de fibra oca de alta densidade.

Souto et al. (2005a) desenvolveram membranas cerâmicas de TiO_2 para tratamento de efluentes de petróleo. Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que a variação do tempo de colagem (30 e 60 segundos) na deposição da camada de TiO_2 , não apresentou variação no tamanho dos grãos e dos poros da camada de TiO_2 depositada. Isto ocorreu devido ao fato da camada depositada não ter sido homoganeamente distribuída sobre os suportes. Os resultados obtidos foram satisfatórios, podendo ser otimizados com o melhoramento das condições de obtenção das membranas.

Corneal et al. (2010) revestiram membranas cerâmicas tubulares com nanopartículas de óxido de manganês. As membranas revestidas foram usadas para tratar água contendo matéria orgânica natural (NOM) em um sistema de filtragem de membrana de ozonização de água híbrida. Os autores conseguiram reduzir o (COT) nas amostras de água em 56%.

Muitas centrais energéticas tratam o efluente líquido de baixo nível de radiação pela evaporação direta do rejeito líquido, pela filtragem, troca iônica convencional ou pela utilização de uma combinação destes. A limitação destes processos gera quantidades significativas de rejeito radioativo e o efluente líquido tratado não é puro o bastante para ser descarregado ou reciclado ambientalmente. A tecnologia de membranas foi introduzida gradualmente em centrais energéticas nucleares para o tratamento do rejeito radioativo (PABBY (2008) citado por LUCAS (2009)).

Novas membranas, mais resistentes a produtos químicos já estão disponíveis, fazendo esta tecnologia viável para o processamento de rejeito radioativo. O desempenho destes sistemas é comparável aos processamentos convencionais. Métodos utilizando membranas podem ser complementares ou substituir técnicas tradicionais (LUCAS, 2009).

3.3. Vantagens e crescimento no mercado das membranas cerâmicas

A técnica de separação por membranas apresenta diversas vantagens como operar sem aditivos (agentes químicos usados em processos de destilação e precipitação); separar seletivamente os materiais e não necessitar de mudança de estado do solvente (no caso da destilação para separação da fase aquosa, diminuindo o custo energético do processo); o custo operacional se resume à energia elétrica para o funcionamento da bomba hidráulica; não há necessidade de equipamentos como trocadores de calor, o que evita problemas como poluição térmica e sobrecarga do sistema de efluentes. Por estes motivos, os processos de separação por membranas tornam-se interessantes para vários ramos da indústria, como: petroquímica, química e de alimentos, especialmente no que diz respeito ao tratamento de efluente (DELCOLLE, 2010).

As vantagens das membranas cerâmicas em comparação com as poliméricas são: resistência a temperaturas acima de 280°C (especialmente para modelos desenvolvidos em sistemas que operam acima de 700°C), boa resistência à corrosão, a solventes orgânicos e a extensa faixa de pH, manutenção fácil, são apropriadas para limpeza e esterilização, apresentam longa vida operacional, são quimicamente inertes, podem ser aplicadas nas mais variadas áreas industriais. Entretanto é necessário que sejam manuseadas com cuidado devido a suscetíveis propagações de trincas (DELCOLLE, 2010).

As propriedades das membranas cerâmicas abrangem a durabilidade a altas temperaturas, além disso, são resistentes ao ataque biológico e à esterilização a vapor, por isso sua contaminação por bactérias é pouco provável. Tal aspecto é altamente atrativo para a indústria alimentícia e farmacêutica segundo Chi-Sheng Wu e Lee (1999), citados por (ALICIEO et al., 2008).

Diante da Figura 3.1 observa-se a evolução do mercado de membrana cerâmica de 2001 a 2010. Percebe-se que em quase 10 anos a evolução para as membranas cerâmicas chegam quase a duplicar em porcentagem. Esses

dados comprovam o crescimento e desenvolvimento que as membranas cerâmicas vêm apresentando nos últimos anos.

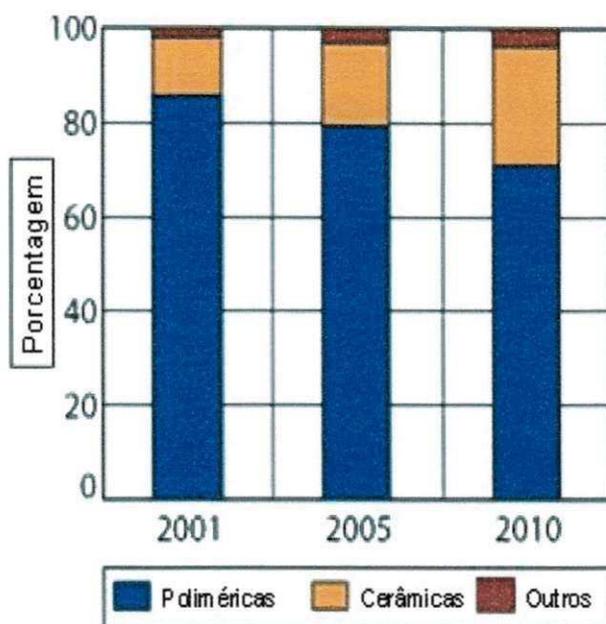


Figura 3.1. Quota de mercado de membrana cerâmica para 2001, 2005 e projetados para 2010. (Fonte: BENKO, 2009).

3.4. Classificações das membranas

Membranas podem ser definidas como uma barreira que separa duas fases e que restringe total, ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (DIEL, 2010).

As membranas podem ser classificadas em diferentes pontos de vista. Como observado na Figura 3.2, a primeira classificação é de acordo com a natureza, ou seja, membranas biológicas ou sintéticas. Esta é a distinção mais clara possível. As membranas sintéticas podem ser subdivididas em membranas orgânicas (polímeros ou líquido) e inorgânicas (metal, cerâmica, grafite e vidro).



Figura 3.2. Classificação quanto à natureza das membranas.

Outra classificação é quanto à estrutura da membrana. No caso de membranas sólidas sintéticas, os dois tipos de estruturas são: isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas) (MEMBRANE CLASSIFICATION, 2010). Essa classificação está ilustrada na Figura 3.3.

A Figura 3.3 ilustra a classificação das membranas quanto a sua estrutura.

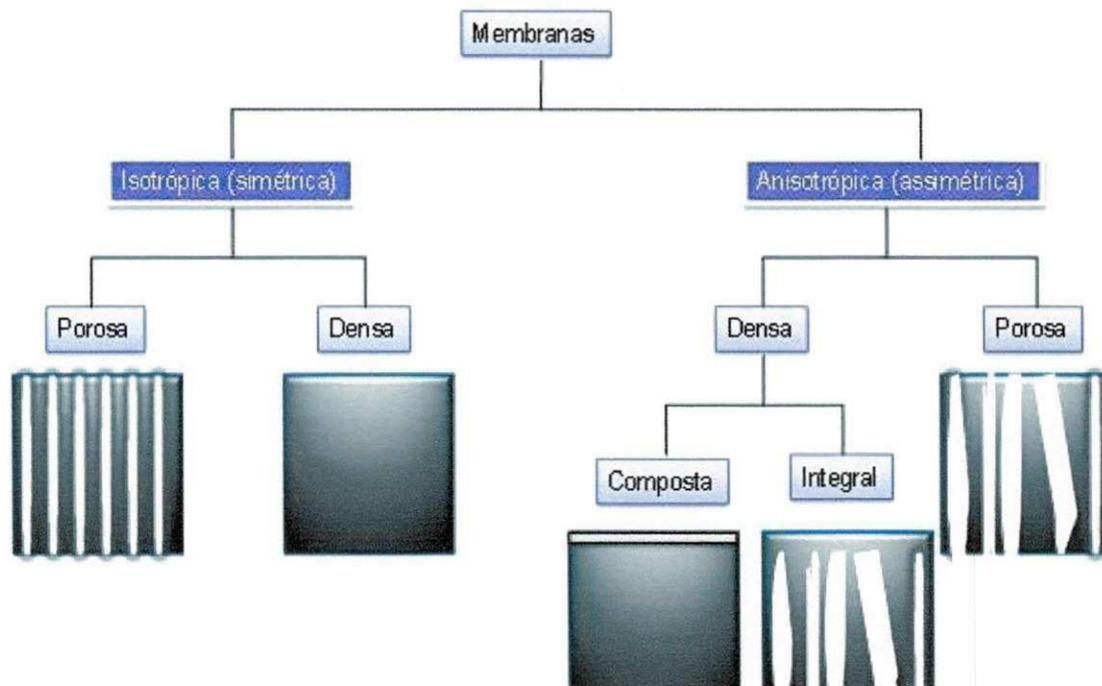


Figura 3.3. Classificação dos principais tipos de membranas.

As membranas classificadas em isotrópicas possuem a mesma morfologia em toda a sua espessura (FERNANDES, 2010) e podem ser porosas ou densas. A resistência à transferência de massa nestas membranas é determinada por sua espessura total (HABERT et al., 2006).

As características da superfície é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa, (HABERT et al., 2006). As membranas classificadas como densas não possuem poros e a permeação dos componentes ocorre através de espaços intermoleculares na matriz do material que constitui a membrana.

Segundo Fernandes (2010) as membranas anisotrópicas, possuem uma pele, região muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$) e mais fechada (possuindo poros ou não), suportada em uma camada porosa (substrato). Cada uma de suas camadas com diferentes estruturas e permeabilidade, e são divididas em porosas e densas integrais ou compostas, (MEMBRANE CLASSIFICATION, 2010). Quando o suporte e a camada possuem o mesmo tipo de material, a membrana é dita integral, caso contrário será composta (FERNANDES, 2010).

As membranas microporosas podem ser feitas de diversos materiais, como metais, cerâmicas, grafite e de vários tipos de polímeros. As do tipo simétricas são produzidas em larga escala de material cerâmico, grafite, vidro e metais em pó.

Já no que se refere ao transporte através da membrana, essas podem ser classificadas em ativa ou passiva. O transporte passivo pode ser conduzido por diferente força motriz (por exemplo, pressão, concentração ou potencial elétrico).

A Figura 3.4 ilustra a pressão que é necessária na tecnologia de separação de membrana para osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração.

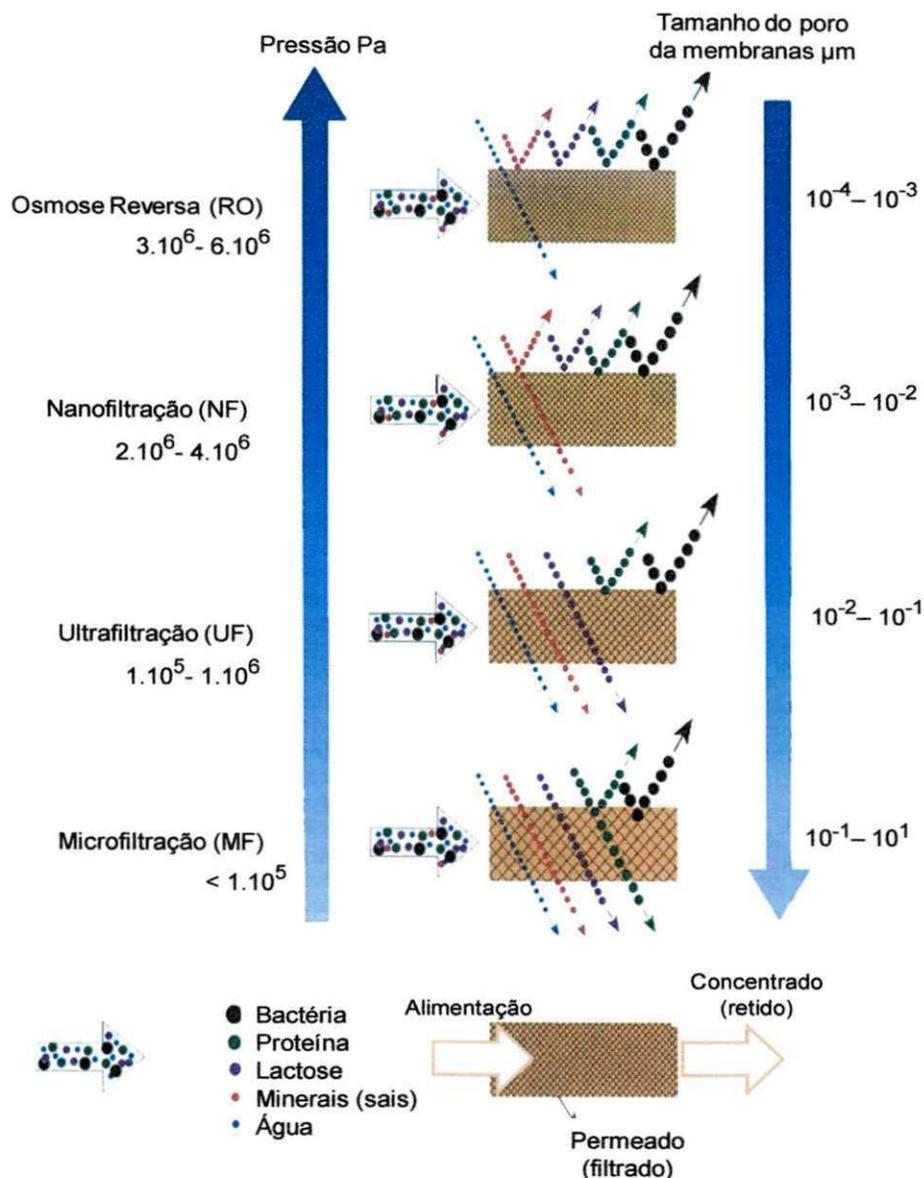


Figura 3.4. Padrões de fluxo geral dos sistemas de separação por membranas.
(Fonte: Adaptado de Dairy Processing Handbook).

A Tabela 3.1 apresenta as classificações de operações das membranas bem como a força motriz utilizada por cada uma delas, o mecanismo de separação, a sua estrutura e as fases em que se encontram a alimentação e o permeado.

Tabela 3.1. Classificação quanto ao ponto de vista operacional de membranas.

Operação da membrana	Força motriz	Mecanismos de separação	Estrutura da membrana	Fases	
				(4)	(5)
Microfiltração	Pressão	Peneiramento	Macroporosa ⁽¹⁾	L ⁽⁶⁾	L
Ultrafiltração	Pressão	Peneiramento	Mesoporosa ⁽²⁾	L	L
Nanofiltração	Pressão	Peneiramento + (solução/difusão + exclusão)	Microporosa ⁽³⁾	L	L
Osmose Inversa	Pressão	Solução/difusão + exclusão	Não porosa	L	L
Pervaporação	Pressão parcial	solução/difusão + exclusão)	Não porosa	L	G ⁽⁷⁾
Diálise	Concentração	Difusão	Difusão	L	L
Eletrodiálise	Potencial elétrico	Troca iônica	Troca iônica	L	L

(Fonte: Adaptado de MANCUSO e SANTOS 2003). (1) Diâmetros superiores a 50 nm; (2) diâmetros entre 2 e 50 nm; (3) diâmetros inferiores a 2 nm; (4) fase 1 refere-se à alimentação; (5) fase 2 refere-se ao permeado; (6) líquido; (7) gás.

A técnica mais comercializada é a que utiliza o gradiente de pressão como força motriz. Dentro desta classificação estão a osmose inversa, a microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. (SERGINA, 2005 citado por PEISINO, 2009).

3.5. Membranas tubulares

As membranas podem ser fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Membranas cilíndricas são ainda divididas em tubular, capilar e de fibra oca. Para permeação de gás e vapores, as membranas mais utilizadas são de fibra oca, cuja principal vantagem é a maior razão entre área de permeação e volume ocupado, permitindo a construção de módulos com alta densidade de empacotamento. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (BRAGA, 2008,

SERGINA, 2005 citados por PEISINO, 2009). Os tipos de membranas comumente utilizadas no tratamento de água e efluentes são do tipo tubular ou plana (PROCESSOS QUÍMICOS, 2010).

Uma comparação simples entre as características quanto aos tipos de módulos das membranas é feita na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Características dos módulos de membrana.

Parâmetro	Tipo de configuração			
	Tubular	Planar	Espiral	Fibras ocas
A / V (m^2/m^3)	Baixo	→		Muito elevado
Investimento	Elevado	←		Baixo
“Fouling”	Baixo	→		Muito alto
Limpeza	Fácil	→		Muito difícil
Caudal	Muito elevado	←		Muito baixo
Custos de operação	Altos	←		Baixos

(Fonte: Processos químicos).

As membranas planares formam uma configuração do tipo “*plate and frame*”, isto é, são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. Apresentam uma densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume de módulo, *AV*) baixa que pode variar entre 100 a 400 m^2/m^3 . A configuração tubular é constituída por tubos de material polimérico ou cerâmico, cujo diâmetro normalmente é superior a 10 mm, inseridos dentro de módulos de geometria cilíndrica. A relação *AV* do módulo também é considerada baixa, sendo sempre menor que 300 m^2/m^3 . As fibras ocas são usadas na forma de cartuchos contendo centenas de fibras de pequeno diâmetro (interno) que variam entre 100 a 500 μm . A grande vantagem desta configuração é a elevada densidade de empacotamento, *AV*, que pode atingir valores da ordem dos 30000 m^2/m^3 . São bastante utilizados em microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF). A configuração em espiral é uma das mais comuns nas indústrias que operam com processos de separação por

membranas, principalmente microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa. É constituída por membranas planares, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados em redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado. A relação A/V varia entre 300 a 1000 m²/m³.

As membranas tubulares, em função do diâmetro, são classificadas em: fibra oca ($\Phi < 0,5$ mm); capilar ($0,5 < \Phi < 5$ mm) e tubular ($\Phi > 5$ mm). A partir de materiais poliméricos é possível obter membranas em várias configurações; para o caso das membranas cerâmicas o mais comum é a produção de membranas tubulares, (MEMBRANE CLASSIFICATION, 2010). Segundo Rocha et al. (2000), a partir de 1974, as características de membranas tubulares vêm sendo mais exploradas, pois elas apresentam vantagens sobre as membranas planas para certas aplicações analíticas.

Na primeira geração de membranas cerâmicas tubulares os principais problemas eram a alta energia necessária pela bomba, e a baixa relação superfície/volume. Estes problemas foram parcialmente corrigidos pela segunda geração que apareceu nos últimos anos, com uma estrutura monolítica e com maior relação superfície/volume, mantendo-se as propriedades intrínsecas destas membranas (GUIZARD E RIOS citado por BENITO et al., 2004).

O processo de filtração tangencial com membranas tubulares tem sido largamente adotado por diferentes indústrias, principalmente nas indústrias de alimentos, as quais utilizam a filtração tangencial para a clarificação de vinhos, sucos de frutas e vinagre, remoção de levedura de cerveja, separação de bactérias e gorduras do leite, entre outros (SILVA et al., 2007).

A obtenção de membranas cerâmicas tubulares vem ampliando sua diversidade dentro das pesquisas científicas para os mais diversos fins, a seguir serão reportados alguns trabalhos relacionados a diversos sistemas na utilização de membranas cerâmicas tubulares.

Terpstra et al. (1988) prepararam sistema de membranas cerâmicas tubulares que consiste de um substrato feito por meio de extrusão e uma camada de microfiltração. O sistema de três camadas pode ser utilizado para separação de gases.

Howell et al. (1993) conseguiram uma melhora no desempenho de filtração de células de levedura usando uma técnica de fluxo oscilatório de agitação para um sistema com membranas tubulares e outro sistema com chapas. Os efeitos de diferentes parâmetros operacionais, tais como frequência amplitude e razão de taxa líquida de fluxo direto com a taxa de fluxo oscilatório também foram investigados.

Balachandran et al. (1995) citado por Jim et al. (2000), estudaram a conversão do metano em gás de síntese em um reator com membrana cerâmica tubular densa. Eles relataram uma conversão de metano superiores a 98% com seletividade de 90% de CO.

Ahn et al. (1998) investigaram a possibilidade de aplicação de membranas cerâmicas tubulares de ultrafiltração e microfiltração no tratamento águas residuais. Seus resultados apresentaram um permeado de alta qualidade satisfazendo as diretrizes estabelecidas pelo Ministério do Meio Ambiente da Coréia para aplicações secundárias como descarga para vasos sanitários.

Akin et al. (2001) comprovaram que a geometria tubular de membranas fornece resultados mais favoráveis, quando comparadas com as de geometria de discos, em termos de rendimento e seletividade do C₂.

O trabalho apresentado por Fortulan et al. (2003) conceitua a fabricação de tubos cerâmicos por prensagem isostática com respectiva avaliação de desempenho no processo de filtração tangencial para aplicação em processo de microfiltração de água residuária aplicada na retenção do grupo coliforme (*Escherichia coli*). Os resultados apresentaram-se satisfatórios com tubos com porosidade aberta em torno de 38% e tamanho médio dos poros em torno de 0,45 µm, onde foram retidas 100% das bactérias (coliformes fecais).

Silva e Lira (2006) confeccionaram membranas tubulares de cordierita para mostrar a influência das temperaturas de sinterização nas características das membranas e concluíram que os tamanhos dos poros variaram entre 1,4 e 4,1 µm e porosidade entre 28,7 e 24,3%, para diferentes temperaturas de sinterização caracterizando-as como membranas para microfiltração.

Aliceo et al. (2008) avaliaram o fluxo permeado e a qualidade do produto obtido na clarificação de cerveja por microfiltração tangencial, para uma membrana cerâmica tubular com tamanho nominal de poro de 0,2 mm. Os resultados mostraram redução de cor de 28,75% e de turbidez de 95,65%. O estudo de *fouling* demonstrou que o mecanismo para pressão de 1 e 3 bar foi o de bloqueio completo de poros e um para pressão de 2 e 4 bar o de formação de torta.

3.6. Processo de sinterização das membranas cerâmicas

A conformação e o processamento de materiais são de grande importância o processo de sinterização, chamado informalmente de queima do material. É por meio desse processo que são produzidos grande parte dos materiais cerâmicos (GOLVÊA E CAVA, 2010). A sinterização se realiza quando as partículas micrométricas ou submicrométricas do pó estão em estreito contato entre si, e a temperatura supera aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material de que são feitas as partículas (CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2010).

Os fenômenos de sinterização em materiais policristalinos são consideravelmente mais complexos do que em materiais amorfos por causa da disponibilidade de vários caminhos de transporte da matéria e a presença de contornos de grão (CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2010).

O processo de sinterização é não-linear e a fase final caracteriza-se pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados no contorno do grão. É então mais fácil visualizar a estrutura não mais como partículas isoladas em contato, mas como grãos contendo poros isolados nos seus contornos (CIÊNCIA DOS MATERIAIS).

As mudanças nas propriedades de um material com a sinterização se resumem em três etapas de sinterização: inicial, intermediária e final. Na temperatura adequada para que o fenômeno ocorra, um sistema de partículas em contato começa a formar "pescoços" entre si. É a fase inicial da sinterização. Na fase intermediária, a área de contato entre as partículas

aumenta e os poros começam a ser suavizados. Não existem poros fechados nesta etapa. A fase final da sinterização começa quando a densidade real do material é 92% de sua densidade teórica. Neste estágio, os poros são fechados (não se comunicam entre si) e estão localizados no contorno de grão. A densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados (CIÊNCIA DOS MATERIAIS).

Na sinterização por fase sólida, durante o processo de aquecimento nenhuma das fases do material sob sinterização está presente na forma líquida. O mecanismo de sinterização é a difusão atômica em estado sólido. Deste modo, regiões das partículas que possuem altas áreas superficiais específicas (energia por unidade de massa) devem ter suas formas suavizadas, ou seja, seus perfis tornam-se mais arredondados. Na área de contato entre as duas partículas forma-se o pescoço devido à ação da temperatura, por meio do processo de difusão onde átomos de ambas as partículas migram delas para a região de contato formando o pescoço e assim, o processo de sinterização (THUMMLER, 1994).

A formação de uma fase líquida que consiga molhar todas as partículas sólidas é à base da técnica conhecida como sinterização com fase líquida. A presença de uma segunda fase pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar muito mais material em muito menos tempo, se comparado com os processos difusionais que são em escala atômica. A presença de uma fase líquida é capaz de dissolver algumas partículas sólidas, produz um caminho de transporte que utiliza o sistema de poros abertos e os contornos de grãos. Se a viscosidade da fase líquida é adequada e o líquido molha a fase sólida, ele penetrará nos contatos entre as partículas e produzirá o rearranjo das partículas, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando. Quando o corpo esfria, esta fase líquida solidifica-se como fase vítrea que une o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada. A densificação é muito mais rápida na sinterização com fase líquida do que na sinterização por fase sólida (CIÊNCIA DOS MATERIAIS).

A fase líquida pode dissolver a fase sólida. Este processo é dependente do tamanho das partículas. As partículas menores tendem a

dissolver mais que as partículas maiores. Existe ainda um tamanho de partícula crítico além do qual, ao invés de serem dissolvidas as partículas recebem materiais e crescem, ou seja, material é reprecipitado sobre elas. Isto faz com que as partículas menores tendam a diminuir de tamanho e serem consumidas pelas partículas maiores que, devido a este fenômeno, tendem a aumentar de tamanho (GERMAN, 1996).

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

3.7. Aspectos morfológicos das membranas

Uma membrana porosa esta caracterizada se forem conhecidos os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros. Os poros, via de regra, são irregulares. No entanto, algumas hipóteses são efetuadas de maneira que se possam utilizar modelos conhecidos. Além da forma dos poros, a porosidade superficial é outro parâmetro importante. Dela depende o valor do fluxo permeado, para uma dada aplicação (HABERT, 2006).

A porosidade (ϵ) é a fração de volume total da membrana. A porosidade média obtida deve ser tratada com cautela porque pode variar de um lugar para outro da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios (HABERT, 2006). A abertura (por exemplo, a fração de volume) e a natureza dos poros afetam a permeabilidade das membranas porosas. Membranas com maior porosidade possuem estrutura porosa mais aberta, levando geralmente a uma maior taxa de permeação para poros com mesmo tamanho. A tortuosidade da membrana (τ) reflete o tamanho médio do poro, comparado com a espessura da membrana (BAKER, 2004).

A Figura 3.5 ilustra o aspecto da seção transversal e da superfície das membranas, apresentando aspectos referentes à tortuosidade e porosidade.

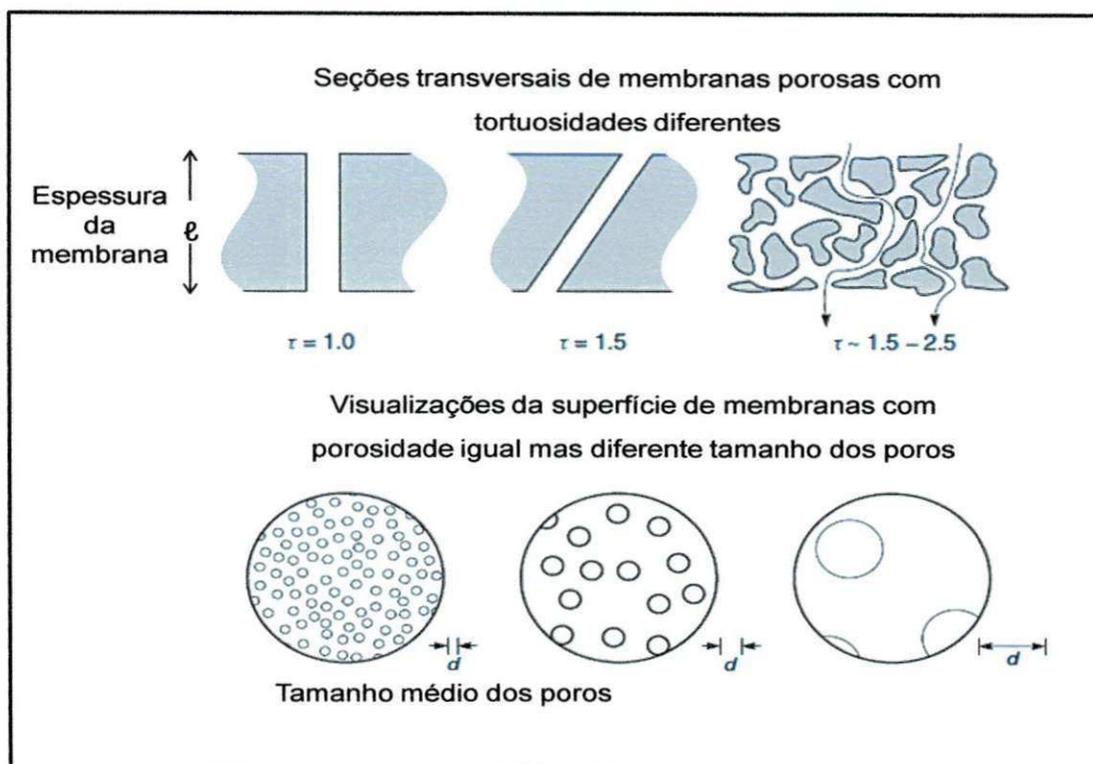


Figura 3.5. Caracterização de membranas microporosas pela sua tortuosidade (τ), porosidade (ϵ) e diâmetro médio de poro (d). (Fonte: Adaptado de BAKER, 2004).

Simplex poros cilíndricos perpendiculares à superfície da membrana têm uma tortuosidade no valor de 1,0; ou seja, o comprimento médio dos poros é a espessura da membrana. Normalmente poros seguem caminho mais sinuoso por meio da membrana, nesse caso a tortuosidade típica está na faixa de 1,5-2,5. A propriedade mais importante caracterizando uma membrana microporosa é o diâmetro dos poros (d). Apesar das membranas microporosas serem geralmente caracterizadas por um valor único do diâmetro dos poros, a maioria das membranas de fato contém uma série de tamanho de poros. O diâmetro dos poros na microfiltração é normalmente definido em termos das maiores partículas capazes de penetrar a membrana (BAKER, 2004).

3.8. Membranas cerâmicas obtidas com argilas

De acordo com Jana et al. (2010), as primeiras pesquisas sobre a preparação de membranas cerâmicas utilizou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como um precursor, em seguida $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zircônia titânia e sílica. Recentemente, alguns pesquisadores começaram a trabalhar com matérias-primas de menor custo, como pó de apatita, cinzas, caulim, etc., para reduzir o custo da membrana.

Devido às características estruturais, reológicas e térmicas dos minerais de argila, as membranas desse material estão ganhando muita atenção. Atualmente a investigação sobre a preparação de membranas cerâmicas foi concentrada em argilas pilarizadas (MISHRA e PARIDA, 1997). A preparação de membranas cerâmicas de argilas puras começou muito recentemente com, por exemplo, o uso de argila marroquina que foi utilizada para preparar diversos tipos de membranas cerâmicas porosas depositadas em suporte tubular (SAFFAJ et al., 2006).

Apesar de todas as vantagens que os processos envolvendo membranas cerâmicas apresentam, a busca de confeccionar esses materiais com o mínimo custo possível ainda vem sendo pesquisado. As matérias-primas naturais são os materiais que vem se destacando e despertando o interesse dos cientistas dessa área. Esses materiais além de abundantes na natureza necessitam de menores temperaturas durante o processamento, quando comparados, por exemplo, com óxidos metálicos. Segundo Khemakhem et al. (2009), os estudos de membranas preparadas totalmente a partir de argila estão apenas começando.

Dentre as matérias-primas de custos mais baixos para obtenção de membranas cerâmicas, o caulim e a *ball clay* vem se destacando por proporcionar a fabricação de membranas com resultados satisfatórios para uma variedade de aplicações em diversos setores industriais.

Meesaoudi et al. (1995) concentrou-se na fabricação de suportes tubulares e de uma membrana de microfiltração utilizando como matéria-prima uma argila marroquina. Esta membrana tem a vantagem de ter a mesma composição de seu suporte.

Em um trabalho muito recente, membranas cerâmicas de microfiltração com poros de cerca de 10 μm foram preparadas a partir de argila da Tunísia e aplicadas para o tratamento de efluentes (KHEMAKHEM et al., 2009).

Membrana de caulim formado em um suporte poroso para investigar a microfiltração de uma suspensão de sólidos no fluido de polímero foi preparada por Wang et al. (1998). Os autores verificaram que uma suspensão de acetato de sódio homogênea em polímero pode ser completamente removida pela membrana com caulim para produzir um produto polimérico muito claro.

Mohammadi e Pak (2002) utilizaram caulim proveniente de Marand para sintetizar membranas tubulares com os suportes de caulim e camadas de zeólita para aplicações em separação de etanol/água. Um ano após Mohammadi e Pak (2003) estudaram o efeito da temperatura de calcinação do caulim sobre o fluxo e a separação dos módulos preparados como suporte das membranas.

Oswal et al. (2002) realizou um estudo utilizando um equipamento experimental de laboratório com uma tela de configuração tubular de membrana de microfiltração no tratamento de efluente. Dentre os materiais avaliados, estava o caulim que foi estudado para obter uma membrana dinâmica adequada. O caulim foi usado por ser eficaz e relativamente fácil de limpar. A turbidez do permeado indicou a formação de uma membrana dinâmica adequada quando utilizada maior concentração de caulim.

Membranas de zeólita foram depositadas em um suporte tubular obtido por extrusão utilizando uma massa com a mistura de argila e caulim sobre 67-75 e 33-25% de água destilada, para investigar a desidratação da água/1-1-dimetildihidrazina. Esse trabalho foi feito por Kazemimoghadam et al. (2004), os autores verificaram que estas membranas demonstraram seletividade muito alta de água para todas as misturas de dimetildihidrazina.

Devido à abundância natural (preço baixo) e as propriedades benéficas que o caulim apresenta, Bouzera et al. (2005) sintetizaram *in situ* suportes porosos, tubulares e planos, de cerâmica a base de caulim, doloma e misturas de caulim. Os autores verificaram que a adição de caulim à doloma tem um

efeito positivo sobre a porosidade do suporte em comparação com aqueles preparados a partir somente de caulim.

Saffaj et al. (2006) prepararam diferentes tipos de membranas cerâmicas porosas e depositaram em um suporte tubular preparado a partir de uma argila marroquina. Este tubo poroso de cerâmica foi utilizado como apoio para preparar membranas de microfiltração e ultrafiltração, que foram testados para a filtração de eletrólitos e soluções corantes.

Khemakhem et al. (2007) prepararam membranas cerâmicas com multicamadas, sendo que, a camada superior preparada com argila natural, ilita. A deposição dessa camada de ultrafiltração ocorreu pelo método de colagem sobre a camada de microfiltração usando suspensão coloidal aquosa. A análise por MEV mostrou camadas finas e livres de defeitos. A membrana foi usada para ultrafiltração.

O trabalho reportado por Nandi et al. (2008) relata a fabricação de membranas mesoporosas estáveis de baixo custo com a implantação de formulações a base em caulim e outros materiais apropriados de baixo custo como o quartzo, carbonato de sódio, carbonato de cálcio, ácido bórico e metassilicato de sódio.

Fakhfakh et al. (2010) dedicaram seu trabalho ao estudo de membranas cerâmicas preparadas a partir de óxidos de minerais para serem utilizadas sobre suportes tubulares de argila.

Jana et al. (2010) prepararam membranas cerâmicas de microfiltração usando argila. A primeira com argila pura e a segunda de argila com pequenas quantidades de carbonato de sódio, ácido bórico e metassilicato de sódio, ambas sinterizadas em diferentes temperaturas. As membranas mostraram potencial para uso no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

3.9. Caulim

A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana há séculos atrás. Somente a partir da década de 1920 é que se teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo

precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios, fertilizantes e tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais (CAULIM, 2001). De acordo com suas características pode ser utilizado ainda como pigmento, matéria-prima para porcelana, azulejo, esmalte, matriz para catalisadores (craqueamento de petróleo e dispositivo para exaustão de gases em automóveis), isolante elétrico, agente fortalecedor de borrachas e concretos e cobertura digestiva de remédios (fármacos). O uso desse insumo mineral nos diferentes ramos industriais está relacionado às suas propriedades ópticas, mineralógicas e químicas (SILVA, 2007).

Os principais depósitos brasileiros estão nos estados do Amapá, Pará, Amazonas, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Norte. Os estados do Pará, Amapá e Amazonas detêm cerca de 97% das reservas nacionais. Quanto às reservas mundiais, os EUA ocupam o primeiro lugar com 58% e o Brasil situa-se em segundo lugar com 28%. Cerca de 62% do caulim produzido no mundo provém dos Estados Unidos, Coréia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido (SILVA, 2007).

A Figura 3.6 apresenta uma comparação entre dados no que se refere à produção do caulim no mundo e no Brasil de 2001 a 2010.



Figura 3.6. Produção em (mil toneladas) de caulim no Brasil e no mundo.
(Fonte: USGS e IBRAM).

No Brasil, as maiores empresas produtoras são: Imerys Rio Capim Caulim SA (39%), Caulim da Amazônia SA (CADAM/ Vale) (31%), Pará Pigmentos SA (PPSA/Imerys) (24%) e outras (6%) (IBM, 2010).

O Brasil exportou, em 2010, 2,3 milhões de toneladas, gerando divisas de US\$ 280 milhões, o que representa um aumento de 11% em relação ao ano anterior, quando foram apurados US\$ 253 milhões (IBM, 2010).

As atividades mineradoras de caulim têm uma grande importância sócio-econômica no Brasil, o qual detém a segunda maior reserva mundial, com uma extração de 6,7 milhões de toneladas, de acordo com o último levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sua elevada produtividade gera uma quantidade expressiva de rejeitos, os quais são dispostos de diversas formas no meio ambiente. Assim, a empregabilidade desse rejeito é essencial (OLIVEIRA e CARDOSO, 2010).

Dessa forma o setor tecnológico tem atuado na busca de aproveitar esses rejeitos para as mais diversas direções. Toya et al. (2006) prepararam vidro-cerâmico a partir de misturas de resíduos gerados a partir da refinação de caulim e de sílica apresentando desempenho melhor do que o vidro-cerâmico comercial. Toya et al. (2004) utilizaram resíduo de caulim com a mesma finalidade, entretanto os autores o misturaram com a dolomita. Nobre e Accha (2010) caracterizaram o rejeito de caulim proveniente de uma empresa de mineração na Paraíba visando sua incorporação na composição de massas para a cerâmica branca. Sousa et al. (2007) fizeram a caracterização tecnológica do resíduo de caulim gerado pelas mineradoras da região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, os autores concluíram que é possível aplicações desses materiais nos diversos setores produtivos e conseqüentemente abrir novas oportunidades e dar maior sustentabilidade para as empresas. Já Castro (2008) estudou a potencialidade do uso dos resíduos de beneficiamento do caulim para a produção de uma mistura alternativa com solo-cimento para construções civis.

A maior parte do caulim produzido no Brasil vem do Norte do país, principalmente do estado do Amazonas. Apesar de ser fonte de renda para muitos paraibanos, a produção no Estado corresponde a menos de 1% da

produção nacional. Todo o caulim beneficiado na Paraíba é destinado a pólos industriais de outros estados, principalmente, São Paulo. Estimativas revelam que o preço relativo a uma carreada de caulim em estado bruto, cujo peso é de 10 toneladas, equivale a R\$ 80,00. Depois de beneficiado nas empresas, sai a um valor estimado em entre R\$ 6 e R\$ 7 mil reais (INFORMATIVIDADE, 2009).

Na região Nordeste, as principais indústrias mineradoras de caulim estão instaladas na região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, localizada nos municípios do Equador (RN) e Junco do Seridó (PB) (SOUSA et al., 2007). Nos Estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte existem grandes beneficiadoras nacionais de caulins primários para uso em uma vasta gama de produtos, destacando-se a indústria cerâmica e de papel. O Estado da Paraíba aparece na 15ª posição em relação às reservas de caulim, sendo o Junco do Seridó e Salgadinho os principais municípios produtores (CASTRO, 2008).

É de conhecimento geral que os caulins da Paraíba apresentem juntamente com seu argilomineral constituinte, alguns minerais acessórios, tais como o quartzo, a mica e os minerais de ferro. Porém, o tipo de mineral acessório e a proporção do mesmo, variam de um local para outro entre as diferentes jazidas (MELCHIADES et al., 2002 citado por CASTRO, 2008). Wilson et al. (1998) citado por Silva et al. (2009) relata que quando comparados com os caulins do Sudeste, os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina; a caulinita é o principal constituinte com seus cristais euédricos de perfil hexagonal, do tipo bem cristalizado e ausência de haloisita tubular.

3.10. *Ball Clay*

Ball clay é uma importante matéria-prima industrial para uma variedade de usos comerciais. Devido à sua resistência mecânica à seco, plasticidade, propriedades de fundição, é um componente vital em aplicações de cerâmica que inclui sanitários, louça, cerâmica artística, e aplicativos não-cerâmicos, que incluem os embaladores e extensores em polímeros, adesivos, plásticos, selantes, fertilizantes e inseticidas (FERRARIO et al., 2004).

Em 2007 foram consumidas por volta de 20 milhões de toneladas de argilas plásticas, distribuídas entre placas cerâmicas (17 milhões t), sanitários (1,1 milhão t), porcelanas e louças de mesa (1,2 milhão t) e isoladores elétricos (0,3 milhão t). A produção é liderada pela Europa (11 milhões t), seguida da Ásia e Oceania (6 milhões de t), América do Sul (1,5 milhão t) e América do Norte (EUA, 1,1 milhão t). Quanto aos principais países produtores destacam-se a China (4 milhões t), Ucrânia (3,5 milhões t), Alemanha (3 milhões t), EUA (1,1 milhão t) e Inglaterra (1 milhão t) (CETEM, 2008).

Entre as principais ocorrências de argilas plásticas do Brasil se encontra as do Estado da Paraíba na região de Alhandra, apresentando usos em sanitários, isoladores e revestimento cerâmico, depositadas em planícies aluvionar; reservas de 500 mil t a 5 milhões t e produção de 50 mil t a 100 mil t (CETEM, 2008).

Buscando descobrir novos jazimentos de argilas plásticas para cerâmica branca no Nordeste do Brasil, em 1974 foram conduzidos estudos de argilas das várzeas do Rio Capibaribe, Pernambuco, sendo identificadas argilas plásticas para uso tanto em cerâmica branca como cerâmica vermelha. Seguindo essa diretriz, em 1982 estudos mencionaram os depósitos de argila plástica para cerâmica branca da faixa costeira do Nordeste do país, se estendendo do Estado de Alagoas ao Sul do Estado da Paraíba, bem como, os jazimentos de Oeiras no Piauí, havendo grande destaque às argilas do Município de Alhandra na Paraíba, cujas matérias-primas eram utilizadas por indústrias de Recife (PE), Natal (RN) e Campina Grande (PB) e cujos jazimentos eram pouco conhecidos (MENEZES et al., 2003).

Os depósitos de argilas plásticas para cerâmica branca não são comuns. Assim, os materiais estritamente classificados como *ball clays* se encontram apenas no Reino Unido, Estados Unidos e República Checa. Por outro lado, Alemanha, França, Brasil e alguns outros países possuem argilas plásticas de queima branca com propriedades semelhantes (MENEZES et al., 2003).

A pesquisa elaborada por Menezes et al. (2003) realizada no Nordeste brasileiro mostrou que as propriedades das argilas nacionais da Paraíba não

diferem muito, em qualidade, das importadas. A caracterização mostrou que a cerâmica nacional, extraída em Alhandra, está dentro dos parâmetros de qualidade citados pela bibliografia internacional.

Menezes et al. (2002) caracterizaram “*ball clay*” proveniente do município de Alhandra - PB, fornecida pela Indústria Armil Minérios afim de avaliar a sua utilização junto a rejeitos da serragem de granito.

Senna e Filho (2005) caracterizaram a argila *ball clay* de São Simão, no Estado de São Paulo. Os autores avaliaram o potencial da espectroscopia de reflectância como um método expedito, incluindo definição dos tipos, composição, pureza e cristalinidade, e avaliaram a possibilidade de mapeamento dessa argila.

O trabalho reportado por Galos (2011) apresenta características mineralógicas das argilas *ball clay* utilizadas atualmente ou ainda, possíveis aplicações na indústria de revestimentos cerâmicos e suas propriedades tecnológicas no que diz respeito à sua aptidão para a produção de grés porcelânicos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

A composição utilizada na massa para a obtenção das membranas cerâmicas tubulares foi composta pelas seguintes matérias-primas: uma argila *ball clay* proveniente de Alhandra no Estado da Paraíba e caulim proveniente do Junco do Seridó, também do Estado da Paraíba.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Preparação da massa cerâmica

Inicialmente para que fosse obtida a massa necessária para obtenção das membranas cerâmicas, as matérias-primas foram devidamente secas, peneiradas em peneira com malha nº 200 (abertura 0,074 mm), segundo classificação da ABNT e em seguida foram pesadas na proporção de 44% de *ball clay* e 56% de caulim, para um peso total de 3,0 kg. A escolha dessa composição foi baseada em trabalhos anteriormente realizados pelo mesmo grupo de pesquisa em que se enquadra esse trabalho. Silva (2009) utilizou 44% de *ball clay*, 21% de caulim e 35% da *ball clay* calcinada a 1300°C e uma segunda composição com 44% de *ball clay*, 21% de caulim e 35% de óxido de alumínio. Silva e Lira (2006) usou 45% *ball clay*, 35% de caulim, 3% de talco e 17% de chamota (obtida após calcinação da *ball clay*) e Tavares (2011) com 45% *ball clay*, 35% de resíduo de caulim, 17% de talco e 3% de bentonita.

As matérias-primas foram levadas a um misturador fabricado pela empresa METVISA – Metalúrgica, modelo BAM.12, instalado no Laboratório de Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMA/UFCG), onde permaneceram por 6 horas para obtenção de uma mistura homogênea. Logo após, no mesmo misturador, foram adicionados 600 mL de água e 20 mL de

aditivo líquido para obtenção de uma massa com plasticidade e umidade adequada ao processo de conformação por extrusão.

4.2.1.1. Caracterização da massa antes da sinterização

Amostras da massa cerâmica foram levadas para estufa a 100°C durante 24 horas para serem submetidas às seguintes caracterizações: análise de plasticidade, análise química por fluorescência de raios X, análise térmica, distribuição granulométrica e difração de raios X.

4.2.1.1.1. Análise de plasticidade

Para avaliar as características de plasticidade da massa cerâmica: limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade, foi seguido o método de ensaio segundo as normas estabelecidas pela ABNT, NBR 6459 (1984) e NBR 7180 (1984), pelos modelos de Atterberg (métodos de Casagrande). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

4.2.1.1.2. Análise química por fluorescência de raios X

A análise química por fluorescência de raios X é uma técnica rápida, não-destrutiva, versátil e multielementar de extrema importância para identificar a concentração dos elementos químicos presentes na composição da massa cerâmica.

A massa cerâmica foi submetida à análise química por fluorescência de raios X no EDX 700 da Shimadzu localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

4.2.1.1.3. Análise térmica

A análise térmica foi indispensável na caracterização da massa já que, por meio dela identifica-se em quais temperaturas ocorrem perdas de massa da amostra; isso possibilita definir as temperaturas de sinterização nas quais as membranas podem ser submetidas, assegurando que não haverá possíveis defeitos durante a queima.

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

4.2.1.1.4. Distribuição granulométrica

Para efetuar essa análise foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro), marca Cilas, modelo 1064 LD, com faixa analítica de 0,04 a 500 µm e emissores de laser secundários para uma melhor precisão na faixa do sub-mícron. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LAC/UAEMa/UFCG).

4.2.1.1.5. Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos.

O equipamento utilizado para essa análise foi o difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre e varredura de 2 a 80°, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

4.2.1.2. Caracterização da massa após a sinterização

A massa cerâmica após ser submetida às sinterizações nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C foi novamente caracterizada por meio de difração de raios X.

4.2.1.2.1. Difração de raios X

Os parâmetros utilizados para caracterização da massa cerâmica após a etapa de sinterização foram os mesmos utilizados para caracterização da massa cerâmica antes da etapa de sinterização apresentados no item (4.2.1.1.5).

4.2.2. Obtenção das membranas cerâmicas

Para a obtenção das membranas cerâmicas tubulares, foi feita a conformação das mesmas por meio do processo de extrusão em uma extrusora a vácuo, modelo 051, fabricada pela empresa Verdés. A matriz do ferramental utilizado no processo tem o formato anelar, possibilitando dessa forma que as membranas extrudadas adquirissem formato tubular. A conformação foi feita no Laboratório de Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

Em seguida as peças extrudadas foram submetidas à secagem. Essa etapa foi dividida em duas partes. A primeira com uma secagem realizada em temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, durante sete dias, para que as

peças não sofressem uma secagem brusca e dessa forma evitasse o fissuramento ou empenos. E a segunda secagem foi feita em uma estufa à 100°C durante 24 horas.

Após a secagem, as peças cerâmicas foram serradas em comprimentos de 103 mm. Antes da etapa de queima (próximo passo), foram efetuadas as medidas das dimensões (comprimento, diâmetro interno e externo) das membranas. Esse procedimento foi feito com o auxílio de um paquímetro digital.

Em seguida as peças cerâmicas foram sinterizadas em três temperaturas diferentes, 900, 1000 e 1100°C. A escolha dessas temperaturas foi feita baseada na curva termogravimétrica e térmica diferencial da massa cerâmica antes da sinterização e em trabalhos reportados anteriormente onde a composição da massa foi similar a utilizada nessa pesquisa, Silva e Lira (2006), (Silva 2009) e Tavares (2011). A queima foi realizada em forno elétrico, modelo LF0914, da empresa Fornos Jung Ltda, com programador N1100 no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LabsMaC/UAEMa/UFCG).

Após a queima, foram feitas novas medidas das dimensões (comprimento, diâmetros interno e externo) das membranas cerâmicas com um paquímetro digital para realização dos cálculos do percentual de retração linear das membranas.

As membranas cerâmicas sinterizadas à 900, 1000 e 1100°C foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio, medidas de fluxo com água dessalinizada, avaliação da permeabilidade e foram aplicadas em um efluente da indústria têxtil.

Todo o processo de produção das membranas cerâmicas está descrito no fluxograma da Figura 4.1.



Figura 4.1. Fluxograma da obtenção e caracterização das membranas cerâmicas.

4.2.2.1. Caracterização das membranas cerâmicas

4.2.2.1.1. Análise dimensional

Essa análise avalia o quanto à membrana cerâmica retraiu após a sinterização. Com as medidas realizadas nas membranas antes da sinterização (após a secagem em estufa) e após a sinterização, a fórmula para o cálculo da retração do comprimento e dos diâmetros foi a seguinte:

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

Onde:

R – retração da membrana (%);

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

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

4.2.2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

A análise microestrutural das membranas cerâmicas, bem como a distribuição e tamanho de poros foi realizada por meio das micrografias.

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

4.2.2.1.3. Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria é uma técnica que permite a análise de uma ampla faixa de poros (0,003 a 360 μm). Entre os dados resultantes da porosimetria, os principais são: porosidade e distribuição do tamanho de poros.

O ensaio de porosimetria de mercúrio foi realizado no porosímetro de mercúrio modelo Autopore IV, da marca Micromeritics localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

4.2.2.1.4. Medidas de fluxo

Para realização desse ensaio foi utilizado água dessalinizada e fluxo com escoamento tangencial em temperatura ambiente, 25°C. O sistema em

escala de bancada foi montado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

As membranas utilizadas para esse ensaio foram cortadas em comprimentos de 80 mm, tamanho apropriado para o reator utilizado e impermeabilizadas com 15 mm nas duas extremidades com uma resina epóxi para garantir a vedação dentro do reator evitando passagem da água pela secção transversal da membrana. Dessa forma, as membranas ficaram com 50 mm de comprimento útil. Esse esquema é apresentado na Figura 4.2.

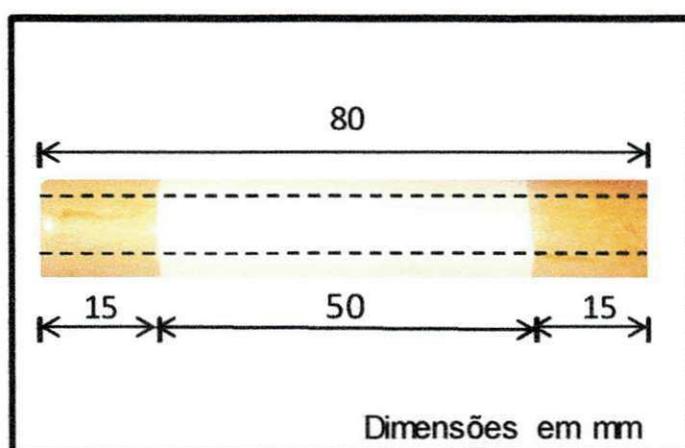


Figura 4.2 Esquema da impermeabilização das membranas cerâmicas.

Para cada temperatura de sinterização foi feito o ensaio em três membranas distintas e foram utilizadas as pressões de 2, 3 e 4 bar.

A metodologia para funcionamento do sistema e coleta da água permeada pela membrana foi a seguinte: encheu-se o reservatório com água dessalinizada, colocou-se a membrana dentro do reator para em seguida ser acionada a bomba centrífuga. Por meio do controle da abertura da válvula de esfera instalada no sistema, foi ajustada a pressão.

A partir da primeira gota permeada dentro do Becker, foi acionado o cronômetro. A cada 5 min era feita a leitura na balança do conjunto (massa da água permeada + massa do Becker). O valor do peso do conjunto Becker/água

permeada foi anotado numa planilha, assim como, o tempo da coleta. Após a leitura, a água permeada foi devolvida ao reservatório do sistema e o Becker devidamente seco com o auxílio de uma flanela. A leitura e a limpeza do Bécker ocorriam em menos de 1 min, dessa forma aos 6 min do cronômetro, o Becker era recolocado na posição inicial para nova coleta do permeado. Novamente passados 5 min, ou seja, no cronômetro marcando 11 min, era feita novamente a leitura do conjunto (massa da água permeada + massa do Becker) e todo o procedimento citado anteriormente. Este processo de coleta de água permeada foi mantido obedecendo aos mesmos intervalos de tempo, ou seja, entre 17 e 22 min, 24 e 29 min, 31 e 36 min, e assim sucessivamente, até que o peso das coletas do conjunto Becker/água permeada se mantivessem praticamente constante, demonstrando que, a partir deste momento, o fluxo permaneceu praticamente estabilizado.

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

1. Reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;
2. Bomba centrífuga, marca Industrial systems, CAT NO H884;
3. Reator de aço inoxidável, com vedações de anéis "o'ring", para colocação da membrana cerâmica em seu interior;
4. Manômetros da marca LUBFER, com escalas de 0 a 10 bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema;
5. Becker de 50 mL para coletar o líquido permeado pela membrana cerâmica;
6. Balança digital, marca Gehaka, modelo BG.1000, com precisão de 0,01g, para pesar o conjunto (massa do líquido permeado pela membrana + massa do becker);
7. Cronômetro digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas.

A Figura 4.3 apresenta o sistema de fluxo com escoamento tangencial utilizado para medir a quantidade de água permeada pela membrana cerâmica.

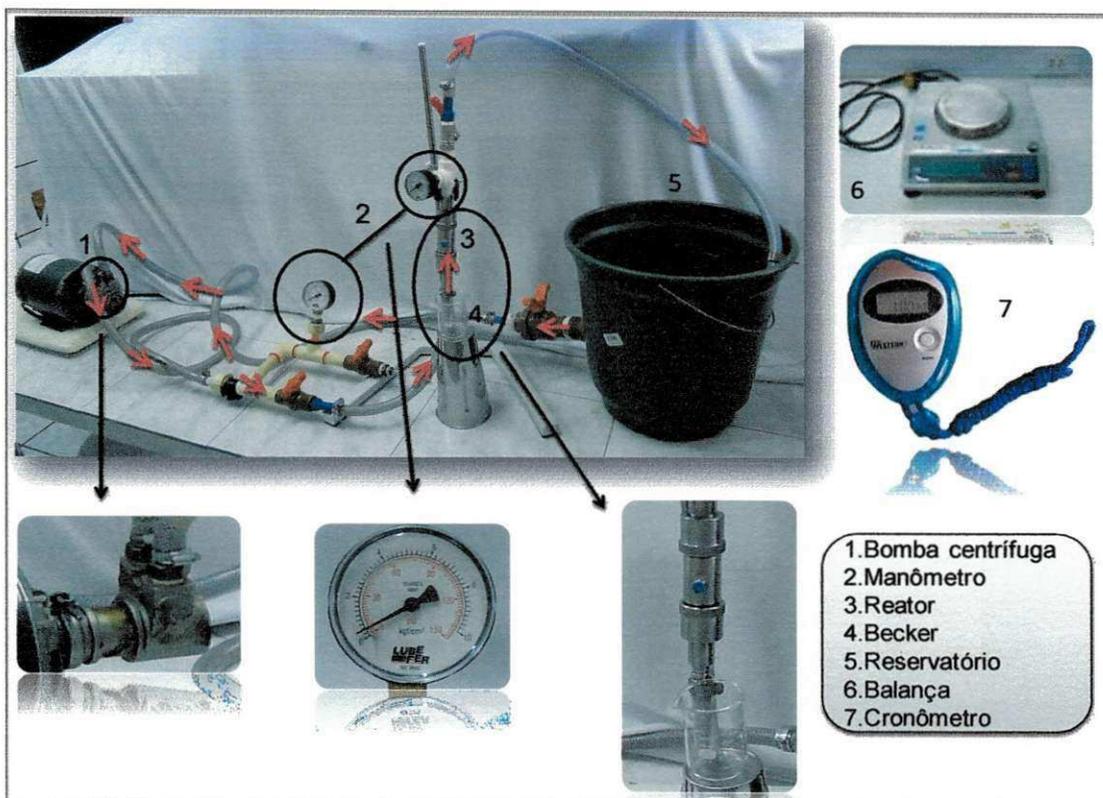


Figura 4.3. Sistema utilizado para medição do fluxo com escoamento tangencial.

A Figura 4.4 ilustra o esquema representativo do sistema utilizado para as análises de fluxo.

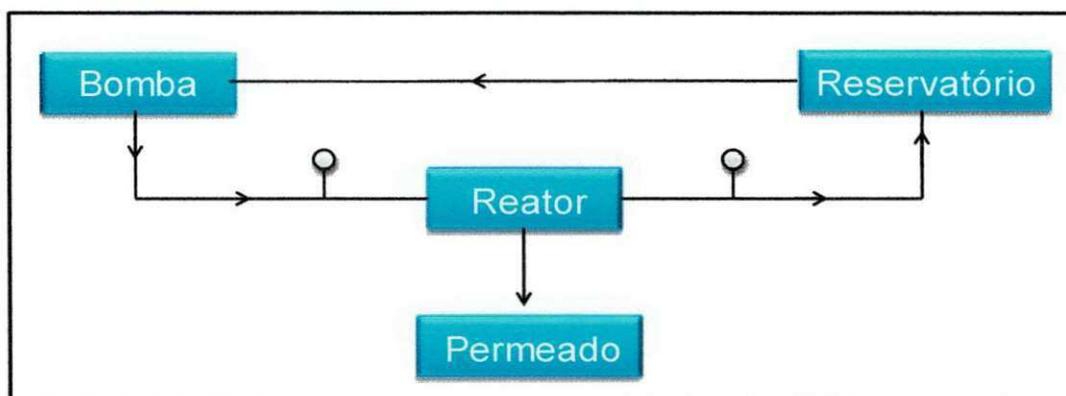


Figura 4.4 Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo com escoamento tangencial.

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

$$J_0 = \left(\frac{m_{\text{água}}}{A \times t_c} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

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

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

A – área útil da membrana (em m^2).

4.2.2.1.5. Permeabilidade

Para avaliar a permeabilidade das membranas foi plotado o gráfico dos fluxos permeados pelas membranas em função de diferentes pressões, 2, 3 e 4 bar. Partindo-se da linearidade do gráfico e utilizando-se a equação (3) pode-se encontrar a constante de permeabilidade.

$$J = P \cdot \Delta p \quad (3)$$

Onde:

J - fluxo;

P – coeficiente de permeabilidade;

Δp – diferença de pressão.

4.2.3. Análise do efluente da indústria têxtil

Para avaliar a eficiência das membranas obtidas nesta pesquisa foi realizada a aplicação das mesmas em amostras de um efluente oriundo da etapa de tingimento de uma indústria têxtil localizada no pólo industrial de Fortaleza – CE.

Para obtenção do efluente foi feita a dispersão de 2,5 g do pigmento *indigo blue* em 1,0 L de água. O pH inicial medido em um pHmetro digital

PG2000 da GEHAKA era inicialmente de 7. Foi realizada a mistura da solução com hidróxido de sódio para reduzir a alcalinidade da solução atingindo assim um pH maior que 12, valor necessário para que se tivesse a dissolução do pigmento na água uma vez que ele (*indigo blue*) é insolúvel em água pura. A solução foi colocada em um misturador com 3 g de hidrosulfito de sódio, (para que o hidróxido de sódio reagisse), durante 90 minutos e após permaneceu em repouso durante 24h. Amostras do efluente foram levadas para caracterização por distribuição granulométrica e avaliação da turbidez.

4.2.3.1. Distribuição granulométrica

A análise granulométrica das partículas em suspensão no efluente da indústria têxtil foi feita em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, descrito no item (4.2.1.1.4.).

4.2.3.2. Turbidez do efluente

Para avaliar a turbidez do efluente foi utilizado o turbidímetro portátil, marca Hach, modelo 2100P localizado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

4.2.4. Aplicação das membranas cerâmicas

4.2.4.1. Medidas de fluxo utilizando efluente da indústria têxtil

A metodologia para análise do fluxo foi a mesma utilizada para o fluxo com escoamento tangencial para a água dessalinizada conforme descrito no item (4.2.2.1.4.), sendo a água dessalinizada substituída pelo efluente industrial.

4.2.4.2. Fluxo relativo das membranas cerâmicas

A avaliação do fluxo relativo das membranas é realizada a partir da relação entre o fluxo permeado pelas membranas com o efluente da indústria têxtil e com a água dessalinizada, conforme equação abaixo:

$$j_R = \frac{J}{J_0} \quad (4)$$

Onde:

J_R – fluxo relativo;

J – fluxo utilizando o efluente da indústria têxtil pelas membranas (kg/h.m^2);

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

4.2.4.3. Variação da turbidez e Taxa de rejeição das membranas

A variação da turbidez do permeado foi determinada em função da retenção das partículas sólidas em suspensão presentes no efluente da indústria têxtil. A concentração de partículas é relacionada com a turbidez da água por serem grandezas lineares, ou seja, o aumento da concentração de partículas em suspensão na água eleva a turbidez na mesma proporção.

Para medir a turbidez foi utilizado um turbidímetro portátil, marca Hach, modelo 2100P e para o cálculo da concentração das partículas sólidas foi utilizado um espectrofotômetro da BIOSPECTRO SP220 com comprimento de onda de $612 \mu\text{m}$, o qual foi necessário fazer uma curva de calibração (Figura 1 em anexo), ambos instalados no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

A taxa de rejeição das membranas cerâmicas foi calculada por meio da seguinte fórmula:

$$T = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (5)$$

Onde:

T – taxa de rejeição da membrana (%);

C – concentração das partículas sólidas em suspensão no efluente industrial após permeação pelas membranas;

C₀ – concentração das partículas sólidas em suspensão da água bruta do efluente industrial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da massa cerâmica antes da sinterização

5.1.1. Análise de plasticidade

A Tabela 5.1 exibe os resultados da análise de plasticidade para avaliar as condições de conformação da massa cerâmica.

Tabela 5.1. Análise de plasticidade da massa cerâmica antes da sinterização avaliada por meio dos limites de Atterberg.

Limite de liquidez (%)	Limite de plasticidade (%)	Índice de plasticidade (%)
59	41	18

Após a análise do conjunto de dados obtidos pelo aparelho de Casagrande, observa-se por meio dos dados da Tabela 5.1 que o valor obtido para o limite de liquidez foi de 59%, valor que, segundo a literatura está dentro da faixa dos valores determinados para materiais cerâmicos (entre 30 e 60%) (VIEIRA et al. 2000).

O valor do limite de plasticidade foi de 41%, valor acima do limite recomendado por alguns autores (entre 22 e 24%) (VIEIRA et al. 2000). Esse fato está relacionado com a composição da massa utilizada, (56% de caulim e 44% de *ball clay*), o que gera uma alta plasticidade, e quanto mais plástica a massa, maior a quantidade de água necessária para conformá-la.

E quanto ao índice de plasticidade, a referência para conformação pelo processo de extrusão é entre 10 e 20%, nesse caso, a massa obtida pode ser conformada por esse processo uma vez que apresentou 18%, classificando-a em uma massa altamente plástica ($IP > 15\%$) (CAPUTO, 1994).

5.1.1. Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 5.2 apresenta a composição química da massa cerâmica antes da etapa de sinterização.

Tabela 5.2. Composição química da massa cerâmica antes da etapa de sinterização.

Óxidos	Percentual em peso
Dióxido de Silício (SiO_2)	53,67 %
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	39,32 %
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	2,83 %
Óxido de Potássio (K_2O)	2,22 %
Óxido de Magnésio (MgO)	1,28 %
Dióxido de Titânio (TiO_2)	0,38 %
Óxido de Bário (BaO)	0,17 %
Outros óxidos	0,13 %

Verifica-se que a massa cerâmica antes da sinterização apresenta principalmente dióxido de silício e óxido de alumínio com 53,67 e 39,32%, respectivamente, o que possibilita que o material possa ser submetido a altas temperaturas durante a etapa de queima. O pequeno percentual de óxido de ferro é responsável pela coloração após o processo de queima. O óxido de potássio age como agente auxiliador para diminuição da temperatura de fundição e favorece à formação de fase líquida na etapa de sinterização durante o processo de queima. O óxido de magnésio e o dióxido de titânio apresentam a característica de produzir massas com tonalidades claras.

5.1.2. Análise térmica

A Figura 5.1 ilustra as curvas da análise termogravimétrica e térmica diferencial da massa cerâmica antes da etapa de sinterização.

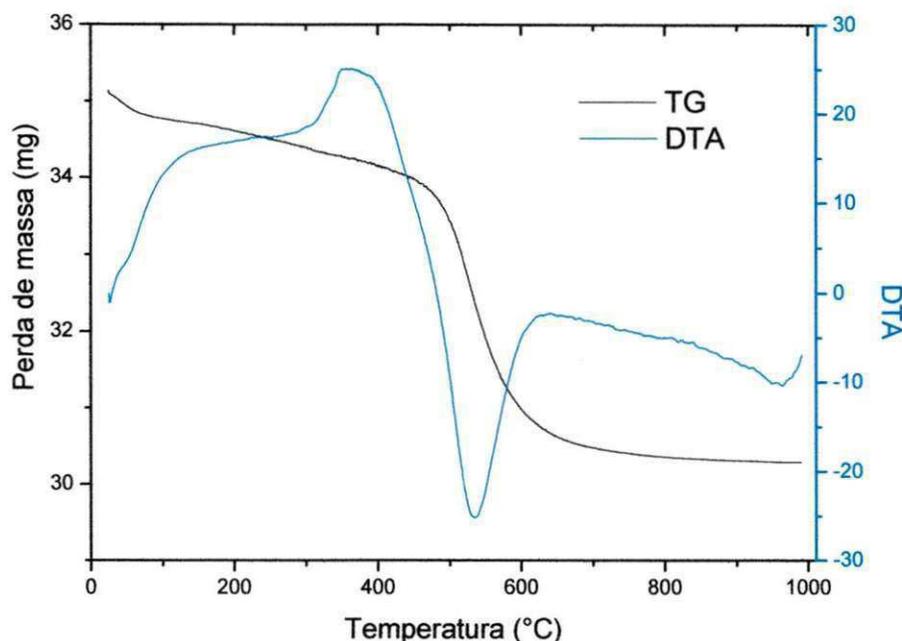


Figura 5.1. Análise termogravimétrica e térmica diferencial da massa antes da sinterização.

De acordo com a curva termogravimétrica observa-se um primeiro evento que tem início na temperatura ambiente, 25°C e vai até os 200°C apresentando uma perda de massa de 1,6% referente a água adsorvida que é eliminada na superfície. Entre as temperaturas de 200 e 435°C a curva apresenta uma discreta perda de massa equivalente a 0,84% devido a eliminação de matéria orgânica, comprovada pela curva térmica diferencial que ilustra um pico exotérmico no mesmo intervalo de temperatura representando a combustão da matéria orgânica. Na temperatura de 435°C inicia-se o terceiro e maior evento que segue até 625°C, apresentando uma perda de massa de 10% devido a eliminação de hidroxilas da fração argila. E entre 630°C até o final da análise há uma pequena perda de massa de 1,32% provocada pela

decomposição e perda de carbonatos e hidróxidos. O último pico endotérmico apresentado na curva térmica diferencial em 960°C é devido a nucleação da mulita. No total a massa atingiu uma perda de 13,8%.

As etapas de perda de massa obtidas foram semelhantes ao resultado obtido por Silva e Lira (2006) quando confeccionaram membranas tubulares de cordierita obtidas a partir de matérias-primas naturais, argilas e talco. A perda de massa total da massa foi de 2,2% maior que o resultado reportado nesse trabalho. O resultado obtido por Silva (2009) quando preparou duas composições de massas para extrusão de membranas tubulares: uma composta por *ball clay*, caulim e óxido de alumínio, e uma segunda com: *ball clay*, caulim e chamote obtido após calcinação da *ball clay*, também apresentou patamares semelhantes quanto ao comportamento da perda de massa, entretanto as perdas totais foram de: 11 e 17%, respectivamente. A curva termogravimétrica reportada por Fakhfakh et al. (2010) quando estudaram membranas cerâmicas a partir de óxidos de minerais em suportes tubulares de argilas apresentou um evento entre 45 e 200°C devido a perda de água adsorvida, um segundo evento entre as temperaturas de 200 e 375°C referente dessorção de água e um terceiro evento entre 375 a 1000°C resultado da condensação de grupos químicos.

Baseado no resultado da curva termogravimétrica na Figura 5.1 foi feita a escolha das temperaturas de sinterização nas quais as membranas podem ser submetidas, bem como a razão de aquecimento e os patamares durante esse processo. Esses resultados estão ilustrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Dados para a curva de queima das membranas cerâmicas.

	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C/min)	Patamar (min)
1ª etapa	T _{amb} a 400	2	-
2ª etapa	400 a 700	1	-
3ª etapa	700 a T _{MÁX}	3	60

O processo de queima obedeceu aos seguintes parâmetros: a primeira etapa com razão de aquecimento de 2 °C/min, a partir de 25 até 400°C, faixa de temperatura onde houve perda de massa de 2,44% devido à eliminação de água adsorvida e de matéria orgânica. Para essa etapa não houve patamar. Na segunda etapa a razão de aquecimento foi de 1 °C/min, entre 400 e 700°C. Nessa faixa de temperatura utilizou-se uma menor razão de aquecimento para eliminar possíveis tensões geradas devido à maior perda de massa, 10% apresentada nessa faixa de temperatura pela perda de hidroxilas. A última etapa utilizou uma razão de aquecimento de 3 °C/min, iniciando em 700°C até as temperaturas máximas (900, 1000 e 1100°C). Entre essas faixas de temperaturas não houve perda de massa significativa, apenas 1,32% referente a perda de carbonatos e hidróxidos, com patamar de 1 hora. As membranas foram resfriadas por 12 horas até atingir novamente 25°C.

5.1.3. Distribuição granulométrica

A Figura 5.2 apresenta o resultado de distribuição granulométrica das partículas da massa cerâmica antes de ser efetuada a etapa de sinterização.

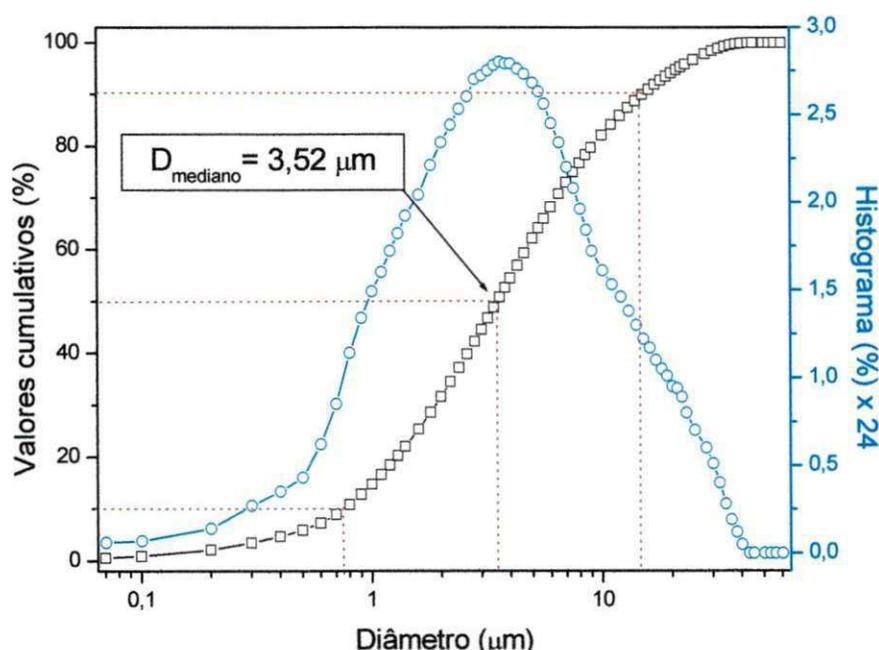


Figura 5.2. Distribuição granulométrica da massa antes da sinterização.

Com base na Figura 5.2 percebe-se uma larga faixa de diâmetros de partículas apresentando diâmetro médio de 6,02 μm e com os valores acumulados para 10, 50 e 90% de 0,76; 3,52 e 15,10 μm , respectivamente.

As membranas cerâmicas preparadas por Khemakhem et al. (2009) utilizando uma argila natural da Tunísia, apresentou diâmetros de partículas variando entre 0,5-54 μm . A distribuição de tamanho de partículas da massa para obtenção de suportes cerâmicos de caulim preparados por Bouzerra et al. (2005) apresentaram tamanho médio na ordem de 9,6 μm . Todos esses valores estão acima do valor do diâmetro mediano atingido na massa dessa pesquisa, 3,52 μm , que pode auxiliar para obtenção de membranas com tamanhos de poros menores.

5.1.4. Difração de raios X

A Figura 5.3 exibe o difratograma da massa cerâmica obtido por difração de raios X.

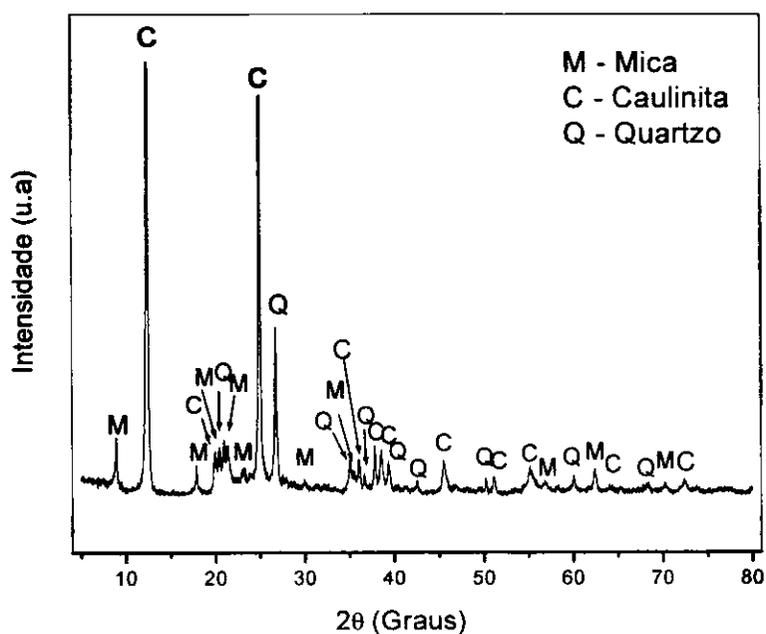


Figura 5.3. Difratograma de raios X da massa cerâmica antes da etapa de sinterização.

Observa-se por meio da Figura 5.3 que o difratograma da massa antes da sinterização registra a presença da caulinita (ficha padrão JCPDF 29-1488), do quartzo (ficha padrão JCPDF 46-1045) e da mica (ficha padrão JCPDF 12-0165). Os dois picos mais intensos foram referentes a caulinita, isso devido ao elevado teor de caulim utilizado na preparação da massa, 56%. O terceiro pico de maior intensidade foi registrado pela presença do quartzo. Os demais picos apresentando menor intensidade, entre eles os picos referentes a presença da mica.

5.2. Caracterização da massa cerâmica após a queima

5.2.1. Difração de raios X

A Figura 5.4 exibe os resultados dos difratogramas da massa cerâmica após a etapa de sinterização a 900, 1000 e 1100°C, comparando-os com o difratograma da massa antes da sinterização.

Observa-se por meio da Figura 5.4 que para a primeira temperatura de sinterização, 900°C, os picos apresentados no difratograma foram referentes as mesmas fases cristalinas apresentadas para a massa antes da sinterização com a presença do quartzo e da mica, diferenciando pela caulinita que se fez presente em apenas alguns traços devido a sua transformação em metacaulinita.

O aumento da temperatura no processo de sinterização provoca uma reação entre a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) presentes nas matérias-primas formando a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (ficha padrão JCPDF 15-0776) conforme mostrado no difratograma para a massa sinterizada a 1000°C.

Quanto ao difratograma da massa sinterizada a 1100°C, esse apresentou também o quartzo e da mulita, diferenciando do difratograma da massa sinterizada a 1000°C por apresentar picos mais intensos e mais definidos e a ausência da mica devido provavelmente a destruição da sua estrutura e/ou sua contribuição para formação da mulita.

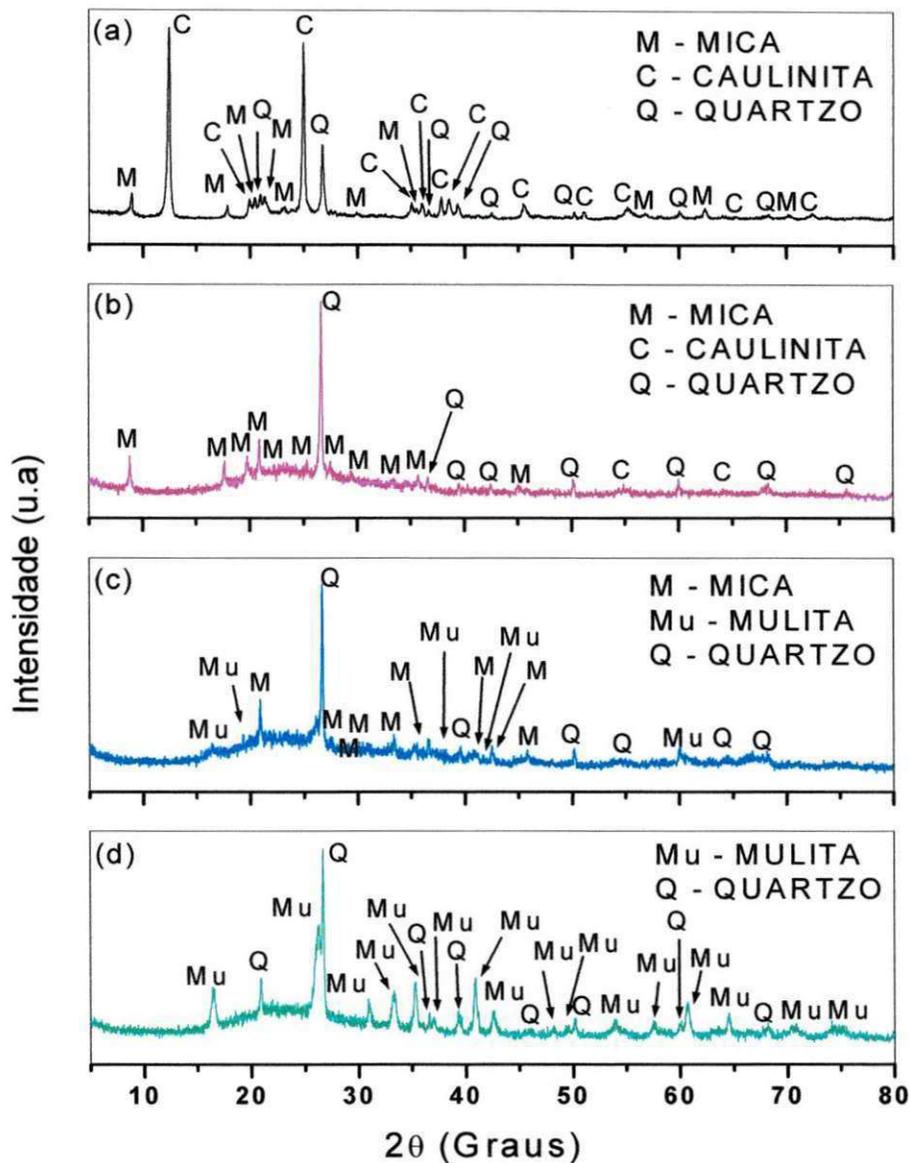


Figura 5.4. Difratoqramas de raios X da (a) massa cerâmica antes da sinterização e da massa sinterizada a: (b) 900°C, (c) 1000°C e (d) 1100°C.

Pode-se observar também que o aumento na temperatura de sinterização da massa cerâmica gerou um desalinhamento da linha base dos difratogramas, esse fato deve-se a formação de fase amorfa.

A massa obtida por Saffaj et al. (2006) com argila marroquina para preparar membranas cerâmicas apresentou antes da etapa de sinterização a caulinita, ilita e quartzo. Após a calcinação a 1250°C apresentou quartzo e mulita, ou seja, o mesmo resultado obtido no difratograma da massa

sinterizada a 1100°C para a presente pesquisa. Para obter membranas de microfiltração, Khemakhem et al. (2009) prepararam uma massa cerâmica de argila natural com uma grande quantidade de sílica e óxido de cálcio apresentando o quartzo como o principal mineral cristalino presente. Jana et al. (2010) preparou dois tipos de massas para membranas cerâmicas, uma delas com argila pura, cuja massa antes da sinterização apresentou a caulinita, quartzo e ilita. Após a sinterização a 900°C surgiu o quartzo, com traços de mulita e ilita, com o aumento da temperatura de sinterização para 1000°C as apresentou apenas o quartzo e a mulita, ou seja, resultou nas mesmas fases apresentadas para o difratograma da massa sinterizada a 1100°C obtida nessa pesquisa.

5.3. Caracterização das membranas cerâmicas

5.3.1. Análise dimensional

Após a etapa de sinterização as membranas apresentaram retração tanto com relação ao comprimento quanto em relação ao diâmetro. O percentual de retração aumentou com a elevação da temperatura de sinterização. Esses valores podem ser verificados no gráfico da retração efetuados para o comprimento das membranas em porcentagem, conforme apresentados na Figura 5.5. As medidas das dimensões das membranas antes e após a etapa de sinterização encontram-se na Tabela 1 em anexo.

A Figura 5.5 ilustra os resultados da retração linear das membranas cerâmicas.

A membrana cerâmica sinterizada a 900°C apresentou uma retração linear de 1,23%, já a membrana sinterizada a 1000°C retraiu mais que o dobro da anterior, atingindo os 3% e a maior retração foi apresentada pela membrana sinterizada a 1100°C, onde esta alcançou um valor de 9,18%, ou seja, aproximadamente oito vezes maior que a membrana sinterizada a 900°C.

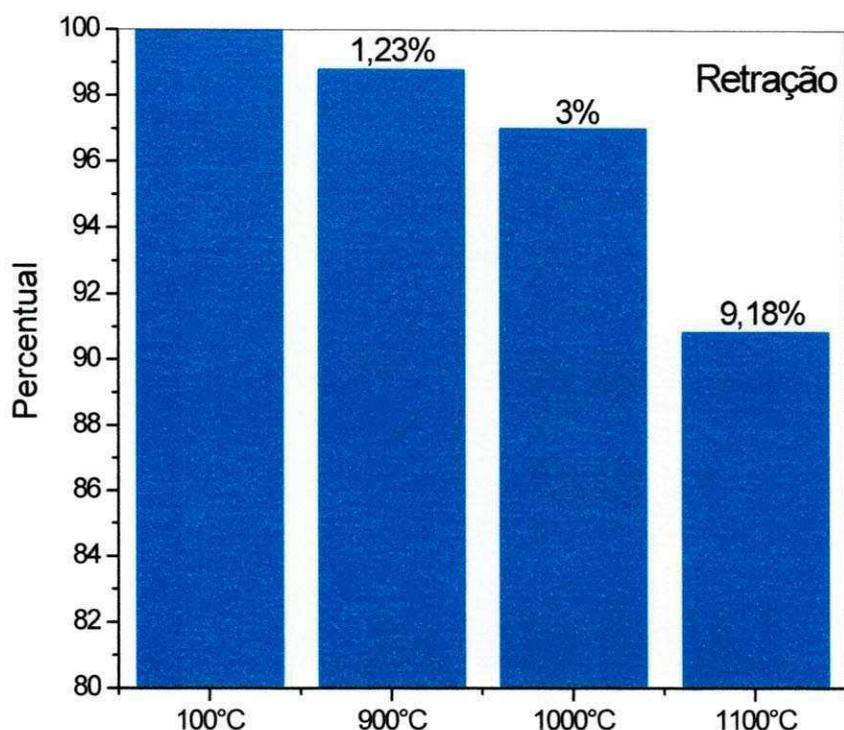


Figura 5.5. Retração linear das membranas cerâmicas após sinterização em três temperaturas distintas.

A maior retração está relacionada ao maior densificação e isso reflete diretamente na estrutura, em termos de porosidade e tamanho dos poros da membrana.

As membranas tubulares obtidas por Silva (2009) apresentaram retração variando entre 3,2 e 6,7% quando utilizou *ball clay*, caulim e óxido de alumínio para temperaturas de sinterização variando 1150 a 1300°C e retrações entre 8,2 e 13,3% quando utilizou *ball clay*, caulim e chamote também para temperaturas de sinterização variando de 1150 a 1300°C. Tavares (2011) também utilizou *ball clay* em uma composição para membranas junto com resíduo de caulim, talco e bentonita, as retrações obtidas por suas membranas foram de 0,28; 0,84; 1,22 e 2,81% para as temperaturas de sinterização de 850, 900, 950 e 1000°C.

5.3.2. Alteração nas cores das membranas

A Figura 5.6 apresenta a variação nas cores e a retração com relação ao diâmetro das membranas após secagem a 100°C e após a sinterização em três temperaturas distintas.

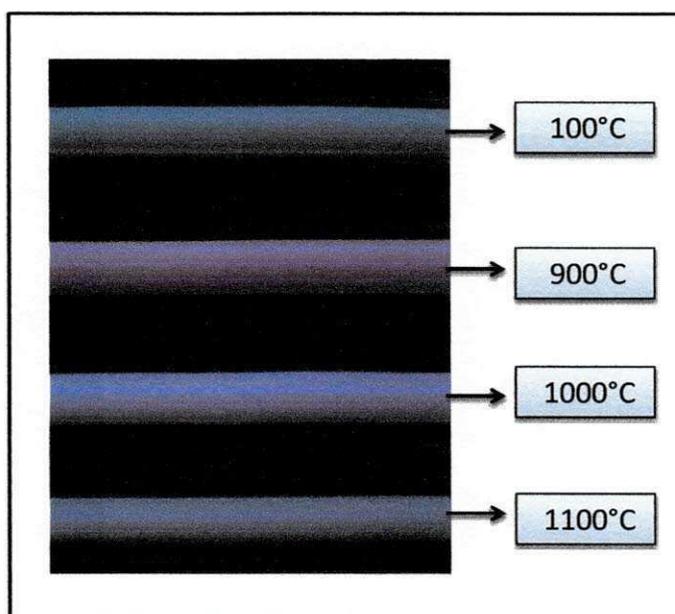


Figura 5.6. Imagem das membranas cerâmicas tubulares antes e após sinterização em três temperaturas diferentes.

Quanto as cores observa-se que o aumento da temperatura de sinterização provocou variações na coloração das membranas. A quantidade de óxido de ferro em uma massa cerâmica gera tons que podem variar desde o marrom-avermelhado a verdes, azuis, cinzas e pretos, dependendo da temperatura de queima.

Para a menor temperatura de sinterização, 900°C, percebe-se a coloração como o tom rosado característico de materiais que contém o óxido de ferro (Fe_2O_3). A medida que a temperatura de sinterização é elevada para 1000 e 1100°C as membranas se afastam do tom mais claro rosado para tons mais escuros, aczentados, característica do caulim sinterizado a elevadas temperaturas e que contém óxido de ferro.

5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras de 5.7 a 5.12 ilustram as micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura das membranas cerâmicas tubulares. Foram capturadas as imagens das secções transversais e longitudinais das membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

As Figuras 5.7 e 5.8 ilustram as micrografias da membrana sinterizada a 900°C.

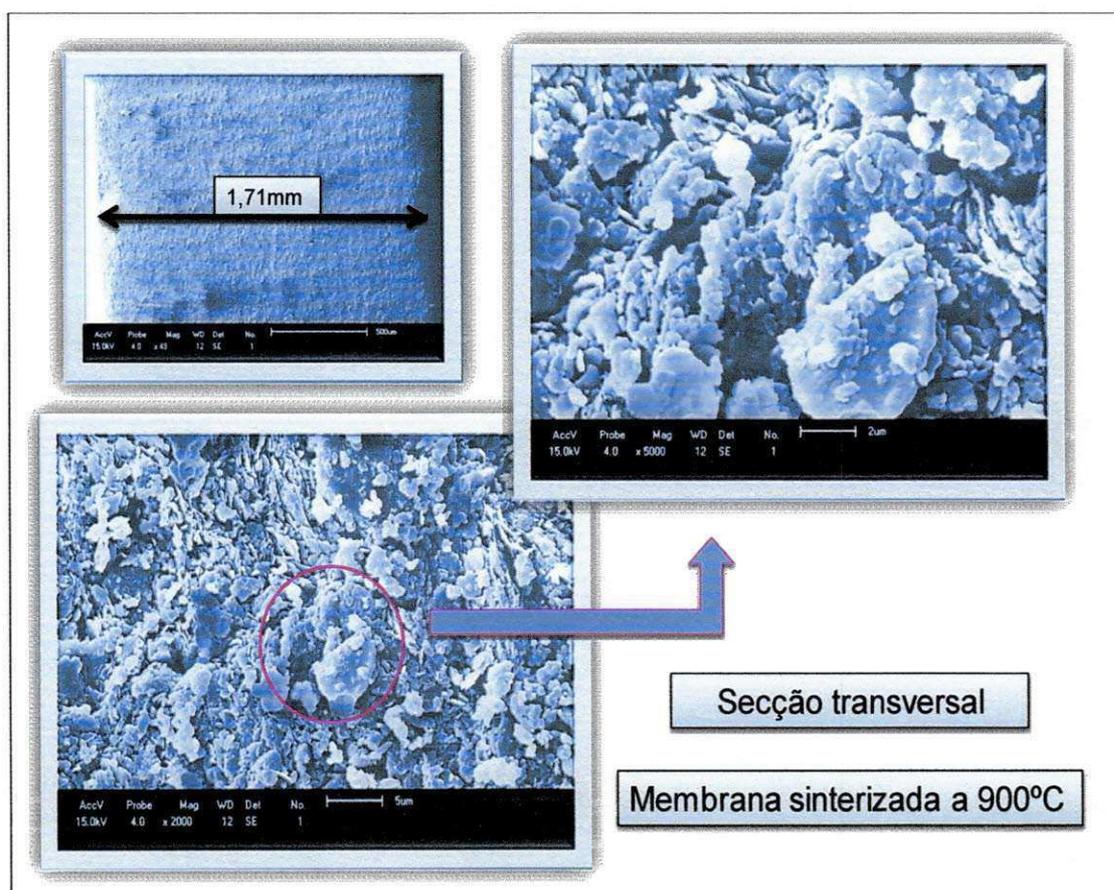


Figura 5.7. Micrografia da secção transversal da membrana cerâmica sinterizada a 900°C.

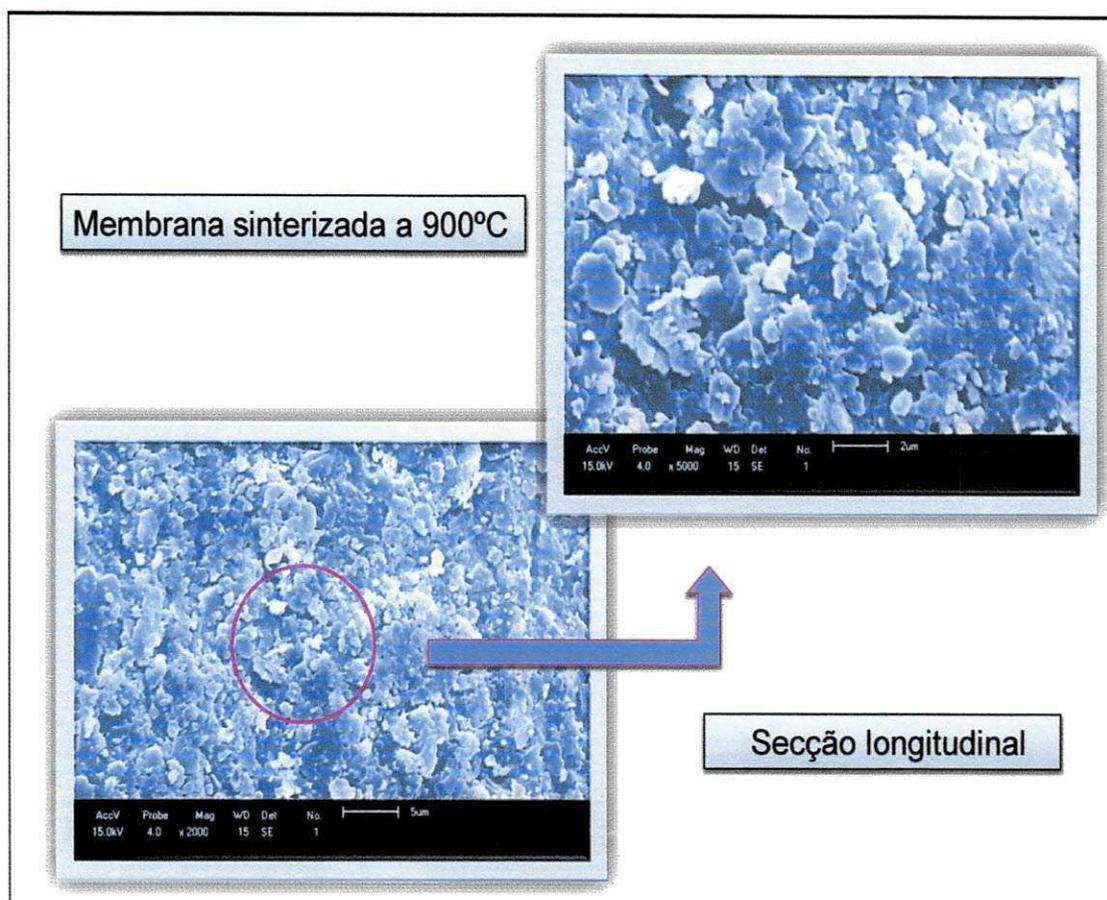


Figura 5.8. Micrografia da secção longitudinal da membrana cerâmica sinterizada a 900°C.

A micrografia ilustrada na Figura 5.7 possibilita a verificação da estrutura porosa da membrana, com a presença de grãos com formatos de placas irregulares, distribuídos aleatoriamente com tamanhos maiores que 2 µm.

Verificando as Figuras, 5.7 e 5.8, percebe-se que a temperatura de sinterização não foi suficiente para promover uma boa sinterização, uma vez que é possível visualizar grãos isolados também no formato de placas irregulares. Apesar da estrutura ser porosa, as micrografias não permitem estimar com exatidão o tamanho dos poros e o grau de porosidade das membranas.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram as micrografias da membrana sinterizada a 1000°C.

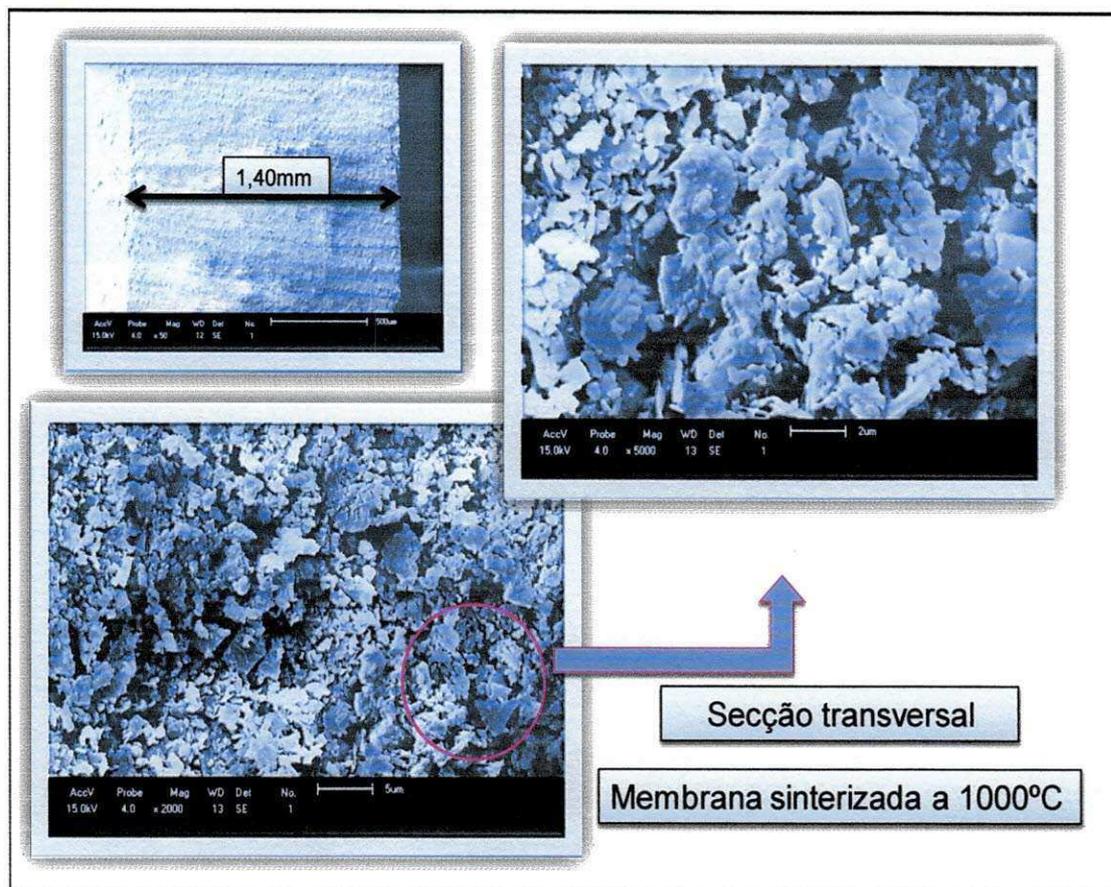


Figura 5.9. Micrografia da secção transversal da membrana cerâmica sinterizada a 1000°C.

Pode-se avaliar por meio das Figuras 5.9 e 5.10 que o aumento de 100°C na temperatura de sinterização provocou o aumento dos grãos, mas verifica-se ainda a presença de alguns com geometrias distintas, tamanhos variados e distribuídos de forma heterogênea ao longo da imagem da micrografia da membrana. Essas imagens quando comparadas com as imagens das Figuras 5.7 e 5.8 possibilita a observação de que o aumento da temperatura de sinterização proporcionou uma melhor visualização dos poros presentes na membrana.

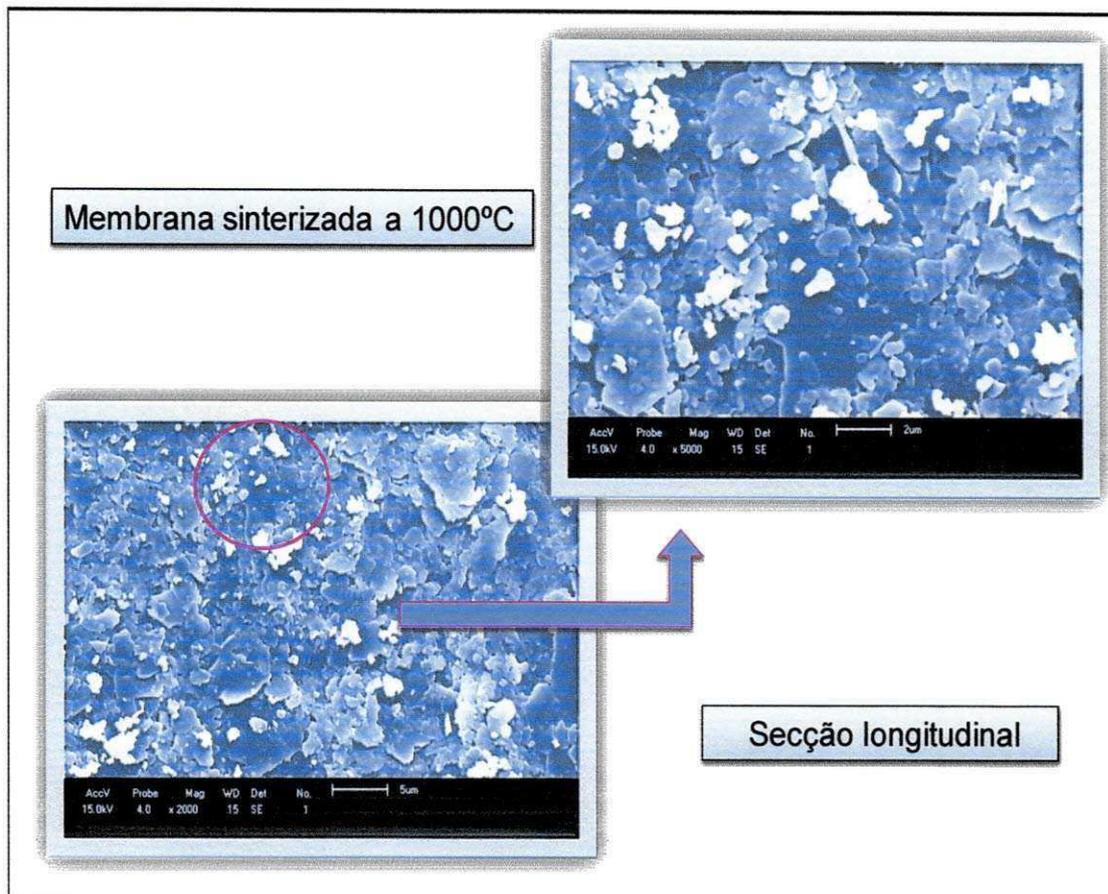


Figura 5.10. Micrografia da secção longitudinal da membrana cerâmica sinterizada a 1000°C.

As Figuras 5.11 e 5.12 ilustram as micrografias da membrana sinterizada a 1100°C.

As imagens permitem avaliar que o aumento da temperatura de sinterização ocasionou uma diferença no aspecto superficial das membranas. Apesar da presença de grãos bem sinterizados, ainda é possível verificar alguns isolados e espalhados ao longo da membrana. Os grãos estão distribuídos de forma mais homogênea quando comparados com as micrografias das membranas sinterizadas a 900 e a 1100°C.

Essas observações apesar de possibilitarem a visualização da estrutura porosa das membranas, não permite estimar o tamanho de poros, nem a porosidade das membranas, para isso é necessário os resultados de porosimetria.

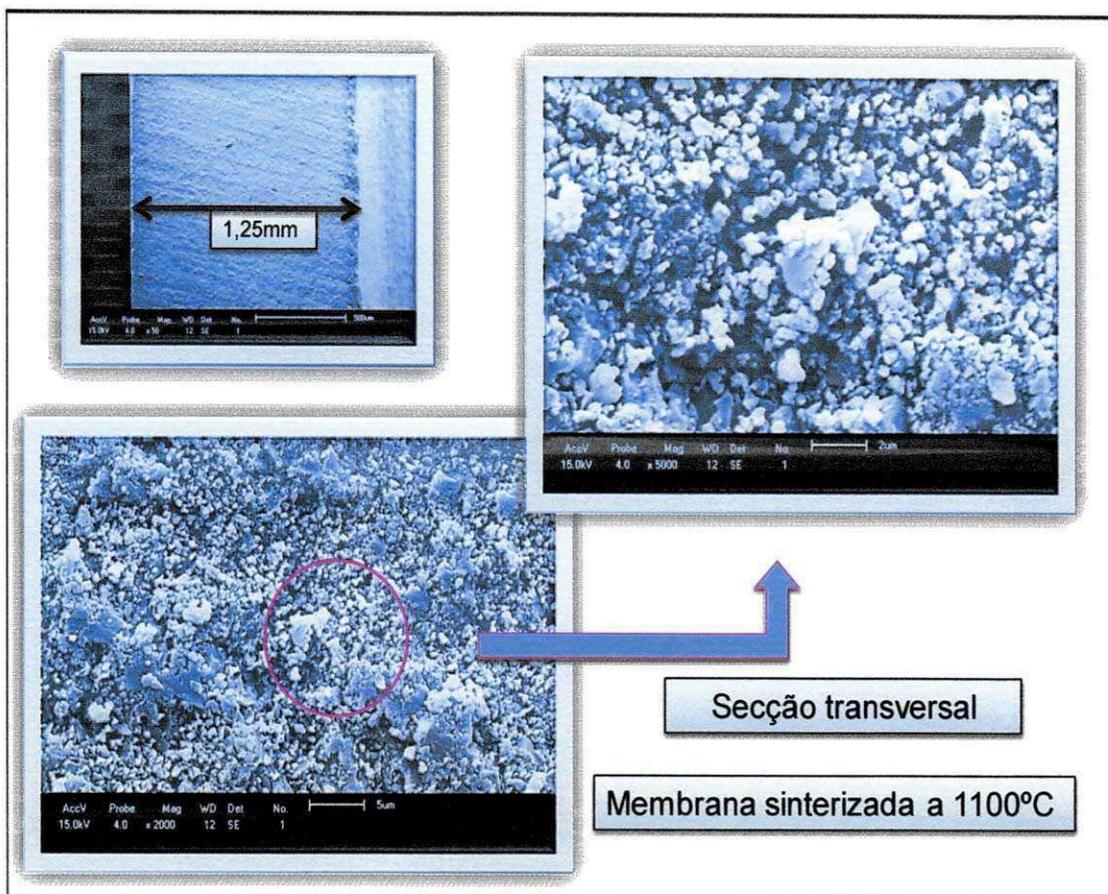


Figura 5.11. Micrografia da secção transversal da membrana cerâmica sinterizada a 1100°C.

Observa-se que não houve defeitos na superfície das membranas, como fissuras ou trincas. O aumento na retração das membranas com o aumento da temperatura de sinterização, seria um indício de diminuição do tamanho e da distribuição dos poros, mas isso não pode ser concluído uma vez que é possível haver a diminuição da porosidade e ao mesmo tempo o aumento no tamanho dos poros devido a formação de fase líquida que flui, por exemplo, de um poro para os espaços vazios entre algumas partículas.

Uma das técnicas para essa conclusão seria a microscopia eletrônica de varredura, entretanto as micrografias não possibilitaram essa observação, dessa forma só poderá ser concluído após os resultados da análise de porosimetria.

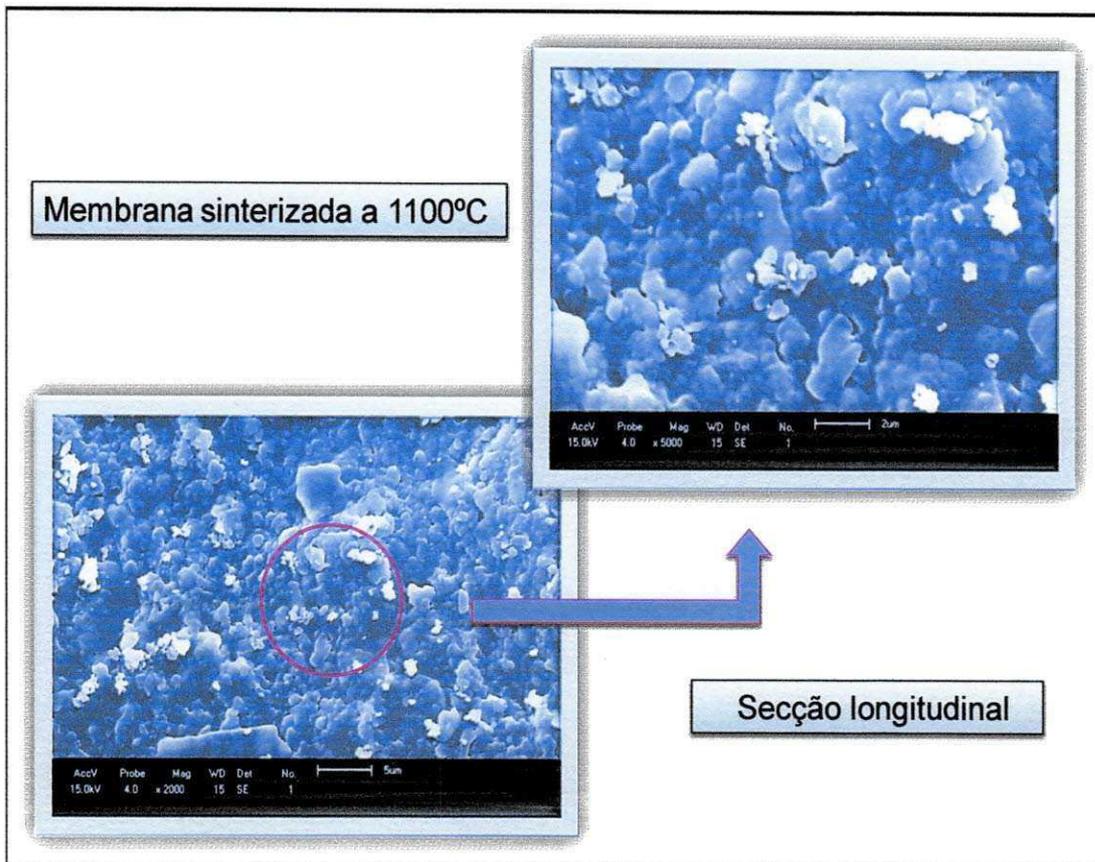


Figura 5.12. Micrografia da secção longitudinal da membrana cerâmica sinterizada a 1100°C.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura reportadas nesse trabalho mostram aspecto morfológico semelhante aos trabalhos reportados por: Silva (2009) ao utilizar *ball clay*, caulim e chamote, obtido após calcinação da *ball clay* a 1300°C para obtenção de membranas tubulares. Jana et al. (2010) quando utilizaram argila para obtenção de membranas para aplicação em microfiltração e sinterizou-as em diferentes temperaturas. Tavares (2011) quando obteve membranas tubulares de borra de caulim, *ball clay* e talco e as sinterizou a 850; 900; 950 e 1000°C. E Saffaj et al. (2006) ao desenvolverem membranas com uma argila marroquina sinterizadas a 1100°C. Todos autores citados aplicaram suas membranas para o tratamento de algum tipo de efluente.

5.3.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A Figura 5.13 apresenta a variação do diâmetro de poros das membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado.

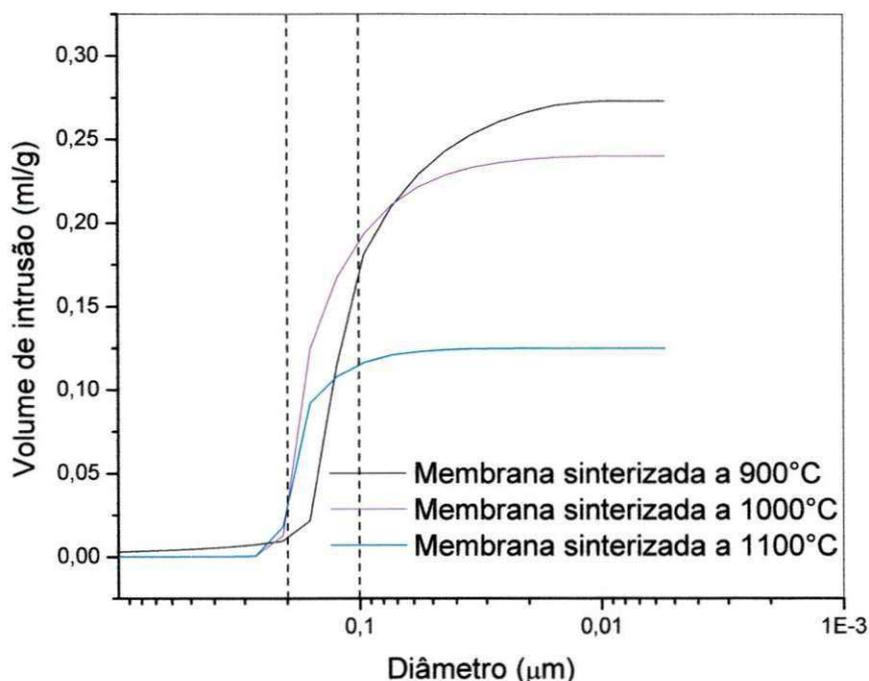


Figura 5.13. Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado nas membranas.

De acordo com a Figura 5.13 observa-se que as três curvas correspondentes as três temperaturas de sinterização, apresentam a grande maioria de poros variando de 0,1 a 0,2 μm, o que caracteriza membranas para aplicação em processos de microfiltração.

A Tabela 5.4 apresenta os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas cerâmicas com relação à temperatura de sinterização.

Tabela 5.4. Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Diâmetro médio dos poros (µm)	Porosidade (%)
900	0,116	40,30
1000	0,164	38,75
1100	0,179	25,16

A elevação da temperatura de sinterização aumenta a quantidade de fase líquida formada durante esse processo que por efeito de capilaridade penetra nos poros de menor diâmetro acarretando na diminuição ou até mesmo o desaparecimento dos mesmos, sobrando os poros com maior diâmetro. Segundo German (1996) a formação de fase líquida leva também ao crescimento de grãos. Dessa forma houve o aumento nos valores do tamanho dos diâmetros médio dos poros e a diminuição nos valores da porosidade.

Saffaj et al. (2006) com o uso de argila marroquina para obtenção de suportes tubulares porosos de cerâmicas atingiram o valor de diâmetro de poros de 11 µm. Mohammadi et al. (2004) obtiveram diâmetro máximo de poro em 10 µm quando confeccionaram membranas de caulim calcinado a 900°C para microfiltração. E Silva (2009) para obtenção de membranas tubulares testou duas composições dentre as quais utilizou 44% de *ball clay* e 21% de caulim alcançando tamanho de poros que variaram de 0,58 a 0,62 µm.

Verifica-se de acordo com as citações acima que mesmo os autores tendo utilizado matérias-primas naturais, os valores de diâmetro de poro alcançados pelos mesmos apresentaram-se acima dos valores obtidos no trabalho em questão.

A Figura 5.14 apresenta a relação entre o diâmetro médio do poro e porosidade com a temperatura de sinterização.

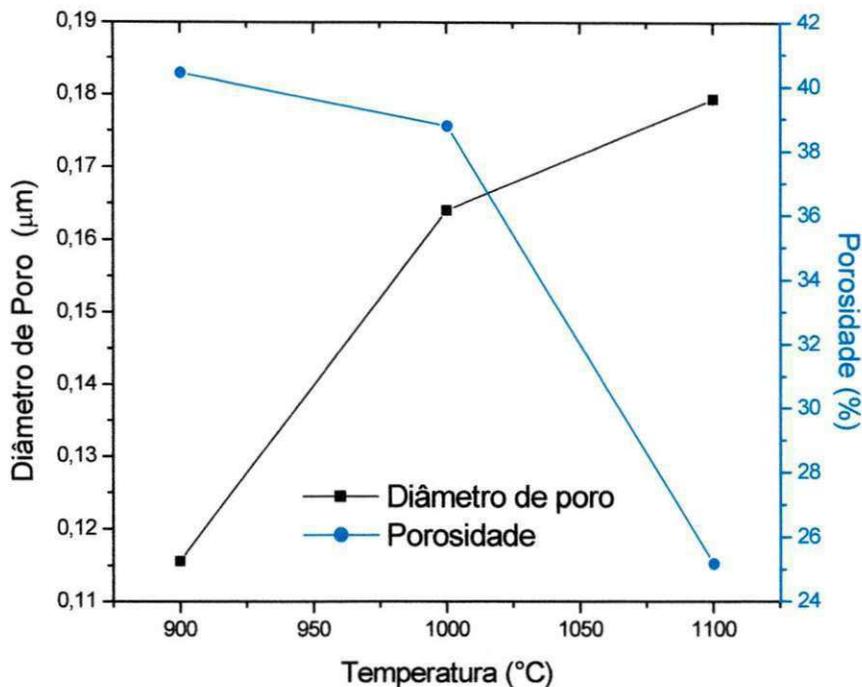


Figura 5.14. Variação nos valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade em função da temperatura de sinterização das membranas cerâmicas.

Pode-se observar que o aumento da temperatura de sinterização de 900 para 1000°C levou a valores do diâmetro médio dos poros de forma mais expressiva de 0,116 para 0,164 µm quando comparado com o aumento de 1000 para 1100°C que elevou de 0,164 µm para 0,179 µm. Mas no que se refere à porosidade, a diferença entre as membranas sinterizadas a 900 e 1000°C foi de apenas 1,63%, entretanto a diferença entre as membranas sinterizadas a 1000 e 1100°C atingiu os 13,58%.

A fase líquida presente provoca a eliminação dos pequenos poros com consequente diminuição da porosidade. À medida que se eleva a temperatura de sinterização ocorre mais formação de fase líquida e, conseqüentemente, mais eliminação dos pequenos poros, levando a diminuição da porosidade. O maior valor para o tamanho do poro foi devido à maior temperatura de sinterização ter provocado maior quantidade de fase líquida. Isto segundo Nandi et al. (2008) é devido também ao crescimento de grãos que leva à

formação de poros grandes e eliminação de pequenos poros quando as membranas são sinterizadas a temperaturas mais elevadas.

Esse mesmo fato onde, o tamanho médio dos poros aumenta e a porosidade diminui com a elevação da temperatura de sinterização foi observado também por Nandi et al. (2008) alcançando um aumento no tamanho médio dos poros de 0,55 até 0,81 μm , quando aumentou a temperatura de sinterização de 850 para 1000°C e a porosidade reduziu de 42 para 33%, respectivamente. Silva (2009) elevou o tamanho médio dos poros em 0,58; 0,76; 0,87 e 1,09 μm e reduziu a porosidade em 38, 37, 35 e 31% quando sinterizou suas membranas cerâmicas obtidas com matérias primas naturais nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300°C, respectivamente. Silva e Lira (2006) também obtiveram esse comportamento ao sinterizarem suas membranas de cordieirita nas temperaturas de 1200, 1250 e 1280°C gerando um aumento de 2,213; 3,299 e 4,070 μm para o tamanho dos poros ao mesmo passo que a porosidade diminuiu de 29,11; 27,68 e 24,34%, respectivamente.

5.3.5. Medidas de fluxo utilizando água dessalinizada

Os resultados do comportamento dos fluxos de água dessalinizada que permeia através das membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C na pressão de 2 bar, estão apresentados na Figura 5.15.

Os dados da Figura 5.15 podem ser vistos nas Tabelas 2, 3 e 4 em anexo. Foram ensaiadas três amostras para cada temperatura de sinterização, sendo apresentada para cada curva a média das duas análises mais relevantes.

Quanto ao comportamento do fluxo percebe-se por meio da Figura 5.15 que há inicialmente um aumento do mesmo e que em seguida atinge um valor constante que é tomado como referência para as membranas.

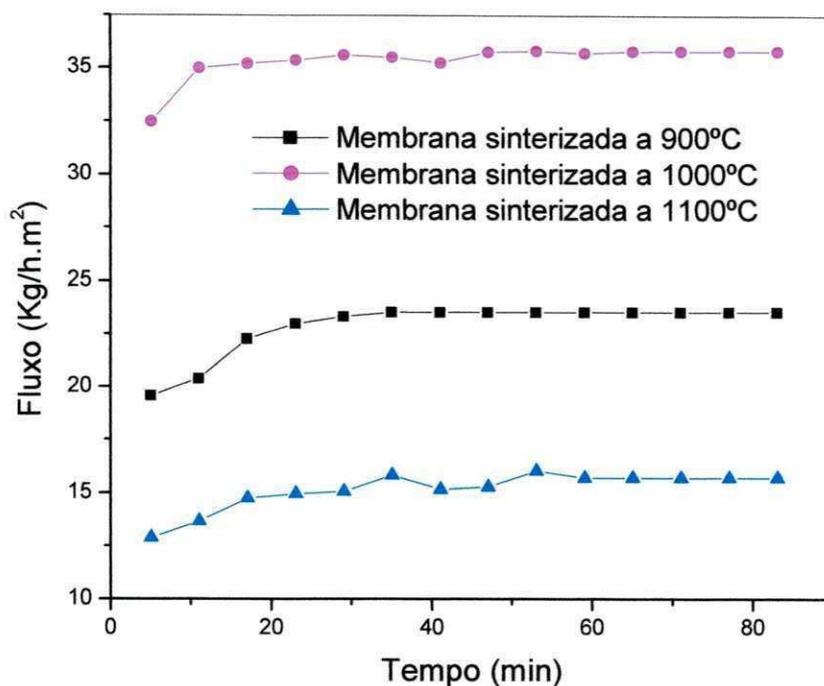


Figura 5.15. Fluxos de água dessalinizada para as membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

Esse mesmo comportamento onde o fluxo cresce e depois permanece constante foi verificado por Souto et al. (2005b) quando prepararam membranas cerâmicas de zircônia e alumina. Seffaj et al. (2005) na preparação de um suporte macroporoso de argila para apoiar uma camada intermediária de ZrO_2 para ultrafiltração e outra camada ativa de $TiO_2/ZnAl_2O_4$ quando utilizada uma pressão de 6,8 bar, assim como Silva e Lira (2006) quando prepararam membranas tubulares de cordieirita e sintetizaram em diferentes temperaturas.

Os valores médios dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas são apresentados na Tabela 5.5.

A membrana que obteve maior fluxo foi a membrana sinterizada a 1000°C, apresentando valor de estabilidade em $35,82 \text{ kg/h.m}^2$, seguida das membranas sinterizadas a 900°C com $23,54 \text{ kg/h.m}^2$ e 1100°C com $15,68 \text{ kg/h.m}^2$. Este resultado pode ser analisado em comparação com os valores do tamanho de poros e da porosidade relatados na Figura 5.14, onde

mostra que a 1000°C tem-se uma maior relação do produto do tamanho dos poros com a porosidade. Obviamente, para uma mesma pressão e com tamanhos de poros bem próximos, a porosidade apresenta maior influência no fluxo permeado com água dessalinizada através da membrana.

Tabela 5.5. Valores dos fluxos permeados pelas membranas cerâmicas após o sistema atingir o estado estável utilizando água dessalinizada.

Temperatura de Sinterização (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)
900	23,54
1000	35,82
1100	15,68

Para uma melhor compreensão dos resultados de fluxo obtido, a Tabela 5.6 apresenta a relação entre temperatura de sinterização, fluxo permeado, diâmetro médio dos poros e a porosidade das membranas cerâmicas.

Tabela 5.6. Resultados do fluxo permeado, do diâmetro médio dos poros e da porosidade das membranas cerâmicas tubulares.

Temperatura de Sinterização (°C)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	Diâmetro médio dos poros (µm)	Porosidade (%)
900	23,54	0,116	40,38
1000	35,82	0,164	38,75
1100	15,68	0,179	25,16

Baseado nos resultados acima verifica-se que a elevação da temperatura de sinterização de 900 para 1000°C provocou um aumento no fluxo permeado de 23,54 para 35,82 kg/h.m², respectivamente. Isso mostra que o fluxo através da membrana, nesse caso, foi mais sensível à variação dos

diâmetros médios dos poros (que aumentou em 0,048 μm) quando comparado com a influência da porosidade que diferenciou em apenas 1,63%.

Mas no que se refere ao aumento da temperatura de sinterização de 1000 para 1100°C a avaliação é diferente, o valor do fluxo permeado diminuiu de 35,82 para 15,68 kg/h.m^2 , respectivamente, mesmo tendo o aumento no tamanho do diâmetro médio do poro em 0,015 μm . Nesse caso a maior sensibilidade do fluxo foi ocasionada pela porosidade que diminuiu em 13,59%.

5.3.6. Permeabilidade

Do ponto de vista físico, a permeabilidade é o resultado de uma interação mecânica entre um fluido e as paredes dos poros (DELCOLE 2000). Segundo Vasconcelos (1997) a permeabilidade de materiais porosos é função da fração volumétrica de poros, bem como do diâmetro médio dos poros.

A Figura 5.16 apresenta o fluxo de água dessalinizada pelas membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C em função da pressão aplicada.

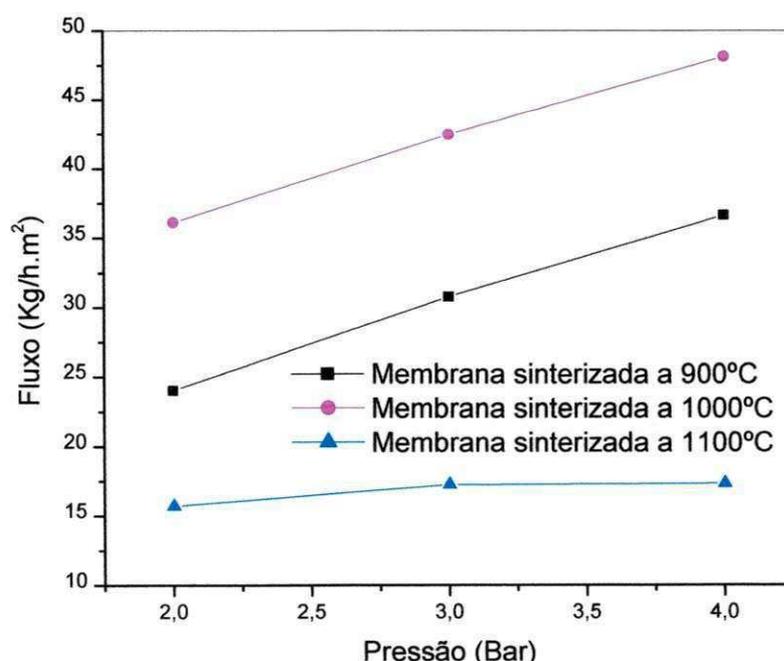


Figura 5.16. Fluxo de água dessalinizada em função da pressão aplicada para o cálculo da permeabilidade das membranas.

Por meio da Figura 5.16 observa-se que o fluxo permeado de água aumenta com o aumento da pressão transmembrana. Os valores obtidos para a permeabilidade das membranas cerâmicas foram de 6,32; 6,00 e 0,81 Kg/h.m².bar para as membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. A maior permeabilidade foi alcançada pela membrana sinterizada a 1000°C devido à maior relação do produto entre diâmetro médio de poro e porosidade atingida nessa temperatura. A menor permeabilidade apresentada pela membrana sinterizada a 1100°C é devido à menor porosidade ocasionada pela maior retração quando comparada com as membranas sinterizadas a 900 e 1000°C.

5.4. Caracterização do efluente da indústria têxtil

5.4.1. Análise Granulométrica

A Figura 5.17 apresenta o resultado de distribuição granulométrica das partículas dos sólidos em suspensão no efluente da indústria têxtil referente à etapa de tingimento.

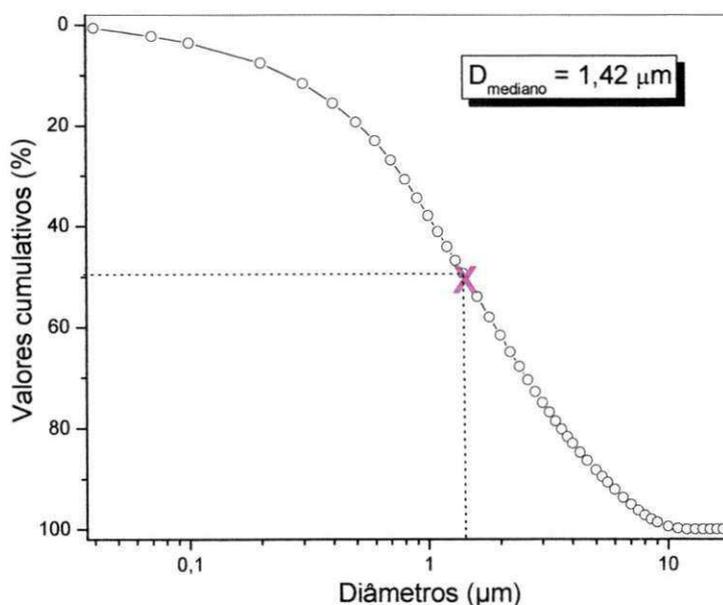


Figura 5.17. Distribuição granulométrica das partículas em suspensão no efluente da indústria têxtil.

De acordo com a Figura 5.17 observa-se uma distribuição larga para os tamanhos de partículas do efluente industrial com 50% dos valores acumulados dessas partículas apresentando diâmetro de 1,42 μm , 10% apresentando 0,26 μm e 90% com 5,43 μm e para o diâmetro médio 2,20 μm . Com isso pode-se evidenciar que, como as membranas apresentaram poros variando entre 0,116 e 0,179 μm , as partículas do efluente poderão ser retidas com eficiência pelas membranas.

5.4.2. Análise físico-química

A concentração do efluente bruto antes de passar pelas membranas apresentava 2,1 g e turbidez maior que 1000 UTN. Dados elevados de turbidez e de cor indicam a presença de sólidos em suspensão e dissolvidos na água.

5.5. Aplicação das membranas cerâmicas

5.5.1. Medidas de fluxo utilizando efluente da indústria têxtil

Os resultados do comportamento dos fluxos permeados do efluente da indústria têxtil pelas membranas cerâmicas utilizando uma pressão de 2 bar, estão apresentados na Figura 5.18.

Os valores podem ser observados na Tabelas 5 em anexo.

O fluxo tangencial permite uma filtração relativamente rápida devido ao reduzido processo de obstrução dos poros, pois, os compostos acumulados na superfície da membrana são deslocados pelo forte fluxo. A importância de uma alta velocidade do fluxo tangencial sobre as superfícies das membranas é deslocar os compostos acumulados evitando a obstrução dos poros.

De acordo com a Figura 5.18 verifica-se que o fluxo apresenta uma pequena elevação nos primeiros minutos do ensaio, atingindo em seguida seu estado estável, sendo essa elevação mais acentuada para a membrana sinterizada a 1000°C.

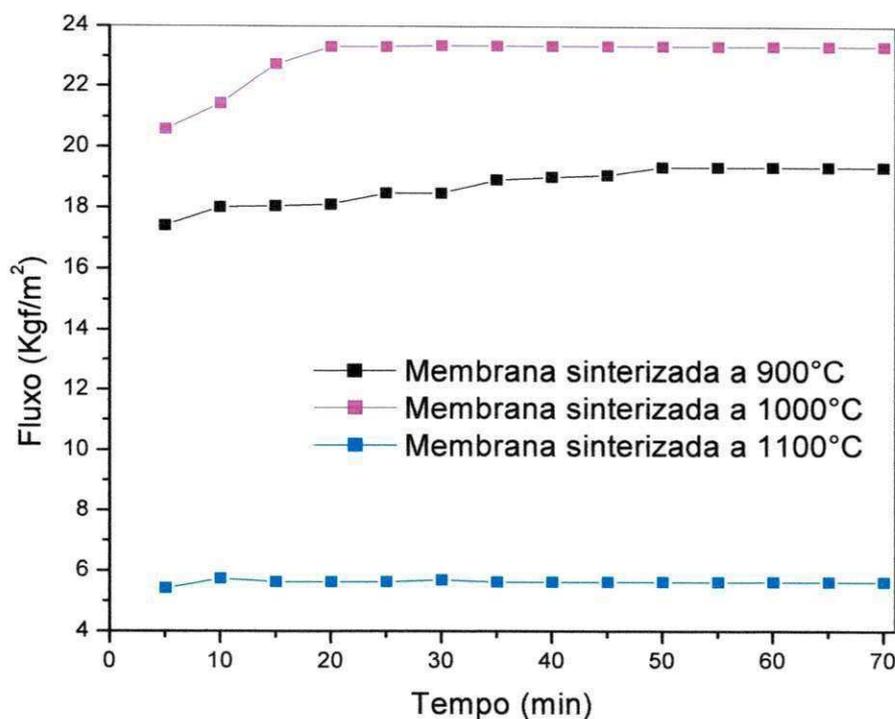


Figura 5.18. Fluxos do efluente da indústria têxtil permeados pelas membranas cerâmicas.

Os fluxos no estado estável foram de 19,35; 23,62 e 5,62 Kg/h.m² para as membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. Assim como ocorreu quando utilizado água dessalinizada, o maior fluxo foi alcançado pela a membrana sinterizada a 1000°C.

Verifica-se que, também neste caso, o aumento da temperatura de sinterização das membranas provocou um aumento no fluxo permeado quando comparado as membranas sinterizadas a 900 e a 1000°C, mas diminuindo quando elevada de 1000 para 1100°C. A explicação para esse fato é a mesma utilizada para os fluxos utilizando água dessalinizada. O aumento da temperatura de sinterização de 900 para 1000°C aumentou o tamanho do diâmetro de poro em 0,048 μm e apresentou uma diferença de porosidade de apenas 1,63%, entretanto com o aumento de 1000 para 1100°C, o aumento no tamanho do poro ficou em apenas 0,015 μm , valor insignificante quando comparado com a diminuição na porosidade em 13,58%, o que afetou diretamente para a queda do fluxo a essa temperatura (1100°C).

A Tabela 5.7 apresenta os valores médios dos fluxos das membranas cerâmicas utilizando água dessalinizada comparando-os com os valores dos fluxos utilizando o efluente industrial.

Tabela 5.7. Valores comparativos entre os fluxos oriundos da água dessalinizada e do efluente industrial.

Temperatura de sinterização (°C)	Fluxo permeado (kg/h.m ²)		Perda de fluxo (%)
	Água dessalinizada	Efluente da indústria têxtil	
900	23,54	19,35	17,80
1000	35,82	23,62	34,06
1100	15,68	5,62	64,16

Observa-se que os fluxos com o efluente industrial diminuíram quando comparados com os fluxos da água dessalinizada, sendo essa diminuição mais acentuada para a membrana sinterizada a 1100°C, isto provavelmente devido a 10% das partículas em suspensão provenientes do efluente industrial apresentar tamanhos de partículas em torno de 0,26 µm, valores mais próximos aos diâmetros dos poros da membrana sinterizada a essa temperatura (0,179 µm) e a baixa porosidade apresentada pela mesma (25,16%).

A perda de fluxo relativo para as membranas sinterizadas nas diferentes temperaturas, pode ser atribuída a obstrução dos poros devido as partículas depositadas na superfície da membrana durante o processo. A maior quantidade das partículas vai sendo varrida pelo próprio fluxo que passa paralelamente a parede da membrana, mas outras partículas caem dentro dos poros ocasionando a obstrução dos mesmos.

5.5.2. Fluxo relativo das membranas cerâmicas

A Figura 5.19 apresenta o resultado do fluxo relativo do efluente da indústria têxtil em relação à água dessalinizada. Os valores podem ser observados na Tabelas 6 em anexo.

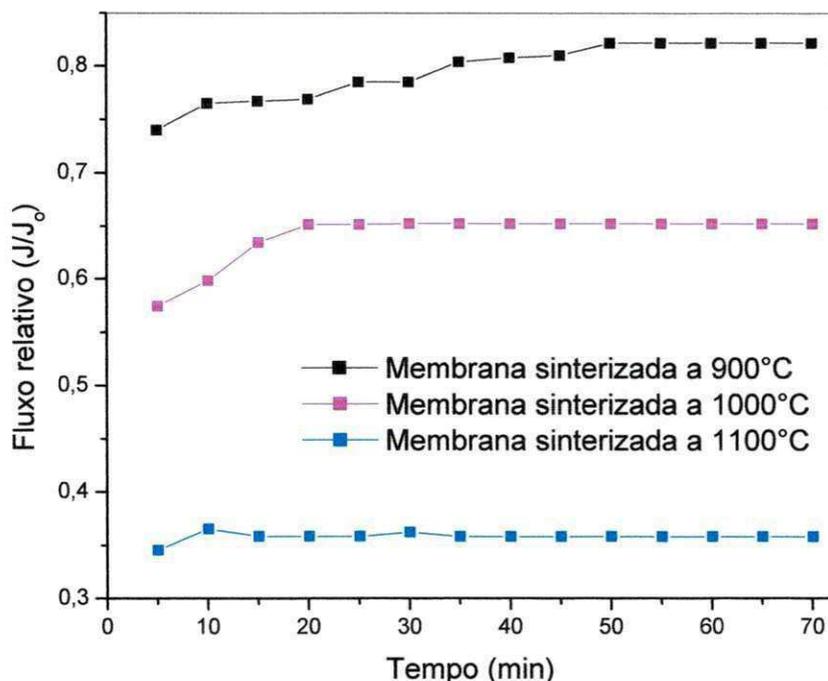


Figura 5.19. Fluxo relativo (J/J_0) permeados pelas membranas cerâmicas.

Observa-se por meio da Figura 5.19 que houve mudanças no comportamento do fluxo relativo das membranas em relação aos fluxos permeados com água dessalinizada e com o efluente da indústria têxtil.

O maior fluxo relativo foi apresentado pela membrana sinterizada a 900°C com o valor de 0,822, seguido das membranas sinterizadas a 1000 e 1100°C com os valores de 0,652 e 0,358, respectivamente.

Há uma forte relação entre tamanho de poros, tamanho de partículas em suspensão e fluxo relativo. Se o tamanho das partículas em suspensão for menor ou igual ao tamanho dos poros, as membranas terão seus poros obstruídos rapidamente, ocorrendo assim, diminuição do fluxo permeado (J) e,

consequentemente do fluxo relativo (J/J_0). Sendo assim, como o valor médio do fluxo relativo da membrana sinterizada a 1100 °C foi o menor conclui-se que as partículas em suspensão do efluente têm dimensões iguais ou menores ao tamanho dos poros desta membrana, provocando assim, entupimento parcial e, consequentemente, a diminuição do fluxo relativo.

5.5.3. Varição da turbidez

A Figura 5.20 apresenta os resultados de turbidez para o efluente industrial bruto e após permeação pelas membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

Verificam-se de acordo com os resultados obtidos de turbidez por meio dos ensaios de fluxo que as membranas cerâmicas foram eficientes na retenção das partículas sólidas presentes no efluente da indústria têxtil. Os valores após permeação foram de 3,49; 1,79 e 4,85 UTN para as membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente.

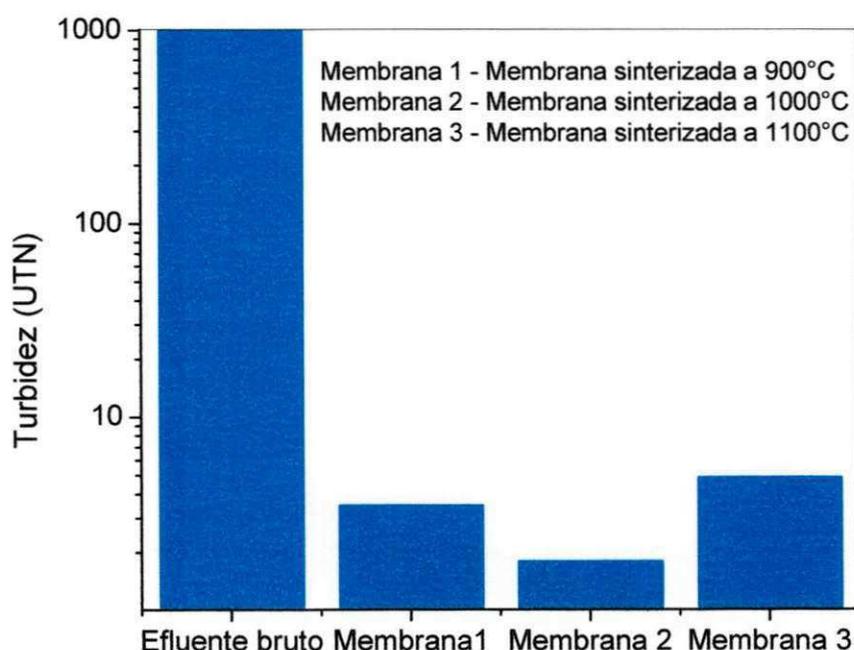


Figura 5.20. Turbidez do efluente da indústria têxtil antes e após permeação pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

Manosso et al. (2007) para tratar efluente da indústria têxtil precisou utilizar membrana cerâmica de ultrafiltração para diminuir a turbidez de 187 para 4 UTN. Khouni et al. (2011) avaliaram a eficiência na descoloração de efluentes têxteis com processos de coagulação/floculação, catálise enzimática e nanofiltração. A coagulação/floculação levou a um percentual máximo de remoção de cor de cerca de 93 a 94%, a catálise reduziu a cor em até 99% e a aplicação da nanofiltração mostrou uma descoloração superior a 99%. Já Fersi e Dhahbi (2008) partindo de dois tratamentos, o primeiro com ultrafiltração e um segundo com nanofiltração conseguiram uma retenção de cor do efluente têxtil com cerca de 95%. Percebe-se por meio dessas citações que os autores necessitaram de métodos mais avançados (como ultrafiltração e nanofiltração) ou ainda a combinação de dois ou mais métodos para conseguirem um resultado satisfatório. Isso reafirma o potencial das membranas obtidas por meio dessa pesquisa, onde reduziu de forma significativa a turbidez do mesmo tipo de efluente de forma rápida e simples.

A Figura 5.21 apresenta as imagens do efluente da indústria têxtil antes e após a permeação pelas membranas cerâmicas.

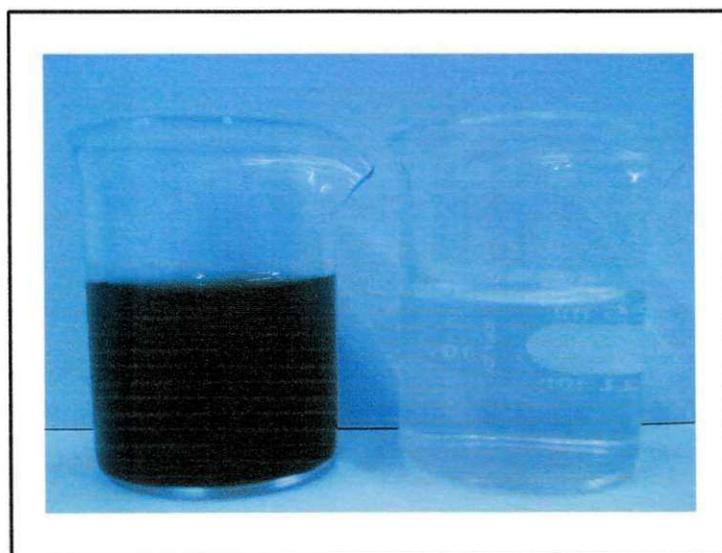


Figura 5.21. Imagem do efluente da indústria têxtil antes e após a permeação pelas membranas.

Por meio da análise visual da Figura 5.21 fica nítida a diferença encontrada para o efluente industrial antes e após a permeação pelas membranas. É possível observar a elevada turbidez do efluente bruto e a eliminação das partículas sólidas do permeado.

A imagem do Becker com o efluente após a permeação é corresponde às membranas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C, visto que, visualmente não há diferença entre elas.

5.5.4. Taxa de rejeição das membranas cerâmicas

A Tabela 5.8 apresenta os resultados da taxa de rejeição das membranas cerâmicas obtidos por meio do espectrofotômetro.

Tabela 5.8. Taxa de rejeição das membranas cerâmicas.

Temperatura de sinterização (°C)	Taxa de rejeição (%)
900	99,7
1000	100,0
1100	99,6

No que se refere à retenção dos sólidos em suspensão no efluente da indústria têxtil, as membranas atingiram uma rejeição em torno de 100%. Isso comprova a alta capacidade de separação e eficiência das membranas produzidas.

Akbari et al. (2002) para atingir uma taxa de rejeição superior a 97% utilizaram membranas de nanofiltração para tratamento de efluente de uma indústria têxtil. Já Damas et al. (2010) conseguiram melhores resultados ao utilizar membranas cerâmicas comerciais atingindo rejeições entre 84 e 99% também para o tratamento de efluente da indústria têxtil, ou seja, valores menores ou próximos aos valores encontrados quando utilizadas as membranas obtidas nessa pesquisa com a utilização de matérias-primas de baixo custo.

6. CONCLUSÕES

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

- A composição utilizada na preparação da massa com 56% de caulim e 44% de *ball clay* mostrou-se satisfatória para obtenção das membranas apresentando índice de plasticidade de 18%, classificando-a em uma massa altamente plástica, altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , perda de massa total de 13,8%, distribuição larga de diâmetros das partículas e diâmetro médio em torno de 6,02 μm .
- Os difratogramas obtidos por difração de raios X da massa antes e após a sinterização a 900°C ilustrou a presença das fases cristalinas da caulinita, da mica e do quartzo, após a sinterização a 1000°C ilustrou as fases da mica, da mulita e do quartzo e quando sinterizada a 1100°C as fases da mulita e do quartzo.
- A elevação da temperatura na etapa de sinterização provocou um aumento na retração das membranas e maior homogeneidade na distribuição dos grãos, aumento no valor do diâmetro médio dos poros e a diminuição da porosidade das membranas cerâmicas.
- A porosimetria por intrusão de mercúrio classificou as membranas obtidas, de acordo com o diâmetro médio dos poros, para aplicações em microfiltração.
- A permeabilidade das membranas cerâmicas diminuiu à medida que a temperatura de sinterização foi elevada.
- O fluxo permeado pelas membranas tanto para água dessalinizada quanto para o efluente da indústria têxtil aumentou com a elevação da

temperatura de sinterização de 900 para 1000°C, mas diminuiu com a elevação da temperatura de 1000 para 1100°C.

- O fluxo relativo foi maior para membrana sinterizada a 900°C, seguido das membranas sinterizadas a 1000 e a 1100°C.
- As membranas cerâmicas sinterizadas nas três temperaturas, 900, 1000 e 1100°C mostraram-se eficientes no tratamento do efluente da indústria têxtil, atingindo taxa rejeição de sólidos de 100%.
- A preparação de membranas cerâmicas com caulim e *ball clay* é uma alternativa viável, com excelentes resultados para o tratamento de efluentes da indústria têxtil.

7. Sugestões para Pesquisas Futuras

Aplicar as membranas cerâmicas obtidas para tratamento de outros tipos de efluentes como águas salobras, efluentes residuais da indústria de curtimento e automotiva, separação água/óleo, entre outros.

Utilizar como suporte para adesão de outras camadas para obtenção de membranas cerâmicas assimétricas.

Variar as porcentagens de caulim e de *ball clay* na composição da massa para verificar a influencia das composições em relação ao diâmetro de poros e porosidade das membranas cerâmicas.

Sinterizar as membranas obtidas em outras temperaturas como 950°C e 1050°C.

Encontrar uma equação de fluxo permeado em função do diâmetro do poro e da porosidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7180, Solo - Determinação do limite de plasticidade: Método de ensaio, Rio de Janeiro, RJ, 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6459. Determinação do limite de liquidez: Método de ensaio, Rio de Janeiro, RJ, 1984.

AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; BHATIA, S. Water recycling from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology. **Desalination**, v. 157, n. 1-3, p. 87-95, 2003.

AHN, K-H.; SONG, J-H.; CHA, H-Y. Application of tubular ceramic membranes for reuse of wastewater from buildings. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 4-5, p. 373-382, 1998.

AKBARI, A.; DESCLAUX, S.; REMIGY, J. C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluents using a new photographed nanofiltration Membrane. **Desalination**, v. 149, n. 1-3, p. 101-107, 2002.

AKIN, F. T.; LIN, Y. S.; ZENG, Y. Comparative study on oxygen permeation and oxidative coupling of methane on disk-shaped and tubular dense ceramic membrane reactors. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 25, p. 5908-5916, 2001.

ALICIEO, T. V. R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; INNOCENTI, T. D.; ALVES, J. D. Análise do uso de membrana cerâmica de 0,2 µm na clarificação de cerveja. **Acta Scientiarum**, v. 30, n. 2, p. 181-186, 2008.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

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

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RUBIO F.; RODRÍGUEZ, M. A. Membranas cerâmicas. Tipos, métodos de obtenção y caracterización. **Boletín Sociedade Espanhola de Cerâmica**, v. 43, n. 5, p. 829-842, 2004.

BENKO, K. L. Produced water report: ceramic membranes for produced water treatment. **Join Energy Nation**, v. 230, n. 4, 2009.

BLANCATO, R. **Projetar sistemas para tratar e reutilizar a água é a especialidade do Cirra**. Disponível em: <<http://www4.usp.br/index.php/ciencias/17276-projetar-sistemas-para-tratar-e-reutilizar-a-agua-e-a-especialidade-do-cirra>>. Acesso em: 18 de setembro de 2010.

BLÖCHE, C.; DORDA J.; MAVROV, V.; CHMIEL, H.; LAZARIDIS, N. K. MATIS, K. A. Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. **Water Research**, v. 37, n. 16, p. 4018-4026, 2003.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, C.; BORGHI, A. D.; COLOMBINO, M.; CONIO, O. Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application. **Desalination**, v. 141, n. 1, p. 75-79, 2001.

BOUZERRA, F.; HARABI, A.; ACHOUR, S.; LARBOT, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1663-1671, 2005.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reuso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 134-138, 2007.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; CALEFFI, R. D. Ultrafiltração para o tratamento de efluentes de Laticínios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANIÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Alegre. **Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Brasil, 2000.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações fundamentais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos, 1994.

CASTRO, S. F. **Incorporação de resíduos de caulim em solo-cimento para construções civis**. 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina grande.

CAULIM. **Balanco Mineral Brasileiro**. Acesso em 13 fevereiro de 2011. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf> >. Acesso em: 25 de janeiro de 2011.

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia. **Argila para cerâmica branca**. 2008. Disponível em: < <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-186-00.pdf> >. Acesso em: 06 de fevereiro de 2011.

CIENCIA DOS MATERIAIS. **Sinterização**. 2010. Disponível em: < <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=info>>. Acesso em 01 de setembro de 2011.

CORNEAL, L. M.; MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R.; TARABARA, V.; BYUN, S.; BAUMANN, M. J. AFM, SEM and EDS characterization of manganese oxide coated ceramic water filtration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 360, n. 1-2, p. 292-302, 2010.

Dairy Processing Handbook. Published by Tetra Pak Processing Systems AB, S-221 86 Lund, Sweden. Disponível em: < <http://www.egr.msu.edu/~steffe/handbook/fig643.html> >. Acesso em: 24 de agosto de 2010.

DAMAS, S. B.; MIRANDA, M. I. A.; BES-PIÁ, A.; CLAR, M. I. I.; CLAR, A. I.; ROCA J. A. M. Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 623-628, 2010.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. 2010. 149f. Tese (Doutorado em engenharia mecânica), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo.

DIWARA, C. K. Nanofiltration Process Efficiency in Water Desalination. **Separation & Purification Reviews**, v. 37, n. 3, p. 302, 2008.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. 126f. Dissertação (Mestrado EM Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2010.

DUTRA, A. J. B.; SOBRAL, L. G. S.; LEMOS, F. A.; SANTOS, F. H. S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. **Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 4, p. 267-272, 2002.

FAKHFAKH, S.; BAKLOUTI, S.; BOUAZIZ, J. Preparation, characterization and application in BSA solution of silica ceramic membrane. **Desalination**, v. 262, n. 1-3, p. 188-198, 2010.

FERNANDES, M. T. C. A. **Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação**. 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FERRARIO, J.; BYRNE, C.; SCHAUM, J. Concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in processed ball clay from the United States. **Chemosphere**, v. 67, n. 9, p. 1816-1821, 2004.

FERSI, C.; DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water. **Desalination**, v. 222, n. 1-3, p. 263-271, 2008.

FORTULAN, C. A.; IKEGAMI, R. A.; PURQUERIO, B. M. Manufatura de membranas cerâmicas tubulares. **Pesquisa e tecnologia minerva**, v. 3, n. 1, p. 23-130, 2003.

GALOS, K. Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1-2, p. 74-85, 2011.

GEA filtration. **Tipos de membranas**. Disponível em <http://www.geafiltration.com/Portuguese/Tecnologia/Tipos_de_Membranas.htm>. Acesso em: 05 de novembro de 2010.

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

GOUVÊA, R. A.; CAVA, S. S. Modelagem matemática do processo de sinterização de materiais. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2010, Pelotas. **Anais do XII ENPOS, II amostra científica**, Pelotas, Brasil, 2010.

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2006, 180p.

HOWELL, J. A.; FIELD, R. W.; WU, D. Yeast cell microfiltration: flux enhancement in baffled and pulsatile flow systems. **Journal Membrane Science**, v. 80, n. 1, p. 59-71, 1993.

IBM - Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**. Disponível em: < <http://www.ibram.org.br/> >. Acesso em: 04 de fevereiro de 2011.

INFORMATIVIDADE. **Produção de caulim na Paraíba**. Disponível em <http://informatividade10.blogspot.com/2009/11/producao-de-caulim-na-paraiba_26.html> Acesso em: 02 de fevereiro de 2011.

JANA, S.; PURKAIT, M. K.; MOHANTY, K. Preparation and characterization of low-cost Ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 317-324, 2010.

JEFFERSON, B.; LAINE, A.; PARSONS, S.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. Technologies for domestic wastewater recycling. **Urban Watter**, v. 1, n. 4, p. 285-292, 2000.

JIM, W.; GU, X.; LI, S.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J. Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation

of methane to syngas. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 14, p. 2617-2625, 2000.

KAZEMIMOGHADAM, M.; PAK, A.; MOHAMMADI, T. Dehydration of water/1-1-dimethylhydrazine mixtures by zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, n. 1-3, p. 127-134, 2004.

KHEMAKHEM, S.; LARBOT, A.; AMAR, B. R. New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 55-64, 2009.

KHEMAKHEM, S.; AMAR, R. B.; LARBOT, A. Synthesis and characterization of a new inorganic ultrafiltration membrane composed entirely of Tunisian natural illite Clay. **Desalination**, v. 206, n. 1-3, p. 210-214, 2007.

KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R. B. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 27-37, 2011.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAIS, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LESSON. **Wastewater Treatment Methods & Disposal**. Disponível em: <<http://water.me.vccs.edu/courses/ENV149/methods.htm>>. Acesso em: 30 de Setembro de 2010.

LUCAS, C. S. **Medida do tamanho de poro em membranas polimérica de microfiltração utilizando técnica ultrassônica e redes neurais artificiais**. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia nuclear). Ciência e Tecnologia Nucleares, Comissão Nacional de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro.

MACEDO, J. F. **Introdução ao tratamento de efluentes líquido**. Conselho regional de química IV região (SP/MS). Disponível em <http://www.crq4.org.br/downloads/EfluentesLiquidos_jair.pdf>. Acesso em: 27 de setembro de 2010.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. Universidade de São Paulo: Manole Ltda, 2003. 579p.

MANOSSO, F. P.; MENEZES, M.; MENDES, M.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. **Tratamento de efluente têxtil por Separação com Membrana de ultrafiltração**. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, Londrina. Anais do XVI Encontro Anual de Iniciação Científica - EAIC, Brasil, 2007.

MATSUMOTO, T. 1ª CPGRH. **Tecnologias de Tratamento de Efluentes**. Disponível em <[http://www.feis.unesp.br/eventos/palestrascivil/Tratamento de %20Efluentes.pdf](http://www.feis.unesp.br/eventos/palestrascivil/Tratamento_de_%20Efluentes.pdf)>. Acesso em: 01 de outubro de 2010.

MEMBRANE CLASSIFICATION. **Classification of Synthetic Membranes**. Disponível em: <http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT_Chp02.htm>. Acesso em: 28 de outubro de 2010.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano. **Cerâmica**, v. 49, n. 1, p. 120-127, 2003.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; G. NEVES, A.; FERREIRA, H. C. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.

MESSAOUDI, L.; LARBOT, A.; RAFIM, M.; COT, L. Mise au point d'une membrane de microfiltration sur supports tubulaires à base d'une argile

marocaine Fabrication of a microfiltration membrane on tubular supports with a Morocco clay. *L' Industrie Céramique & Verrière*, v. 910, n. 1, p. 831-835, 1995.

MISHRA, T.; PARIDA, K. Transition-metal oxide pillared clays, part 2-A comparative study of textural and acidic properties of manganese(III) pillared montmorillonite and pillared acid-activated montmorillonite. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 147-152, 1997.

MOHAMMADI, T.; PAK A. MAKING ZEOLITE. Effect of calcination temperature of kaolin as a support for zeolite membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 30, n. 3, p. 241-249, 2003.

MOHAMMADI, T.; PAK A. MAKING ZEOLITE. A membrane from kaolin by electrophoresis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 56, n. 1, p. 81-88, 2002.

MOHAMMADI, T.; PAK, A.; KARBASSIAN, M.; GOLSHAN. M. Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane. *Desalination*, v. 168, n. 1, p. 201-205, 2004.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1-2, p. 102-110, 2008.

NOBRE, L. L. S.; ACCHA, W. Aproveitamento de rejeitos da mineração de caulim em cerâmica branca. **HOLOS**, v. 3, n. 1, p. 13-27, 2010.

OLIVEIRA, L. S. B.; CARDOSO, M. O. **Caulim no Brasil - uso consciente e alta produtividade**. Disponível em: <<http://nildocabral.blogspot.com/2010/12/caulim-no-brasil-uso-conciente-e-alta.html>>. Acesso em 9 de fevereiro de 2011.

OSWAL, N.; SARMA, P. M.; ZINJARDE, P. A. Palm oil Mill effluent treatment by a tropical marine yeast. **Bioresource Technology**. v. 85, n. 1, p. 35-37, 2002.

PEISINO, A. L. **Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural**. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Processos químicos Portal laboratórios virtuais de processos químicos. **Membranas**. Disponível em <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view#1>. Acesso em: 11 de novembro de 2010.

RIBEIRO, M. L.; IDE, C. N.; LUCAS, M. A. **Potencialidades dos processos de separação por membranas no tratamento de efluentes aquosos da indústria de couro**. Disponível em: <http://www.abrh.org.br/novo/ii_simp_rec_hibric_centro_oeste_campo_grande69.pdf>. Acesso em 27 de outubro de 2010.

ROCHA, E. C.; VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Extração e pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por permeação em membrana para análise cromatográfica. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 94-97, 2000.

SAFFAJ, N.; YOUNSI, S. A.; PERSIN, M.; CRETIN, M.; ALBIZANE, A.; LARBOT, A. Processing and characterization of TiO₂/ZnAl₂O₄ ultrafiltration

membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay. **Ceramics International**, v. 31, n. 1, p. 205–210, 2005.

SAFFAJ, N.; PERSIN, M.; YOUNSI, S. A.; ALBIZANE, A.; CRETIN, M.; LARBOT, A. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 1-2, p. 110-119, 2006.

SENNÁ, J. A.; FILHO, C. R. S. F. Caracterização e modelagem de argilas utilizadas pela indústria cerâmica por espectroscopia de reflectância e dados multiespectrais ASTER - Um experimento no depósito de ball clay de São Simão, São Paulo. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2005, Goiânia. **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto** - INPE. Brasil, 2005. p. 1903-1910.

SHIMIZU, Y.; OKUNO, Y.; URYU, K.; OHTSUBO, S.; WATANABE, A. Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. **Water Research**, v. 30, n. 10, p. 2385-2392, 1996.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 2002. 111f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas regionais para o processo de microfiltração**. 2009. 163f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordieirita. **Cerâmica**, v. 52, n. 1, p. 276-282, 2006.

SILVA, F. A. N. G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região borborema-seridó (RN)**. 2007. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, M. K.; TESSARO, I. C.; WADA, K. **Biorreatores com membranas, uma alternativa promissora no tratamento de águas e efluentes para reuso**. Oktober Fórum - PPGEQ. 2005. Disponível em <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/8919/000589868.pdf?sequence=1>. Acesso em: 27 de setembro de 2010.

SOUSA, L. D. A.; HARIMA, E.; LEITE, J.Y. P. Alternativas tecnológicas para o rejeito de caulim do apl de base mineral – RN e PB. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. 2007, João Pessoa. **Anais do 2º Congresso de pesquisa e inovação da rede Norte e Nordeste de educação tecnológica**. João Pessoa. Brasil, 2007.

SOUTO, K. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Estudo sobre o tempo de deposição de membranas de TiO₂ para tratamento de efluentes de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2004, salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador, Brasil, 2005a.

SOUTO, K. M.; SILVA, A. A.; CARVALHO, L. H.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Classificação de Membranas Cerâmicas e Poliméricas quanto à faixa de porosidade utilizando um sistema de separação óleo/água em escala de laboratório. **Revista Matéria**, v. 10, n. 3, p. 437-446, 2005b.

TAVARES, R. N. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares com resíduo de caulim**. 2011. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

TECH - **Membrane Technologies for water and wastewater treatment.**
Disponível em: <<http://www.p2pays.org/ref/09/08972.pdf>>. Acesso em: 30 de Setembro de 2010.

TERPSTRA, R. A.; BONEKAMP, B. C.; VERINGA, H. J. Preparation, characterization and some properties of tubular alpha alumina ceramic membranes for microfiltration and as a support for ultrafiltration and gas separation membranes. **Desalination**, v. 70, n. 1-3, p. 395-404, 1988.

TOYA, T.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; OKADA, KIYOSHI. Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and paper sludge ash. **Ceramics International**, v. 32, n. 7, p. 789-796, 2006.

TOYA T.; TAMURA, Y.; KAMESHIMA, Y.; OKADA, K. Preparation and properties of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 983-989, 2004.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p. 119-122, 1997.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes –RJ. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 15-18, 2000.

WANG, J.-Y.; CHOU, K.-S.; LEE, C.-J. Dead-End Flow Filtration of Solid Suspension in Polymer Fluid through an Active Kaolin Dynamic Membrane. **Separation science and technology**, v. 33, n. 16, p. 2513-2529, 1998.

SOUTO, K. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Estudo sobre o tempo de deposição de membranas de TiO₂ para tratamento de

efluentes de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2004, salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador, Brasil, 2005a.

ANEXOS

Tabela 1. Dimensões e retrações das membranas cerâmicas antes e após a sinterização a 900, 1000 e 1100°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Dimensões antes da queima (mm)			Dimensões após a queima (mm)			Retração (%)	
	Comprimento	Diâmetro externo	Diâmetro interno	Comprimento	Diâmetro externo	Diâmetro interno	Comprimento	Diâmetro
900	103,00	10,70	7,66	101,78	10,56	7,426	1,23	3,15
1000	103,00	10,70	7,66	99,98	10,28	7,298	3,0	4,90
1100	103,00	10,70	7,66	94,33	9,466	6,829	9,18	11,30

Tabela 2. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizada a 900°C.

Fluxo (kg/h.m ²) Membranas sinterizadas a 900°C						
Horário (min)		Pressão= 2 Kgf/cm ²			Pressão= 3 Kgf/cm ²	Pressão= 4 Kgf/cm ²
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 1
0	5	21,87	22,36	17,25	27,97	34,83
6	11	22,72	22,13	18,07	29,15	35,05
12	17	24,01	25,99	20,52	29,15	35,26
18	23	24,01	24,89	21,95	30,12	35,37
24	29	24,01	25,77	22,66	30,12	35,59
30	35	24,01	25,77	23,07	30,76	35,59
36	41	24,01	25,77	23,07	30,76	36,6
42	47	24,01	25,77	23,07	30,76	36,6
48	53	24,01	25,77	23,07	30,76	36,6
54	59	24,01	25,77	23,07	30,76	36,6

Tabela 3. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizada a 1000°C.

Fluxo (kg/h.m ²) Membranas sinterizadas a 1000°C						
Horário (min)		Pressão= 2 Kgf/cm ²			Pressão= 3 Kgf/cm ²	Pressão= 4 Kgf/cm ²
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 1
0	5	32,37	33,98	32,54	37,83	47,27
6	11	34,94	36,98	35,01	38,26	47,27
12	17	35,05	37,41	35,32	38,69	47,38
18	23	35,16	38,59	35,52	42,44	47,38
24	29	35,26	38,91	35,93	42,44	47,38
30	35	34,73	38,91	35,73	42,44	47,91
36	41	35,26	38,91	35,42	42,44	47,91
42	47	36,01	38,91	35,52	42,44	48,13
48	53	36,12	38,69	35,52	42,44	48,13
54	59	36,12	38,80	35,32	42,44	48,13
60	65	36,12	38,91	35,42	42,44	48,13
66	71	36,12	38,91	35,52	42,44	48,13
72	77	36,12	38,91	35,52	42,44	48,13
60	65	36,12	38,91	35,52	42,44	48,13

Tabela 4. Fluxos de água dessalinizada permeados pelas membranas cerâmicas sinterizada a 1100°C.

Fluxo (kg/h.m ²) Membranas sinterizadas a 1100°C						
Horário (min)		Pressão= 2 Kgf/cm ²			Pressão= 3 Kgf/cm ²	Pressão= 4 Kgf/cm ²
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 1
0	5	12,87	-	-	13,75	17,95
6	11	13,63	-	-	14,28	18,06
12	17	14,71	-	-	15,79	17,95
18	23	14,92	-	-	16,98	18,06
24	29	15,03	-	-	17,09	17,95
30	35	15,79	-	-	17,30	17,30
36	41	15,14	-	-	17,30	17,30
42	47	15,25	-	-	17,74	17,30
48	53	16,01	-	-	17,62	17,30
54	59	15,68	-	-	17,62	17,30
60	65	15,68	-	-	17,41	17,30
66	71	15,68	-	-	17,20	17,30
72	77	15,68	-	-	17,41	17,30
60	65	15,68	-	-	17,20	17,30
66	71	15,68	-	-	17,20	17,30

72	77	15,68	-	-	17,20	17,30
78	83	15,68	-	-	17,20	17,30

Tabela 5. Fluxos do efluente da indústria têxtil permeados pelas membranas cerâmicas sinterizada a 900, 1000 e 1100°C.

Fluxo (kg/h.m ²) e Pressão= 2 Kgf/cm ²							
Horário (min)		Membrana sinterizada a 900°C		Membrana sinterizada a 1000°C		Membrana sinterizada a 1100°C	
Início	Final	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2
0	5	17,47	17,36	22,19	18,97	5,41	5,41
6	11	17,69	18,33	22,29	20,58	5,62	5,84
12	17	17,69	18,44	22,29	23,15	5,73	5,52
18	23	17,79	18,44	22,72	23,90	5,73	5,52
24	29	18,11	18,86	22,72	23,90	5,73	5,52
30	35	18,11	18,86	22,83	23,90	5,84	5,52
36	41	18,33	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52
42	47	18,54	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52
48	53	18,65	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52
54	59	19,19	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52
60	65	19,19	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52

66	71	19,40	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52
72	77	19,40	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52
60	65	19,40	19,51	22,83	23,90	5,73	5,52

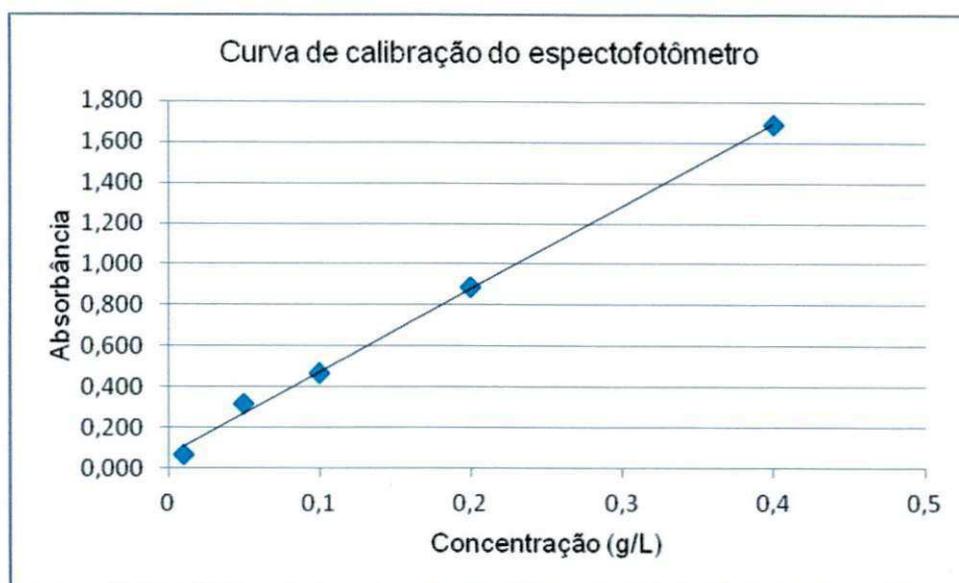


Figura 1. Curva de calibração do espectrofotômetro.

Tabela 6. Fluxos relativos permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

Temperatura de sinterização	900°C	1000°C	1100°C
Fluxo (J / J ₀)	0,740	0,574	0,345
	0,765	0,598	0,365
	0,767	0,634	0,358
	0,769	0,651	0,358
	0,785	0,651	0,358
	0,785	0,652	0,362
	0,804	0,652	0,358
	0,808	0,652	0,358
	0,810	0,652	0,358
	0,822	0,652	0,358
	0,822	0,652	0,358
	0,822	0,652	0,358
	0,822	0,652	0,358