



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**GABRIEL BUARQUE DE MACEDO LIRA**

**REAPROVEITAMENTO DO REJEITO DE UMA  
FÁBRICA DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO  
DE MEMBRANAS MICROPOROSAS**

**ORIENTADORES: PROF. ARMANDO LUCAS CHEREM DA CUNHA, D.Sc.  
ROBERTO BENTES DE CARVALHO, D.Sc.**

**RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL**

**AGOSTO DE 2018**

**Gabriel Buarque de Macedo Lira**

**REAPROVEITAMENTO DO REJEITO DE UMA FÁBRICA DE  
CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS**

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Graduação de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Tatiana Fernandes de Oliveira, D.Sc.

---

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

---

Marcos Tadeu Moura Moutinho, M.Sc.

Orientado por:

---

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

---

Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc.

**RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL**

**AGOSTO DE 2018**

Gabriel Buarque de Macedo Lira

Reaproveitamento do Rejeito de uma Fábrica de Catalisadores para Produção de Membranas Microporosas/ Gabriel Buarque de Macedo Lira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha e Roberto Bentes de Carvalho

1. Resíduos Sólidos; 2. Indústria de Catalisadores; 3. Membranas Microporosas; 4. Morfologia; 5. Conformação; 6. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ);7. Armando Lucas Cherem da Cunha I D.Sc; 8. Roberto Bentes de Carvalho I D.Sc. Reaproveitamento do Rejeito de uma Fábrica de Catalisadores para Produção de Membranas Porosas.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, aos meus pais e irmãs (Clarice, Clóvis, Bárbara e Clarice), pelo amor, compreensão e incentivo ao longo dessa jornada. Por apoiarem minhas decisões e sempre estarem presentes.

Agradeço aos meus amigos pelo companheirismo e momentos de descontração, incentivando e aconselhando durante esta trajetória nos momentos mais difíceis e comemorando em conjunto os momentos de sucesso e superação.

Gostaria de agradecer à meus orientadores, professores Dr. Armando Lucas Cherem da Cunha e Dr. Roberto Bentes de Carvalho, pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento do trabalho, além do incentivo, amizade e confiança.

Agradeço ao grupo do LABAT por contribuir com sugestões, conhecimento e incentivo. Além disso, agradeço também ao CETEM, LabTech e Laboratório Multiusuário de Análise por Difração de Raios-X pelo compartilhamento de equipamentos.

Agradeço à Maria Teresa Scalzer, pelo auxílio nas atividades laboratoriais e na execução das análises térmicas.

Agradeço à banca examinadora pela disponibilidade de vir avaliar o projeto.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Graduação em Engenharia Química.

## **REAPROVEITAMENTO DO REJEITO DE UMA FÁBRICA DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA MICROPOROSA**

Gabriel Buarque de Macedo Lira

Julho, 2018

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Roberto Bentes de Carvalho, D. Sc.

Membranas porosas de microfiltração apresentam-se hoje como uma tecnologia estabelecida para a remoção de sólidos em suspensão e microrganismos presentes em água e efluentes. Comparadas com as membranas poliméricas, as membranas cerâmicas apresentam maior estabilidade em meios com altas temperaturas; com extremos de pH ácido ou básico; e com corrosividade. O presente trabalho tem como objetivo obter membranas cerâmicas microporosas a partir de um resíduo sólido da indústria de catalisadores, buscando agregar valor para um material que hoje é um problema ambiental. O resíduo bruto foi inicialmente seco, sendo em seguida macerado para redução de suas partículas. Foram realizadas análise térmica, bem como espectrometrias de fluorescência e difração de raios-X desse resíduo, observando a presença majoritária de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foram preparadas cinco dispersões, com quatro composições distintas, utilizando moinho úmido de bolas cerâmicas para homogeneização dos componentes presentes. Na dispersão 1 e 2, utilizou-se formulação sem adição de resíduo, utilizando apenas as substâncias puras, com composição escolhida com base em trabalhos da literatura. Na dispersão 3, utilizou-se cerca de 76% de resíduo industrial, com composição similar a dispersão 1 e 2. Nas dispersões 4 e 5, foram adicionados água e Silquest-A-1110, respectivamente, com objetivo de reduzir a viscosidade da dispersão final. As dispersões foram espalhadas em uma placa de gesso, utilizando um molde circular para conformação da membrana. Os corpos cerâmicos, previamente conformados e secos em atmosfera ambiente, foram sinterizados em um forno sob as mesmas razões de aquecimento e resfriados naturalmente até temperatura ambiente, para evitar fraturas na membrana formada. A morfologia das membranas foi observada em um Microscópio Eletrônico. Os resultados indicaram que o uso de Silquest-A1110 como redutor de viscosidade da dispersão contendo resíduo possibilitou melhor conformação da membrana, apresentando poucas fraturas após a sinterização, principalmente nas bordas. As membranas produzidas a partir das diferentes dispersões apresentaram morfologias microporosas, com poro médio superficial dentro da faixa esperada de 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ , mostrando ser promissor a destinação do resíduo industrial para a produção de membranas.

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	1
2	Objetivos .....	4
3	Revisão Bibliográfica .....	4
3.1	Economia Circular .....	4
3.2	Contextualização do Rejeito .....	5
3.2.1	Componente Ativo - Zeólita Y .....	5
3.2.2	Matriz Sintética - Sílica .....	6
3.2.3	Matriz Ativa - Alumina .....	6
3.2.4	Matriz Inerte - Caulim .....	6
3.3	Caracterização do Rejeito .....	6
3.3.1	Fluorescência de Raio-X (FRX) .....	6
3.3.2	Difração de Raios-X (DRX) .....	7
3.3.3	Análise Térmica .....	8
3.4	Conceitos Gerais de Membranas .....	8
3.5	Métodos de Preparação de Membranas Cerâmicas .....	12
3.5.1	<i>Slip Casting</i> .....	13
3.5.2	<i>Tape Casting</i> .....	13
3.5.3	Prensagem .....	13
3.5.4	Extrusão .....	14
3.5.5	Processo Sol-gel .....	14
3.5.6	Revestimento por Imersão ( <i>Dip Coating</i> ) .....	15
3.5.7	Deposição Química a Vapor .....	15
3.6	Métodos de Caracterização de Membranas .....	15
3.6.1	Microscopia Eletrônica .....	16
3.6.2	Porosimetria pelo Método da Intrusão de Mercúrio .....	17
3.6.3	Permeabilidade .....	18
3.6.4	Rejeição .....	19
4	Materiais e Métodos .....	20
4.1	Produtos Químicos .....	20
4.2	Equipamentos .....	21
4.3	O Rejeito .....	21
4.4	Técnicas Gerais Utilizadas .....	21
4.4.1	Quarteamento do Rejeito .....	21
4.4.2	Secagem do Rejeito e Maceração .....	22
4.4.3	Análise Granulométrica e Moagem .....	22

4.4.4	Análise por Fluorescência de Raios X (FRX) .....	22
4.4.5	Análise por Difração de Raio X (DRX).....	23
4.4.6	Análise Térmica.....	23
4.4.7	Preparação da Membrana.....	23
4.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
5	Resultados e Discussão.....	34
5.1	Análise Granulométrica e Moagem .....	34
5.2	Fluorescência de Raio X .....	39
5.3	Difração por Raio X.....	39
5.4	Análise Térmica.....	40
5.5	Produção da Membrana.....	42
5.5.1	Membrana Padrão (Branco) .....	42
5.5.2	Membrana com Rejeito .....	43
5.6	Miscroscopia Eletrônica de Varredura.....	43
6	Conclusão .....	46
7	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	47
8	Referências Bibliográficas.....	48
9	Apêndice 1 .....	51
9.1	Imagens do MEV da Membrana da 1ª Dispersão, parte Inferior (Membrana Padrão, Cowles+Moinho) .....	51
9.2	Imagens do MEV da Membrana da 1ª Dispersão, parte Superior (Membrana Padrão, Cowles+Moinho) .....	53
9.3	Imagens do MEV da Membrana da 2ª Dispersão, parte Inferior (Membrana Padrão, Moinho) .....	55
9.4	Imagens do MEV da Membrana da 2ª Dispersão, parte Superior (Membrana Padrão, Moinho) .....	57
9.5	Imagens do MEV da Membrana da 3ª Dispersão Parte Inferior (Membrana com Rejeito Inicial) .....	59
9.6	Imagens do MEV da Membrana da 4ª Dispersão, Parte Inferior (Membrana com Rejeito e Dobro de Água) .....	60
9.7	Imagens do MEV da Membrana da 5ª Dispersão, Parte Inferior (Membrana com Rejeito e Silquest A-1110) .....	62
10	Apêndice 2.....	64
11	Apêndice 3.....	67
	Parte do presente trabalho foi aceito para publicação em Congresso Científicos:.....	67

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Economia Circular. Fonte: [7].....	5
Figura 2 - Representação da Seção Transversal de Membranas Planas, com Indicação de Diferentes Tipos de Morfologia: Densas ou Porosas; Isotrópicas ou Anisotrópicas; Integrais ou Compostas. Fonte: [2] .....	9
Figura 3 - Principais Modos de Operação do Processos com Membranas. Fonte:[18] .....	11
Figura 4 - Módulos de Permeação de Membranas Planas do Tipo Placa e Quadro. Fonte: [3].....	12
Figura 5 - Módulos de Permeação de Membranas Planas do Tipo Espiral. Fonte: [3] .....	12
Figura 6 - Representação Esquemática da Produção de Membranas Cerâmicas pela Técnica de Tape Casting. Fonte: [20] .....	13
Figura 7 - Exemplos de Cabeçotes de Extrusão para Formação de Membrana. Fonte: [20] .....	14
Figura 8 - Caracterização de uma Membrana de Microfiltração por MEV e Analisador de Imagens. Fonte: [17] .....	16
Figura 9 - Preparo da Dispersão Utilizando Dispensor <i>Cowles</i> .....	24
Figura 10 - Conformação Prévia da Membrana Realizada com a Dispersão sendo Preparada Somente com o Dispensor <i>Cowles</i> , por 30 Minutos.....	25
Figura 11 - Melhor Homogeneidade da 1ª Dispersão, Após Moinho de Bolas Cerâmicas por 48 horas. ....	26
Figura 12– Conformação Realizada com a Dispersão sendo Preparada no Moinho de Bolas Cerâmicas, por 48 horas. ....	27
Figura 13 - Corpo Verde Após 1 Dia de Secagem em Temperatura Ambiente.....	27
Figura 14 - Acompanhamento da Temperatura do Forno em Relação a Programação de Temperatura.....	28
Figura 15 - Membrana Final Formada Após Queima. ....	28
Figura 16 - Conformação da Membranas Preparada a Partir da Dispersão com Adição de Água. ....	31
Figura 17 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Alumina sem Moagem...34	
Figura 18 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Carbonato de Cálcio sem Moagem. ....	35
Figura 19 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Alumina Após o Processo de Moagem. ....	36
Figura 20 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Carbonato de Cálcio Após o Processo de Moagem. ....	37
Figura 21 - Distribuição Granulométrica das Partículas do Rejeito Industrial Após o Processo de Moagem. ....	38
Figura 22 - Difratograma do Rejeito Industrial. Fonte: [34].....	40
Figura 23 - Isoterma a 45°C do Rejeito Industrial Feito em Atmosfera de Nitrogênio. ....	41
Figura 24 - Curvas TG, DTG, DTA e DSC do Rejeito. ....	42
Figura 25 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.....	51
Figura 26 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.....	51
Figura 27 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.....	52



Figura 28 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região D, Elétron Retroespalhado.....	52
Figura 29 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região E, Elétron Retroespalhado.....	53
Figura 30 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região F, Elétron Retroespalhado.....	53
Figura 31 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região G, Elétron Retroespalhado.....	54
Figura 32 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região H, Elétron Retroespalhado.....	54
Figura 33 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.....	55
Figura 34 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.....	55
Figura 35 - Fotomicrografia com Ampliação de 1500x, Região C, Elétron Retroespalhado.....	56
Figura 36 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região D, Elétron Secundário.....	56
Figura 37 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região E, Elétron Retroespalhado.....	57
Figura 38 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região F, Elétron Retroespalhado.....	57
Figura 39 - Fotomicrografia com Ampliação de 1500x, Região G, Elétron Retroespalhado.....	58
Figura 40 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região H, Elétron Secundário.....	58
Figura 41 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.....	59
Figura 42 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron retroespalhado.....	59
Figura 43 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.....	60
Figura 44 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.....	60
Figura 45 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.....	61
Figura 46 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.....	61
Figura 47 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.....	62
Figura 48 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.....	62
Figura 49 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.....	63
Figura 50 - Fotomicrografia da Membrana da 1ª Dispersão parte Inferior.....	64
Figura 51 - Membrana da 1ª dispersão parte Superior. ....	65
Figura 52 - Fotomicrografia da Membrana da 2ª Dispersão parte Inferior.....	65
Figura 53 - Fotomicrografia da Membrana da 2ª Dispersão parte Superior. ....	65
Figura 54 - Fotomicrografia da Membrana da 3ª Dispersão parte Inferior.....	66
Figura 55 - Fotomicrografia da Membrana da 4ª Dispersão parte Inferior.....	66

Figura 56 - Fotomicrografia da Membrana da 5ª Dispersão parte Inferior.....67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos Químicos Utilizados na Dispersão. ....	20
Tabela 2- Composição da 1ª Dispersão. ....	24
Tabela 3 - Composição da 2ª Dispersão. ....	29
Tabela 4 - Composição da 3ª Dispersão, Dispersão Empregando o Rejeito Industrial. .....	30
Tabela 5 - Composição da Formulação da 4ª Dispersão, Dispersão Empregando o Rejeito e Dobro de Água. ....	30
Tabela 6 - Composição da Formulação da 5ª Dispersão, Dispersão Empregando o Rejeito e Silquest A-1110. ....	31
Tabela 7 - Peneiramento da Alumina sem Moagem. ....	34
Tabela 8 - Peneiramento do Carbonato de Cálcio sem Moagem. ....	35
Tabela 9 - Peneiramento da Alumina Após o Processo de Moagem. ....	36
Tabela 10 - Peneiramento do Carbonato de Cálcio Após o Processo de Moagem. ....	37
Tabela 11 - Peneiramento do Rejeito Industrial Após o Processo de Moagem. ....	38
Tabela 12 - Composição Elementar do Rejeito. ....	39
Tabela 13 - Tamanho de Poro Médio nas Superfícies das Membranas Produzidas. ....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

- $\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética [Å];  
 $d$  = espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente  
arranjada [Å];  
 $\theta$  = ângulo de difração [°].  
 $r_p$  = é o raio do poro [m];  
 $\gamma$  = é a tensão superficial na interface mercúrio/ar [N/m];  
 $\theta$  = é o ângulo de contato entre o mercúrio e a membrana [°];  
 $P$  = é a pressão aplicada [Pa].  
 $J$  = fluxo permeado [m/s];  
 $\Delta p$  = pressão transmembrana [Pa];  
 $\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s];  
 $R_m$  = resistência da membrana [m<sup>-1</sup>].  
 $\varepsilon$  = porosidade da membrana;  
 $\tau$  = fator de tortuosidade dos poros;  
 $\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s];  
 $\Delta x$  = espessura da membrana [m];  
 $Lp$  = permeabilidade hidráulica [m.Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>].  
 $R_o$  = coeficiente de retenção observado [%];  
 $C_p$  = concentração do componente na corrente de permeado permeado [mg/L ou  
turbidez];  
 $C_b$  = concentração do componente na corrente de alimentação (bulk) [mg/L ou  
turbidez];

# 1 INTRODUÇÃO

Resíduos sólidos industriais são materiais gerados durante processos produtivos de indústrias de qualquer segmento. Esses resíduos, quando descartados de forma inadequada, podem oferecer sérios riscos ao meio ambiente e à saúde humana, contaminando as águas e o solo [32]. O destino dos resíduos sólidos tornou-se uma grande preocupação no mundo atual e vem enfrentando cada vez mais imposições legais, além da vigilância maior da população e empresários, com o aumento da conscientização em relação ao meio ambiente. Em 2012, foi lançada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) instituindo o processo de construção do Plano Nacional de Resíduos Sólidos que contempla a problemática dos diversos tipos de resíduos gerados, as alternativas de gestão e gerenciamento passíveis de implementação, planos de metas, programas, projetos e ações correspondentes. [33]

As indústrias estão cada vez mais voltadas para práticas sustentáveis, tal como reutilização dos seus rejeitos, que além do apelo ambiental também traz um retorno econômico pela agregação de valor.

A destinação dos resíduos sólidos produzidos pela indústria de catalisadores consiste em um paradigma para o segmento, pois os volumes são grandes e o tratamento acaba por se tornar economicamente inviável, sendo assim muitas vezes esse material é simplesmente estocado. A maior parte desse material é composto por aluminossilicatos, mas também podem ser encontradas pequenas concentrações de carbonatos e sulfatos, além de traços de terras raras. Como encontrar a solução para a destinação desse resíduo configura-se como um gargalo para essa indústria, este trabalho procura reaproveitar o rejeito do filtro prensa de uma fábrica de catalisadores para produção de membranas cerâmicas de microfiltração planas.

As membranas têm algumas vantagens sobre as técnicas convencionais de separação. Nelas o processo ocorre sem mudança de fases, são altamente seletivas aos solutos de interesse, possuem facilidade de escalonamento, menores custos energéticos, com indicadores econômicos favoráveis aos investidores. Devido a essas razões, as tecnologias com membranas são implementadas em larga escala hoje em dia. Diversos tipos de membranas estão em uso atualmente, com diferentes geometrias, e morfologias adequadas a aplicação desejada, com alguns processos implementados industrialmente e outros em estágio de pesquisa e desenvolvimento [1].

As membranas de microfiltração usualmente são poliméricas, em função da flexibilidade de obter diferentes tipos de morfologias, mas membranas cerâmicas também são comercializadas por algumas empresas, entre as vantagens das membranas cerâmicas temos: ser quimicamente inerte e estável a altas temperaturas, tornando essas membranas particularmente apropriadas para as indústrias alimentícias, de biotecnologia e para aplicações farmacêuticas nas quais é requerido repetidas esterilizações com vapor e limpeza com soluções agressivas [2]. Elas também podem ser utilizadas para purificação de água e tratamento de esgoto [3].

A aplicação de membranas cerâmicas microporosas tem crescido devido a sua excelente estabilidade química, térmica e mecânica; maior vida útil; e elevada eficiência de separação [4]. O número de aplicações das membranas cerâmicas é bastante abrangente e está em fase de crescimento. Estima-se que o mercado das membranas cerâmicas têm crescido cerca de 15% ao ano, apesar das indisponibilidades de dados detalhados sobre suas aplicações comerciais [5].

As aplicações de membranas cerâmicas de alumina são limitadas devido ao alto custo das matérias-primas e elevada temperatura de sinterização durante a fabricação. Sendo assim, o desenvolvimento de membranas cerâmicas de caulim ou a partir de resíduos seria uma proposição atrativa, visto que o caulim é uma das matérias-primas para produção de membranas de menor custo [4].

O grupo do Laboratório de Análises Térmicas (LABAT) da UFRJ é reconhecido principalmente por suas pesquisas com análise térmica e materiais cerâmicos, um dos trabalhos desenvolvidos anteriormente pelo grupo, utilizando o mesmo rejeito empregado neste trabalho, estudava a sua compatibilidade para a produção de cerâmicas brancas e refratários, sendo o Projeto de Final de Curso dos químicos industriais Stella Fortuna do Valle e Mateus Lodi Segatto, apresentado em Julho de 2016. Entre as linhas de pesquisas do LABAT o desenvolvimento de membranas cerâmicas nunca havia sido abordado. Logo, este trabalho configura-se como pioneiro no tema, expandindo as linhas de pesquisa do LABAT para a síntese e caracterização de membranas cerâmicas.

Os objetivos deste trabalho incluem: a caracterização do rejeito da fábrica de catalisadores; o desenvolvimento do método de produção e as formulações das membranas microporosas; e a caracterização das membranas formadas.

O texto do presente trabalho está dividido em onze capítulos, descritos resumidamente a seguir. Nesse **Capítulo 1**, foram destacadas as principais motivações do trabalho.

O **Capítulo 2**, apresenta os objetivos do trabalho.

O **Capítulo 3** apresenta as bases teóricas necessárias para compreensão do trabalho desenvolvido, incluindo o estado da arte em relação a síntese e caracterização de membranas cerâmicas; contextualização e caracterização do resíduo sólido utilizado; e problemática ambiental.

Os materiais e métodos são apresentados no **Capítulo 4**, descrevendo as metodologias e técnicas analíticas empregadas na execução do trabalho, bem como os equipamentos e os produtos químicos utilizados.

Os resultados do trabalho desenvolvido constituem o **Capítulo 5**, no qual: foi avaliado o método de produção das membranas a ser empregado; os resultados da caracterização estrutural e composicional do resíduo sólido; o efeito da formulação da dispersão original na conformação da membrana final; e caracterização morfológica das membranas produzidas.

O **Capítulo 6** tem como finalidade descrever as principais conclusões do presente trabalho.

O **Capítulo 7** apresenta algumas sugestões para trabalhos futuros para a área de pesquisa de síntese de membranas cerâmicas a partir de resíduos sólidos industriais.

No **Capítulo 8** são apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas no trabalho, que respaldam o estado da arte do tema estudado.

No **Capítulo 9 e 10** são apresentadas, em forma de apêndice, as fotomicrografias obtidas das superfícies das membranas produzidas.

No **Capítulo 11** é um apêndice com informação extra sobre o trabalho.

## **2 OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho incluem: a caracterização do rejeito da fábrica de catalisadores; o desenvolvimento do método de produção e as formulações das membranas microporosas; e a caracterização das membranas formadas.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A revisão bibliográfica contém os conceitos gerais referentes a preparação de membranas, com enfoque para preparação e caracterização de membranas cerâmicas microporosas, além da contextualização e caracterização do rejeito utilizado e conceitos de economia circular.

### **3.1 ECONOMIA CIRCULAR**

Desde o início do desenvolvimento industrial o homem vem seguindo um modelo linear de produção de bens no qual ocorre a extração de matéria prima, a fabricação, o uso dos produtos, e por fim, o seu descarte. Tal comportamento utilizado, por tanto tempo em escala global, está provocando a escassez dos recursos naturais, mas também causando outros impactos negativos ao meio ambiente como a poluição, degradação e a intoxicação de ecossistemas e de seres humanos [6].

Como solução foi desenvolvida a economia circular que é um conceito baseado na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia. Substituindo o conceito de fim-de-vida da economia linear, por novos fluxos circulares de reutilização, restauração e renovação, em um processo integrado. Dessa forma, o valor dos produtos, materiais e recursos são mantidos na economia pelo maior tempo possível e a geração de resíduos é minimizada. A economia circular é vista como um elemento chave para promover a dissociação entre o crescimento econômico e o aumento no consumo de recursos, relação até aqui vista como inexorável [7].



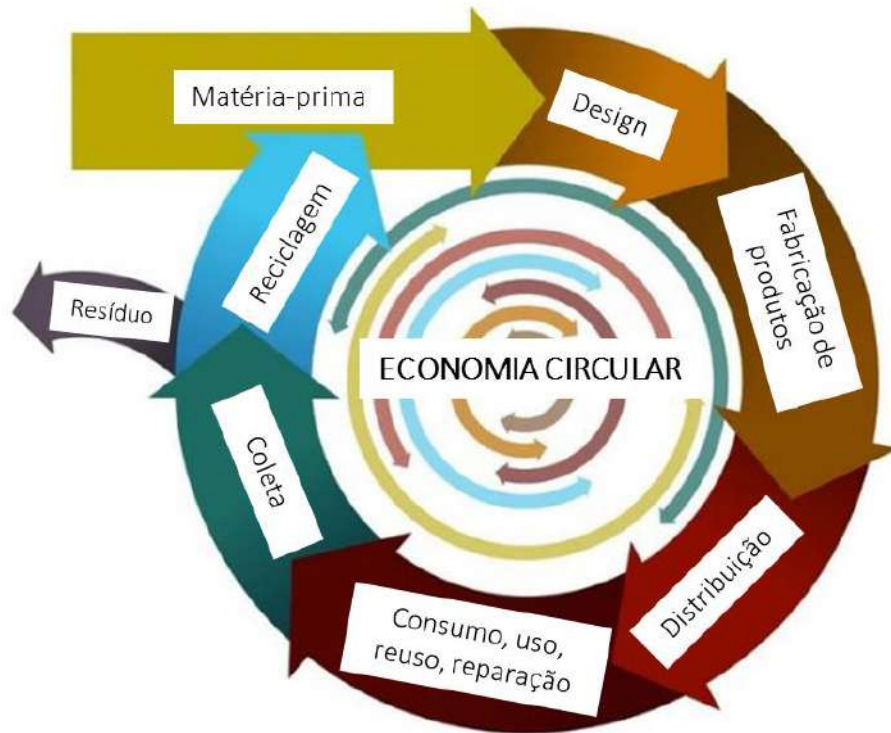


Figura 1 - Economia Circular. Fonte: [7]

## 3.2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO REJEITO

O rejeito provém de uma fábrica que produz catalisadores para aplicação em processos de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Este catalisador é composto basicamente por 4 partes: o componente ativo, a zeólita Y; a matriz sintética, a sílica; a matriz inerte, o caulim; e a matriz ativa, a alumina.

### 3.2.1 Componente Ativo - Zeólita Y

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  (sendo  $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$ ) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. No caso da zeólita Y (faujasita) os tetraedros  $TO_4$  são a base de  $[SiO_4]^{4-}$  e  $[AlO_4]^{5-}$  [8 e 9].

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, nos quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço

intracristalino moléculas cujas dimensões são inferiores a um determinado valor crítico, que varia de uma zeólita a outra [8].

A eficiência da capacidade de troca catiônica das zeólitas pode ser explicada pelo desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade do sistema, sendo uma função da relação Si/Al. A aplicação de zeólitas como catalisadores se justifica pelas superfícies ativas de suas estruturas, dotadas de cavidades internas com passagens e vazios, e da propriedade de troca iônica. Sendo assim, é o principal componente, responsável pela atividade e seletividade do catalisador [10].

### **3.2.2 Matriz Sintética - Sílica**

Responsável pela aglutinação dos diversos componentes do catalisador, possui forte influência sobre a acessibilidade das moléculas as cavidades internas do catalisador.

### **3.2.3 Matriz Ativa - Alumina**

Promove o pré-craqueamento de moléculas orgânicas grandes que são incapazes de penetrar nos poros das zeólitas, permitindo assim a geração de frações menores que conseguem acessar os sítios ativos do componente zeolítico.

### **3.2.4 Matriz Inerte - Caulim**

Responsável por regular a atividade do componente, ou seja, controla a atividade do catalisador para que não haja um fracionamento excessivo. Além disso, aprimora as propriedades mecânicas.

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO**

### **3.3.1 Fluorescência de Raio-X (FRX)**

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra (análise qualitativa), assim como, estabelecer a proporção (análise quantitativa) de cada elemento químico presente na amostra [11].

No FRX uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos das moléculas da substância que se pretende analisar [11].

Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração [12].

Dessa forma, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X [12].

Pode-se dizer que a FRX hoje está bem disseminada na comunidade científica, por sua habilidade em determinar elementos químicos, geralmente de forma rápida, sem destruir a matriz, com baixo custo operacional e com fácil preparo da amostra [12].

### 3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização, a difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível, porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos, separados entre si, por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [13].

A difração de um feixe de raios-X por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva, causada pela incidência de um feixe de raios-X em direção a um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de empalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 1), quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda [14].

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta, \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética [Å];

$d$  = espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada [Å];

$\theta$  = ângulo de difração [°].

A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, como as propriedades da unidade celular do cristal e sua simetria [14].

Dentre as vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois, o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases [13].

### 3.3.3 Análise Térmica

Conceitua-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que permitem acompanhar as mudanças de propriedades física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, submetido a uma programação controlada de temperatura [15].

As vantagens da análise térmica são muitas dentre elas: necessidade de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios; variedade de resultados em um único gráfico; e falta de exigência no preparo prévio da amostra. A sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, de polímeros, vidros, dentre outras. Contudo, existem algumas desvantagens, como: o custo relativamente alto dos equipamentos e o fato de ser uma técnica destrutiva (para a amostra) [15].

A seguir serão descritas algumas técnicas de análise térmica:

- **Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)**

TG é a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra sob uma programação de temperatura, em função do tempo ou temperatura. Já a DTG, nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo [16].

- **Análise Térmica Diferencial (DTA)**

A DTA determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura [16].

- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

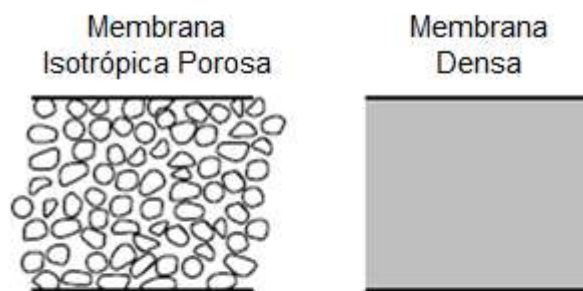
Técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [16].

## 3.4 CONCEITOS GERAIS DE MEMBRANAS

Membranas tem um importante lugar nas tecnologias de separação e são usadas em uma grande variedade de aplicações. De uma forma geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e permite um componente da mistura permear livremente, enquanto restringe a permeação de outros componentes, ou seja, restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases [2 e 17]. A força motriz para separação pode ser gradiente de pressão ( $\Delta P$ ), gradiente de concentração ( $\Delta C$ ), gradiente de potencial elétrico ( $\Delta E$ ) e gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) [18]. A corrente de alimentação é a corrente, que chega a membrana, o líquido que passa pela membrana é chamado de permeado, enquanto o retido ou concentrado são os constituintes, que não passaram pela membrana [19].

As membranas podem ser classificadas entre densas, não possuem poros, e porosas. Ainda dentro dessa classificação, podem ser isotrópicas, que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, ou anisotrópicas, que possuem variação nas suas características morfológicas ao longo de sua espessura. Nas membranas anisotrópicas o tamanho de poro decresce gradualmente ao longo da espessura na direção da superfície onde ocorre a separação ou existe uma fina camada na parte superior, que realizará a separação, e um suporte com maior tamanho de poro para garantir resistência mecânica, mais comum para membranas densas. Em ambos os casos, a presença de poros menores, ou mesmo ausência para membranas densas, somente na parte superficial reduz a resistência ao transporte através da membrana, quando comparada com uma membrana com poros pequenos em toda a sua extensão. Caso a camada seletiva e o suporte poroso sejam feitos do mesmo material, a membrana é dita integral, caso contrário, nomeasse de membrana composta. Exemplos são vistos na Figura 2.

### Membranas Isotrópicas ou Simétricas



### Membranas Anisotrópicas

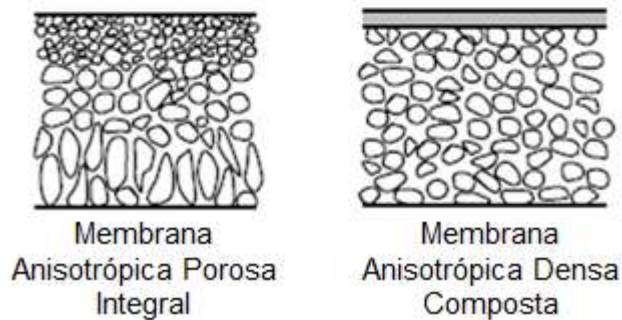


Figura 2 - Representação da Seção Transversal de Membranas Planas, com Indicação de Diferentes Tipos de Morfologia: Densas ou Porosas; Isotrópicas ou Anisotrópicas; Integrais ou Compostas. Fonte: [2]

Nas membranas densas o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, e nas porosas o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana [17].

Ainda existem as membranas eletricamente carregadas, elas podem ser densas ou microporosas, mas geralmente são membranas microporosas muito finas, com a parede dos poros contendo íons carregados positivamente ou negativamente. Uma membrana com íons carregados positivamente é uma membrana trocadora de ânions, porque atrai ânions do fluido ao redor. Enquanto que as membranas com íons carregados negativamente é uma membrana trocadora de cátions. A separação com membranas carregadas é realizada principalmente pela exclusão de íons de mesma carga da membrana, e com menor ou nenhuma influência pelo tamanho de poro [4].

Na caracterização de membranas dois parâmetros são normalmente empregados: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos as suas propriedades de transporte. Para membranas porosas características: como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Independentemente do tipo de membrana, propriedades de transporte (como permeabilidade a gases ou líquidos), bem como a sua capacidade seletiva ao soluto de interesse, são utilizadas como parâmetros característicos dos processos [17].

As membranas podem ser orgânicas e inorgânicas. Sendo as mais comuns as membranas poliméricas seguidas das membranas cerâmicas. As vantagens das membranas cerâmicas são a: elevada estabilidade térmica; alta estabilidade química; biocompatibilidade de materiais específicos; boa resistência a erosão; e baixa compactabilidade sob altas pressões. Em compensação as membranas cerâmicas apresentam alto custo e difícil controle na distribuição de tamanho de poro comparativamente as membranas orgânicas [20].

Existem diversos processos que utilizam membranas, entre eles temos: microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração que utilizam membranas porosas e osmose inversa, pervaporação e permeação de gases que utilizam membranas densas.

Microfiltração refere-se ao processo de filtração que usa membranas porosas para separar partículas com diâmetros entre 0,1 e 10 $\mu$ m. A primeira aplicação em larga escala de membranas de microfiltração foi a filtração de microrganismos em água potável. O teste foi desenvolvido na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial, como um método rápido para monitorar contaminações no suprimento de água [2]. As membranas porosas são tipicamente usadas para separações sólido-líquido e sólido-gás [19].

O mecanismo que rege a microfiltração é a separação por exclusão de tamanhos, ou seja, partículas com diâmetro maior que o maior tamanho de poro da membrana são retidas, enquanto partículas com diâmetro menor permeiam ou são parcialmente retidas.

O processo de separação por membrana pode ser operado principalmente em filtração frontal ou *dead-end* (sem saída do concentrado), onde o fluxo de alimentação e do permeado são perpendiculares a superfície da membrana e a única saída é através da membrana, e filtração transversal ou *cross flow* (com saída de concentrado) onde o fluxo da alimentação é paralelo a superfície da membrana, tendo uma corrente saída de concentrado e outra de saída de permeado. Os dois

mecanismos de operação podem ser vistos na Figura 3, onde: F - alimentação, P - permeado, C - concentrado e M – membrana [18].

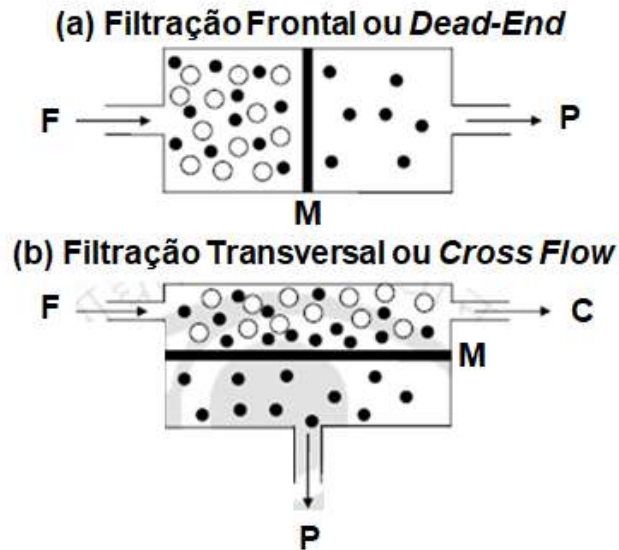


Figura 3 - Principais Modos de Operação do Processos com Membranas.  
Fonte:[18]

F - alimentação, P - permeado, C - concentrado e M – membrana

Ainda existe o modo de operação semi *dead-end* no qual a unidade de membranas é inicialmente operada em filtração *dead-end* e quando a pressão para manter o fluxo pela membrana alcançar um determinado valor máximo, a membrana passa a ser operada em *crossflow* com fluxo reverso de ar ou da solução permeada, limpando assim a membrana. Após um certo tempo de limpeza, o sistema é revertido novamente para operação *dead-end*.

As membranas podem ser conformadas nas configurações plana, tubular, fibras ocas, entre outras. Na produção de membranas a configuração plana possui as seguintes vantagens: facilidade de produção, uma vez que não necessita de extrusão, dispensando assim o maquinário para tal, e possibilidade de construção de módulos do tipo placa-quadro e espiral (Figuras 4 e 5), o que aumenta a área de permeação/volume, possuindo densidades de empacotamento compatíveis aos módulos com membranas tubulares.

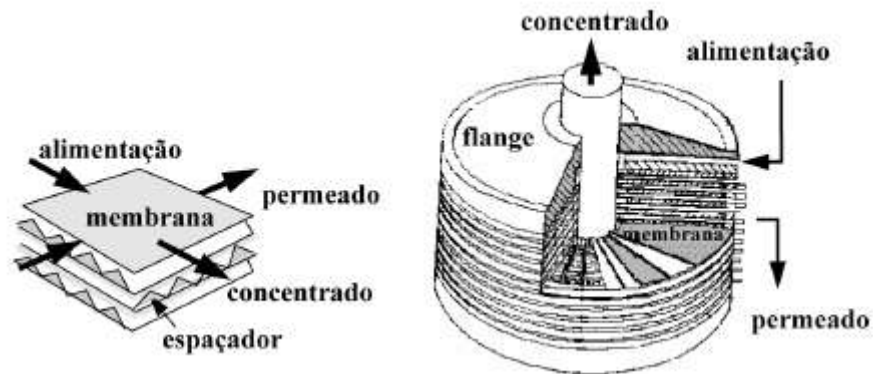


Figura 4 - Módulos de Permeação de Membranas Planas do Tipo Placa e Quadro. Fonte: [3]

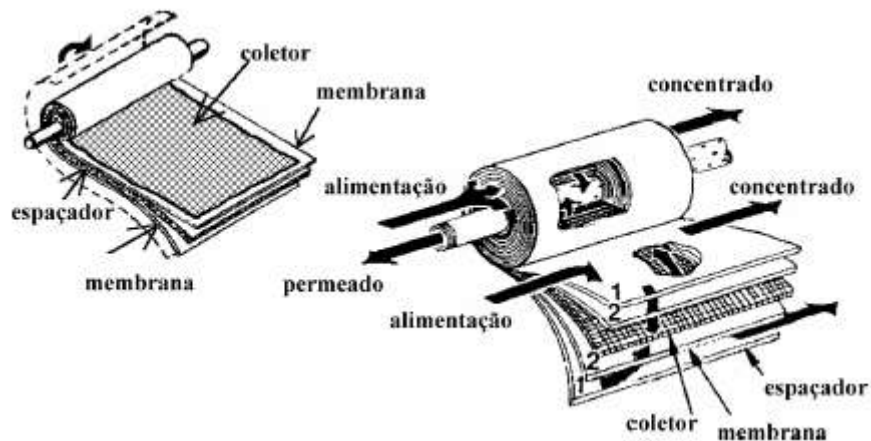


Figura 5 - Módulos de Permeação de Membranas Planas do Tipo Espiral. Fonte: [3]

### 3.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS

Usualmente, a membrana cerâmica é formada pela conformação de pós em um formato desejado, seguido da consolidação do corpo verde por sinterização. Geralmente são envolvidos os principais estágios [18]:

- 1) Seleção da matéria prima inorgânica apropriada e precursores
- 2) Preparação do pó/pasta para fabricação de membrana
- 3) Fabricação ou conformação da membrana
- 4) Tratamento térmico (sinterização)

Há inúmeros processos de fabricação ou conformação de membranas cerâmicas, a seguir alguns processos de fabricação ou conformação para esse tipo de membrana.



### 3.5.1 Slip Casting

É um dos métodos mais comuns para a produção de membranas cerâmicas. É tradicional, mas o tempo de moldagem é usualmente muito longo. Além disso, durante a moldagem, é difícil controlar a espessura da membrana.

O método consiste em ter uma dispersão bem misturada dos pós, colocada em um molde poroso. O solvente da dispersão é extraído para os poros do molde por capilaridade. As partículas da dispersão são consolidadas na superfície do molde, formando uma camada de partículas. É importante que a formação da camada consolidada seja rápida para que a suspensão de partículas não penetre nos poros do molde. O tamanho de poro da membrana é principalmente dependente do tamanho de partícula dos pós usados na dispersão [21].

### 3.5.2 Tape Casting

É um método bem conhecido para fabricação de folhas planas de membrana cerâmica. O processo é composto por 2 passos: o preparo da dispersão e a conformação. O processo precisa de uma dispersão de pós inorgânicos que contêm agentes de liga e plastificantes, longas cadeias poliméricas que auxiliam na flexibilidade. A dispersão é colocada em um reservatório atrás de uma faca moldadora, sob uma esteira. A esteira é colocada em movimento e a distância entre a lâmina da faca e o suporte determina a espessura da membrana formada, o processo pode ser visto na Figura 6 [20].

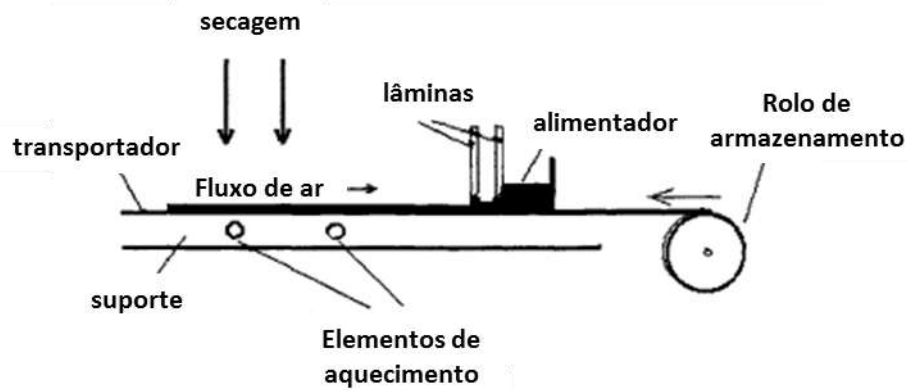


Figura 6 - Representação Esquemática da Produção de Membranas Cerâmicas pela Técnica de Tape Casting. Fonte: [20]

### 3.5.3 Prensagem

O método de prensagem uniaxial é de baixo custo e adequado para grandes volumes de produção de formatos geométricos simples. O pó é compactado em uma matriz rígida por aplicação de pressão em uma única direção axial através de um pistão. A prensagem uniaxial é classificada em dois tipos: prensagem molhada e prensagem a seco. A prensagem molhada envolve a adição de agentes ligantes, compostos orgânicos como etilenoglicol, ao material cerâmico para conformação e a prensagem a seco envolve somente os pós secos, sem nenhum agente ligante.

Durante a fabricação, cuidados devem ser tomados para evitar formação de rachaduras na membrana, que podem ser causadas pelo enclausuramento de ar e distribuição de pressão desuniforme. Este método é amplamente usado para preparação de discos de membrana inorgânica [18].

### 3.5.4 Extrusão

Extrusão pode ser definida como um processo mecânico, onde uma pasta cerâmica é bombeada através de uma matriz, adquirindo a forma, denominada de extrusado. Configurações tubulares podem ser obtidas por este processo e são adaptadas a filtração transversal ou *crossflow* [20].

A conformação é possível somente se a pasta, formada a partir dos pós, tiver propriedades reológicas próximas as das argilas (pseudoplásticas), sendo necessário a adição de compostos orgânicos aos pós inorgânicos. Os parâmetros mais importantes são o tamanho do grão cerâmico, a natureza e a proporção dos aditivos. Cada pó reage diferentemente e o preparo da pasta, com boas características reológicas, é muito empírico [20].

Na conformação realizada por extrusão, a pasta é mantida sob vácuo para impedir a presença de bolhas. A pasta é forçada pela abertura de um cabeçote com a ajuda de um parafuso sem fim, no caso da indústria, ou um pistão, no caso de laboratório [20]. Exemplos de cabeçotes podem ser vistos na Figura 7.

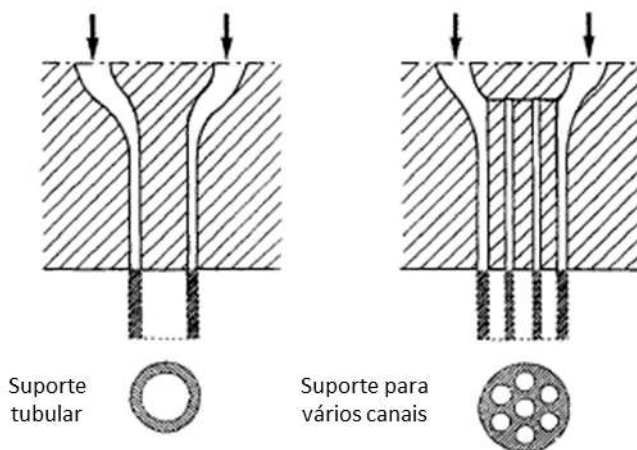


Figura 7 - Exemplos de Cabeçotes de Extrusão para Formação de Membrana.  
Fonte: [20]

### 3.5.5 Processo Sol-gel

O processo sol-gel para fabricação de membrana cerâmicas é escolhido quando o tamanho de poro da membrana deve ser finamente controlado e muito pequeno. Existem duas rotas principais para preparação de membranas usando este método [4]:

- Rota coloidal - um sal metálico é misturado com água para formar a sol, que reveste o suporte da membrana para formar um gel coloidal [4].
- Rota polimérica - um precursor metal-orgânico é misturado com um solvente orgânico para formar a sol, que reveste o suporte da membrana onde forma um gel polimérico [4].

### 3.5.6 Revestimento por Imersão (*Dip Coating*)

Uma suspensão viscosa reveste um suporte adequado e os fatores críticos são: viscosidade da suspensão; e tempo e velocidade de revestimento. O processo de secagem começa simultaneamente com o processo de revestimento [4].

### 3.5.7 Deposição Química a Vapor

Esta técnica é empregada para modificar os poros de membranas suportadas, pela deposição de filmes finos em um substrato, pela reação de um ou vários precursores em fase gasosa, próximo a superfície, dentro ou ao redor dos poros do substrato. A deposição do filme pode ser realizada de várias formas como decomposição térmica, oxidação e hidrólise [22].

O método consiste de uma reação química que deposita camadas de diferentes compostos em um suporte, podendo ser de mesma natureza química do suporte. A reação ocorre majoritariamente no meio gasoso ao redor do suporte. O sistema consiste de uma mistura de gases reativo e de arraste, uma câmara de reação, e um sistema para disposição final e tratamento dos gases de exaustão[4].

## 3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS

Independente da técnica empregada no preparo de uma membrana é sempre importante a sua caracterização. Só assim é possível determinar o tipo de aplicação em que ela pode ser utilizada. Cabe salientar que pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, podem acarretar em variações significativas em sua morfologia, alterando completamente sua eficiência [17].

As diferentes técnicas de caracterização de membranas porosas permitem a determinação de parâmetros de duas naturezas:

- **Relacionados à morfologia da membrana:** como tamanho de poro, distribuição de tamanho de poros, espessura efetiva da pele e porosidade superficial;
- **Relacionado à propriedades de transporte da membrana:** como permeabilidade hidráulica com água ultrapura e seletividade ao soluto de interesse.

### 3.6.1 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica pode fornecer detalhes visuais da morfologia da superfície de membranas e de suas seções transversais. A análise de imagens de micrografia pode contribuir com informações quantitativas a partir de observação direta [20].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) gera feixes de elétrons e forma a imagem a partir de elétrons emitidos como resultado entre o bombardeamento de elétrons e os átomos da amostra [20]. O limite de resolução da MEV está ao redor de  $0,01\mu\text{m}$  e, por este motivo, é possível uma boa caracterização de membranas de microfiltração, que apresentam poros na faixa de  $0,1$  a  $10\mu\text{m}$  [17].

A análise de imagem pode ser realizada para obter densidade de poros, tamanho de poro, área do poro e porosidade [20], conforme mostrado na Figura 8.

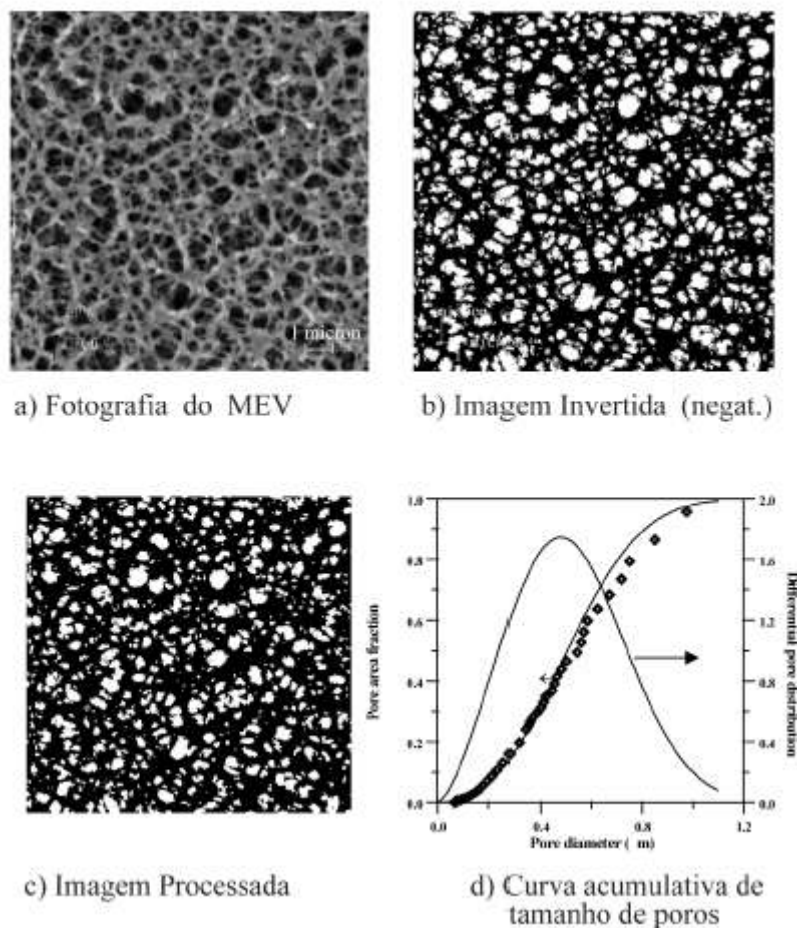


Figura 8 - Caracterização de uma Membrana de Microfiltração por MEV e Analisador de Imagens. Fonte: [17]

Na MEV diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados, para obtenção de imagem, são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados [23].

- **Elétrons Secundários**

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície [23].

- **Elétrons Retroespalhados**

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem, serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe.

O sinal de elétrons retroespalhados é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam, além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [23].

### **3.6.2 Porosimetria pelo Método da Intrusão de Mercúrio**

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma poderosa técnica de caracterização para meios porosos, incluindo pós porosos e membranas porosas, por meio da qual obtêm-se dados a respeito da distribuição de tamanho dos poros e de raio do poro, de macroporos e mesoporos. Adicionalmente obtêm-se informações sobre a porosidade total da amostra [4].

Neste método, mercúrio (que é um líquido não molhante, elevada tensão superficial) é forçado pelos poros de uma amostra seca. Para cada pressão aplicada, o volume de mercúrio adentrando a estrutura porosa da amostra é precisamente determinada. A relação entre a pressão (P) e o raio do poro ( $r_p$ ) e dada pela equação modificada de Laplace (equação de Washburn) [20].

$$r_p = -\frac{2\gamma \cos \theta}{P}, \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$r_p$  = é o raio do poro [m];

$\gamma$  = é a tensão superficial na interface mercúrio/ar [N/m];

$\theta$  = é o ângulo de contato entre o mercúrio e a membrana [°];

P = é a pressão aplicada [Pa].

Como o mercúrio não molha a membrana, o ângulo de contato é maior do que 90° e, conseqüentemente o  $\cos \theta$  é negativo. Valores amplamente aceitos para óxidos são  $\theta_{Hg/oxido} \cong 140^\circ$  e  $\gamma_{Hg/ar} = 0,48 \text{ N/m}$ . Esses valores podem se alterar com condições experimentais (material da amostra, temperatura) e podem interferir nos resultados [20].

Tendo em vista que o volume de mercúrio pode ser medido com acurácia, o método permite uma determinação precisa da distribuição de tamanho de poros de uma membrana microporosa. Deve ser salientado que o referido método apresenta restrições no caso da presença de poros muito pequenos. Neste caso, a pressão a ser aplicada deve ser muito elevada e pode deformar a membrana. O método só deve ser aplicado na caracterização de membranas simétricas e não exclui os poros não passantes [17].

### 3.6.3 Permeabilidade

O fluxo representa a vazão de permeado por unidade de área de permeação da membrana. Para o caso de fluxo volumétrico (J), a equação 3 define o volume que permeia por unidade de tempo (Q) e unidade de área de permeação (A). As unidades de fluxo volumétrico são geralmente representadas por  $[\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}]$  ou  $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$  [24].

$$J = \frac{Q}{A}, \quad \text{Equação 3}$$

No caso do processo de microfiltração, a força motriz é a pressão transmembrana ( $\Delta p$ ); e o fluxo (J), por sua vez, é determinado pela pressão transmembrana e pela resistência da membrana (ou por sua permeabilidade) [24].

PERSSON et al., (1995) descreveram em seus estudos de compactação de membranas porosas que a lei de Darcy adaptada para membranas (modelo das resistências) é a descrição fenomenológica mais comum para o fluxo através de um meio poroso [24].

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot Rm}, \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

J = fluxo permeado [m/s];

$\Delta p$  = pressão transmembrana [Pa];

$\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s];

Rm = resistência da membrana [ $\text{m}^{-1}$ ].

Essa constante de proporcionalidade entre o fluxo e a pressão mostrada na equação 4, quando o fluido é exclusivamente a água, é chamada de permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) [24].

$$J = L_p \cdot \Delta p, \quad \text{Equação 5}$$

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida a partir do fluxo medido em diferentes pressões ou a partir da equação de Hagen-Poiseuille, considerando-se poros de formato cilíndrico.

$$L_p = \frac{J}{\Delta p} = \frac{\varepsilon r_p^2}{8\mu\tau\Delta x}, \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

- $\varepsilon$  = porosidade da membrana
- $\tau$  = fator de tortuosidade dos poros
- $\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s]
- $\Delta x$  = espessura da membrana [m]
- $L_p$  = permeabilidade hidráulica [ $m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

Medidas de fluxo permeado através de membranas porosas podem ser utilizadas para se estimar tamanhos de poros dessas membranas. Considerando poros de formato cilíndrico, utiliza-se a equação de Hagen-Poiseuille para chegar a Equação 7.

$$r_p = \sqrt{\frac{8\mu\tau\Delta x L_p}{\varepsilon}}, \quad \text{Equação 7}$$

### 3.6.4 Rejeição

Entre as técnicas de caracterização que estão relacionadas com parâmetros de transporte da membrana, para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através da retenção a diversos solutos. O princípio consiste em medir a retenção da membrana para vários solutos com diferentes massas molares. A característica determinada por esta técnica é a massa molar de corte. Para medir a retenção de uma membrana é utilizado o Coeficiente de Retenção Observado, que é definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação ( $C_b$ ) e sua concentração no permeado ( $C_p$ ) [24].

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_b}, \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

- $R_o$  = coeficiente de retenção observado [%];
- $C_p$  = concentração do componente na corrente de permeado permeado [mg/L ou turbidez];

$C_b$  = concentração do componente na corrente de alimentação (bulk) [mg/L ou turbidez].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

A Tabela 1 apresenta os produtos químicos utilizados na formulação da dispersão base que origina as membranas microporosas. São destacados na Tabela a função de cada produto químico; a sua fórmula química; o seu grau de pureza; e fornecedor. Os produtos químicos, exceto o rejeito, foram utilizados como recebido dos fornecedores.

Tabela 1 - Produtos Químicos Utilizados na Dispersão.

Nome	Fórmula Química	Fornecedor	Grau de Pureza	Função na Dispersão
Ácido Tânico	$C_{76}H_{52}O_{46}$	Synth	P.A. <sup>1</sup>	protetor coloidal e defloculante
Água	$H_2O$	-	Destilada	solvente
Alumina	$Al_2O_3$	Alcoa	P.I. <sup>2</sup>	formação da matriz da membrana
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	Vetec	P.A. <sup>1</sup>	agente formador de poro
Carbonato de Sódio	$Na_2CO_3$	RioLab	P.A. <sup>1</sup>	protetor coloidal e defloculante
Hexametáfosfato de Sódio	$Na_6O_{18}P_6$	Synth	P.A. <sup>1</sup>	reductor de viscosidade e tixotropia
Rejeito Sólido	-	-	-	formação da matriz da membrana
Sílica	$SiO_2$	Arlanxeo	P.I. <sup>2</sup>	formação da matriz da membrana
$\gamma$ -amino propil-trimetoxissilano <sup>3</sup>	$C_6H_{17}NO_3Si$	Momentive	P.I. <sup>2</sup>	reductor de viscosidade e agente demolhamento

<sup>1</sup> P.A.: pureza analítica; <sup>2</sup>P.I.: pureza industrial (usado como recebido); <sup>3</sup> Silquest A-1110

Foi utilizado ainda ácido bórico, como diluente para auxiliar nas análises de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX), fornecido pela Química Moderna, com grau de pureza P.A. e utilizado após peneiramento, detalhado mais adiante.



## 4.2 EQUIPAMENTOS

No desenvolvimento do trabalho foram utilizados diferentes equipamentos para finalidades diversas, como: pesagem; homogeneização; preparo da dispersão; e caracterização do resíduo e das membranas produzidas. A seguir são listados os equipamentos utilizados:

- Agitador de Peneiras, marca Produtest;
- Analisador de Fluorescência de Raios, marca X, Rigaku, modelo Primini;
- Balança Analítica, quatro casas decimais, marca Ohaus Corporation, modelo AR2140;
- Balança Semi-analítica, duas casas decimais, marca Bel Engineering;
- Difrátômetro de raio X, marca Rigaku, modelo Miniflex II;
- Dispersor Cowles, marca Gehaka, modelo AE-40 com hélice Cowles;
- Equipamento de análises térmicas TG/DSC, marca TA Instruments, modelo Q600;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Carl Zeiss SMT Ltd, modelo EVO MA 15;
- Moinho de Bolas Cerâmico de 1,5L, marca Roserthal;
- Moinho de Bolas de Inox de 10L, marca Denver Equipment Co.;
- Peneiras granulométrica, Série Tyler de MESH 200, 325 e 400.

## 4.3 O REJEITO

O rejeito bruto utilizado neste estudo consiste em um resíduo sólido, oriundo de um processo de produção de catalisador de craqueamento para indústria petroquímica do tipo Zeólita Y. Este rejeito é recolhido da torta de um filtro prensa por onde passam todos os efluentes da fábrica. A composição química e mineralógica do material é desconhecida, sendo necessários os ensaios de Análise Térmica, FRX e DRX para sua caracterização.

## 4.4 TÉCNICAS GERAIS UTILIZADAS

### 4.4.1 Quarteamento do Rejeito

O rejeito utilizado neste trabalho é proveniente das diversas áreas da fábrica de catalisadores, sendo obtido aleatoriamente conforme as necessidades de produção, isto é, não há uma homogeneidade do rejeito. Portanto, para que haja uma melhor representatividade da composição média do rejeito, foi utilizada a técnica do quarteamento.

A técnica consiste em retirar uma massa do rejeito e misturá-la, em seguida divide-se esse montante em quatro partes, rejeita-se duas que estejam opostas diagonalmente e mistura-se a outra diagonal. Neste trabalho a técnica do

quarteamento é realizada 3 vezes para cada amostra de rejeito, ou seja, após o primeiro quarteamento a massa resultante é novamente quarteada mais duas vezes.

#### **4.4.2 Secagem do Rejeito e Maceração**

O rejeito apresenta altas concentrações de água em sua composição, por isso para realização de algumas análises e para preparo da formulação foi necessário secagem do material, sendo colocado por 1 dia em uma estufa com circulação de ar forçado, em temperatura de 55°C. Após a secagem, o material foi macerado manualmente, empregando gral e pistilo de porcelana.

#### **4.4.3 Análise Granulométrica e Moagem**

A análise granulométrica da alumina e do carbonato de cálcio foi realizada para averiguar a distribuição do tamanho de partícula comercial dos mesmos. O ensaio foi realizado utilizando-se 3 peneiras de mesh 200, 325 e 400. A massa total da alumina e do carbonato de cálcio, e a massa das peneiras vazias foram pesadas, em balança semianalítica. As peneiras foram colocadas em sequência de 200#, 325#, 400# e fundo, que corresponde a um recipiente sem aberturas. O material foi colocado na primeira peneira e o sistema foi fixado a um agitador. Após 10 minutos de agitação, as peneiras foram pesadas novamente. A massa entre as peneiras vazias e cheias foram comparadas para se obter a distribuição granulométrica.

Os materiais que sofreram moagem foram a alumina, o carbonato de cálcio e o rejeito industrial previamente seco. A moagem ocorreu em um moinho de bolas metálico de 10l, com 5 bolas metálicas por um período de 1h. O moinho disponível era de grande capacidade, então foi utilizado um recipiente plástico de menor tamanho. Foram adicionados o material e as bolas ao recipiente plástico e colocado no interior do moinho. Assim foram minimizadas as possíveis perdas de material, durante o processo de moagem. Após a moagem os materiais foram submetidos a etapa de peneiramento, que foi descrita anteriormente, para avaliar a eficiência da moagem na redução do tamanho de partícula e determinação da análise granulométrica.

#### **4.4.4 Análise por Fluorescência de Raios X (FRX)**

A determinação da composição química elementar do material foi realizada por meio da análise FRX. O ensaio foi conduzido utilizando o equipamento Rigaku modelo Primini, aplicando o método *Qualitative Analysis*, com varredura completa. Para o preparo da amostra do rejeito, previamente seco, foi utilizado uma peneira de 100#. O material peneirado foi diluído em ácido bórico em proporção 1:2.

#### 4.4.5 Análise por Difração de Raio X (DRX)

O ensaio foi realizado no Rigaku Miniflex II Desktop X-ray Diffractometer pelo método do pó (*Powder Diffraction*), operando com as seguintes condições: raio X de 30kV/15mA; varredura de 5° a 90°; passo de 0,05°. A amostra foi peneirada por peneira de 200# para controle da granulometria.

A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada no software MDI Jade 5, usando a base de dados PDF02 (ICDD, 2006) para comparação com o resultado obtido.

#### 4.4.6 Análise Térmica

Aproximadamente 10 mg da amostra do rejeito foi colocado em uma panelinha de alumina e posicionada no equipamento de análise simultânea TG/DSC, da TA Instruments, modelo Q600.

Foram realizados dois experimentos o primeiro, uma isoterma a 45°C para avaliar o percentual de água da amostra; o segundo, aquecimento na razão de 10°C/min até 1000°C. Ambos utilizando N<sub>2</sub> como gás de purga com uma vazão de 100mL/min. O rejeito utilizado no segundo experimento encontrava-se previamente seco.

#### 4.4.7 Preparação da Membrana

As membranas foram preparadas com rejeito e sem rejeito (branco), membrana padrão. Foi pesquisado na literatura uma membrana com composição semelhante a composição encontrada no rejeito, basicamente sílica e alumina, para que a adição do rejeito na composição da membrana impactasse o mínimo possível nas propriedades da membrana. A composição modelo foi retirada do artigo *Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications* [3].

Inicialmente, foi sugerido para a produção da membrana o método da prensagem, contudo o tamanho de partícula precisava ser muito pequeno para que se obtivesse o tamanho de poro desejado por meio deste método. Como os reagentes não tinham as características desejadas e as tentativas de redução dos agregados/tamanho das partículas com os equipamentos disponíveis não tiveram sucesso, optou-se pelo emprego de uma dispersão e preparo das membranas pelo método de Slip Casting.

#### 4.4.7.1 Preparo da Membrana Padrão (Branco)

##### ➤ 1ª Dispersão

Tabela 2- Composição da 1ª Dispersão.

Componentes	Composição (%)	Massa (g)
SiO <sub>2</sub>	19,40	52,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,30	57,5
CaCO <sub>3</sub>	5,00	12,5
NaOH	0,20	0,5
Ácido Tânico	0,40	1,0
Hexametáfosfato de Sódio	0,40	1,0
H <sub>2</sub> O	53,30	145,0
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>270</b>

A pesagem dos ingredientes foi feita utilizando vidro de relógio e béquer em balança analítica, seguindo a composição descrita na Tabela 2.

- Dispersão Utilizando Dispensor *Cowles* + Moinho de bolas

Todos os componentes, a menos da água, foram adicionados em um béquer de 500 mL. A água foi adicionada gradualmente e intermitentemente, sob agitação lenta, em um disco dispersor do tipo *Cowles*, de modo a ocorrer o molhamento gradual da massa. Desta forma, foi evitada a perda do material para atmosfera em forma de pó. Em seguida a velocidade da agitação foi aumentada até atingir 500 rpm. Após 20 minutos sob agitação a 500 rpm a dispersão adquiriu a consistência mostrada na Figura 9.



Figura 9 - Preparo da Dispersão Utilizando Dispensor *Cowles*.

Para uma análise prévia, a conformação da membrana foi feita utilizando um anel de plástico de 5 mm de espessura e 50 mm de diâmetro, colocada em uma placa plana de gesso, nivelada horizontalmente. A dispersão foi dividida e uma parte foi vertida cuidadosamente no interior do anel de plástico. Não foi necessário nem esperar a secagem completa, pois em pouco tempo a peça já apresentava ranhuras indesejadas, heterogeneidade e uma superfície com elevada rugosidade, mostrando que a metodologia empregada para o preparo da dispersão somente com o dispersor *Cowles* era inadequada, conforme mostrado na Figura 10.



Figura 10 - Conformação Prévia da Membrana Realizada com a Dispersão sendo Preparada Somente com o Dispersor Cowles, por 30 Minutos.

A outra parte da dispersão oriunda do dispersor *Cowles*, foi colocada em um moinho de bolas cerâmico e deixada sob agitação durante 48 horas, adquirindo assim uma melhor homogeneização, conforme mostrado na Figura 11.



Figura 11 - Melhor Homogeneidade da 1ª Dispersão, Após Moinho de Bolas Cerâmicas por 48 horas.

- Conformação da Membrana

A conformação da membrana foi feita utilizando um anel de plástico de 5 mm de espessura e 50 mm de diâmetro, colocada em uma placa plana de gesso, nivelada horizontalmente. A dispersão foi vertida cuidadosamente no interior do anel de plástico (Figura 12). Quando foi observado que o corpo verde já estava suficientemente seco, o anel foi cuidadosamente retirado e o corpo verde foi deixado secando a temperatura ambiente, por 1 dia (Figura 13).



Figura 12– Conformação Realizada com a Dispersão sendo Preparada no Moinho de Bolas Cerâmicas, por 48 horas.



Figura 13 - Corpo Verde Após 1 Dia de Secagem em Temperatura Ambiente.

- Queima da Membrana

Após a secagem, o corpo verde foi colocado no forno sob uma razão de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir  $110^{\circ}\text{C}$ . Então, a razão de aquecimento foi

aumentada para 5°C/min até atingir 600°C. Por fim, a razão de aquecimento foi aumentada para 10°C/min até atingir 900°C, temperatura que foi mantida por 30 minutos. A membrana foi deixada no forno para resfriamento natural até temperatura ambiente, com o intuito de evitar fissuras por elevada queda de temperatura. As condições de queima do corpo verde foram obtidas na literatura [3]. Na Figura 14 podemos ver as três rampas de aquecimento, bem como a estabilização na temperatura máxima e a Figura 15 apresenta uma foto da membrana final formada após a queima.

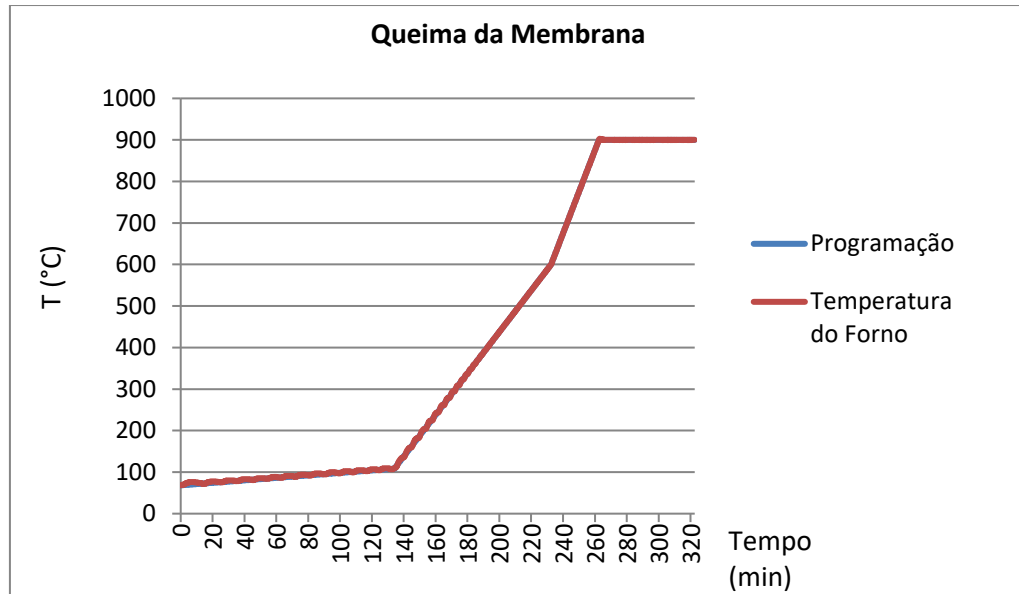


Figura 14 - Acompanhamento da Temperatura do Forno em Relação a Programação de Temperatura.



Figura 15 - Membrana Final Formada Após Queima.



➤ 2ª Dispersão

Tabela 3 - Composição da 2ª Dispersão.

Componentes	Composição (%)	Massa (g)
SiO <sub>2</sub>	21,00	52,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,00	57,5
CaCO <sub>3</sub>	5,00	12,5
NaOH	0,20	0,5
Ácido Tânico	0,40	1,0
Hexametafosfato de Sódio	0,40	1,0
H <sub>2</sub> O	50,00	125,0
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>250,0</b>

Utilizando um copo plástico os componentes foram pesados em balança analítica seguindo a composição descrita na Tabela 3 para esta dispersão foi testada a utilização somente do moinho de bolas, sem o emprego prévio do dispersor *Cowles*. Uma vez que o emprego das duas técnicas pode acarretar em perda de material e tempo. Lembrado que o moinho de bolas é um sistema fechado.

- Dispersão em Moinho de Bolas

O moinho de bolas utilizado possui jarra de porcelana e bolas de porcelana de diferentes tamanhos. Para a melhor eficiência do processo o volume da jarra do moinho deve ser preenchido com: 1/3 de bolas, 1/3 de espaço vazio e 1/3 da dispersão, de modo que as bolas formem uma cascata enquanto o moinho estiver em movimento [25]. Contudo, devido a quantidade reduzida de material necessária para preparação das membranas não foi obedecido o preenchimento do moinho com 1/3 da dispersão.

Os ingredientes para o preparo da dispersão, já pesados, foram colocados na jarra do moinho e deixados sob agitação por 48h.

A conformação e queima foram feitas de acordo como descrito na primeira dispersão realizada.

#### 4.4.7.2 Preparo da Membrana com Rejeito Industrial

O desenvolvimento da formulação da membrana com rejeito foi feito mantendo a relação sílica-alumina empregada no preparo da membrana padrão (branco), uma vez que este é um parâmetro relevante na determinação da estrutura cristalina, que foi formada.

Para o preparo da formulação da dispersão com rejeito industrial, de acordo com a Tabela 4, foi determinado o teor de sílica e alumina do rejeito, a partir da análise de FRX. Efetuando um balanço de massa dos elementos foi adicionado sílica e alumina pura, para que a relação Si/Al se mantivesse semelhante à formulação padrão.

➤ 3ª Dispersão

Tabela 4 - Composição da 3ª Dispersão, Dispersão Empregando o Rejeito Industrial.

<b>Componentes</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Massa (g)</b>
Rejeito	30,20	76,25
SiO <sub>2</sub>	7,00	17,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,40	18,75
CaCO <sub>3</sub>	5,00	12,50
NaOH	0,20	0,50
Ácido Tânico	0,40	1,00
Hexametáfosfato de Sódio	0,40	1,00
H <sub>2</sub> O	49,40	125,00
<b>TOTAL</b>	<b>100,0</b>	<b>252,50</b>

Utilizando um copo plástico os componentes foram pesados em balança analítica seguindo a composição descrita na Tabela 4, a seguir os componentes foram adicionados no moinho de bolas e mantidos sob agitação por 48h.

O uso do rejeito tornou a dispersão mais viscosa, impedindo a conformação das peças. Uma amostra da dispersão, sem ser moldada, foi retirada e queimada para comparação.

Para contornar a elevada viscosidade da dispersão, foi aumentada o teor de água da formulação, como pode ser verificado na Tabela 5.

➤ 4ª Dispersão

Tabela 5 - Composição da Formulação da 4ª Dispersão, Dispersão Empregando o Rejeito e Dobro de Água.

<b>Componentes</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Massa (g)</b>
Rejeito	20,20	76,25
SiO <sub>2</sub>	4,60	17,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	18,75
CaCO <sub>3</sub>	3,30	12,50
NaOH	0,10	0,50
Ácido Tânico	0,30	1,00
Hexametáfosfato de Sódio	0,30	1,00
H <sub>2</sub> O	66,20	250,00
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>377,50</b>

Utilizando um copo plástico os componentes foram pesados em balança analítica seguindo a composição descrita na Tabela 5, a seguir foram adicionados no moinho de bolas e deixados sob agitação por 48h.

Desta forma, foi obtida uma dispersão menos viscosa permitindo a conformação das peças. Contudo as peças resultantes apresentaram falhas nas bordas e trincas em seu interior como mostrado na Figura 16. Mesmo com essas falhas as amostras foram queimadas.



Figura 16 - Conformação da Membranas Preparada a Partir da Dispersão com Adição de Água.

Na tentativa de obter peças mais íntegras foi adicionado a composição da formulação da 5ª dispersão um agente de acoplamento e redutor de viscosidade, Silquest A-1110, e retornado o teor de água a seu valor original, pois uma das hipóteses, seria de que a água em excesso estaria prejudicando a secagem das peças, gerando as trincas e defeitos. Conforme apresentado na Tabela 6.

#### ➤ 5ª Dispersão

Tabela 6 - Composição da Formulação da 5ª Dispersão, Dispersão Empregando o Rejeito e Silquest A-1110.

<b>Componentes</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Massa (g)</b>
Rejeito	30,09	76,25
SiO <sub>2</sub>	6,91	17,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,40	18,75
CaCO <sub>3</sub>	4,93	12,50
NaOH	0,20	0,50
Ácido Tânico	0,39	1,00
Hexametáfosfato de Sódio	0,39	1,00
H <sub>2</sub> O	49,33	125,00
Silquest A-1110	0,36	0,90
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>253,40</b>

Para o preparo da 5ª Dispersão foi utilizado um copo plástico para a pesagem dos componentes, com exceção do Silquest A-1110. A pesagem dos componentes foi feita em balança analítica, seguindo a composição descrita na Tabela 5 e adicionados no moinho de bolas. O Silquest A-1110, por ser um material reativo, foi pesado separadamente, utilizando um béquer e em seguida foi adicionado ao moinho, que permaneceu sob agitação por 48h.

Os silanos são identificados como excelentes agentes de acoplamento, isto é, materiais que ajudam na ligação entre superfícies diferentes, permitindo melhores propriedades interfacias [26].

A estrutura do trimetoxisilano permite uma excelente ligação a materiais inorgânicos, quando dissolvido em água é hidrolisado para formar silanotriol. Esses grupos são capazes de reagir, por exemplo, com a superfície da sílica e da alumina [27] [28]. A desidratação da superfície da sílica produz pontes siloxano, com capacidade de agregação das partículas.

#### **4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A caracterização morfológica da membrana foi feita pela análise das imagens obtidas no MEV, que foram realizadas utilizando fragmentos das peças de membrana sinterizadas. As peças são fragmentadas, pois o espaço no compartimento de amostras é bastante limitado, sendo incapaz de comportar o disco de membrana completo. Nessa fragmentação a parte central da membrana foi preferencialmente escolhida para evitar possível defeitos das bordas. Os tamanhos dos fragmentos também tinham que ser similares, para facilitar o ajuste do equipamento.

As amostras foram então metalizadas com ouro, neste procedimento as amostras foram colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo de ouro foi bombardeado com átomos de argônio. Os átomos de ouro são depositados sobre a amostra, revestindo a mesma. Esse procedimento é utilizado para melhorar o nível de emissão de elétrons pela amostra, facilitando a construção da imagem [29].

As amostras metalizadas foram colocadas no compartimento de amostras do microscópio eletrônico, onde foram mantidas sob vácuo. Os métodos para obtenção das imagens das membranas foram:

- **Elétrons retroespalhados:** para avaliação da presença de poros na superfície, seu tamanho e sua dispersão;
- **Elétrons secundários:** para observação da rugosidade da membrana.

As fotos obtidas foram feitas em aumento de 1500x, 1000x e 500x, de regiões do centro da amostra para não captar possíveis defeitos das bordas decorrentes da fragmentação da membrana. Para as membranas padrão foram realizadas fotos da parte superior (sem contato com o gesso durante a conformação) e inferior (em contato com o gesso durante conformação), para verificar se havia diferenças entre

os poros das duas faces. Nas demais membranas foi realizada somente a foto da parte inferior.

O tamanho de poro médio foi medido utilizando o programa *ImageJ*. Para medida do tamanho dos poros foram escolhidos 10 poros em cada membrana e feita a média dos tamanhos para cada uma, obtendo o tamanho de poro médio. O critério para a escolha dos poros foi sua maior representatividade no campo de visão. As imagens das membranas estão no Apêndice 1 e as imagens das membranas com os poros escolhidos estão apresentadas no Apêndice 2.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MOAGEM

A Tabela 7 e a Figura 17 mostram os resultados da distribuição granulométrica obtida no teste de peneiramento da alumina sem moagem. Cerca de 84% da alumina peneirada apresentou tamanho de partícula superior a 44 $\mu$ m, apenas 9% foi inferior 37 $\mu$ m.

Tabela 7 - Peneiramento da Alumina sem Moagem.

MESH	D ( $\mu$ m)	Retido (g)	Distribuição (%)
200	>74	29,56	59,06
325	44	12,41	24,80
400	37	3,33	6,65
Fundo	<37	4,75	9,49
<b>TOTAL</b>	-	<b>50,05</b>	<b>100,00</b>

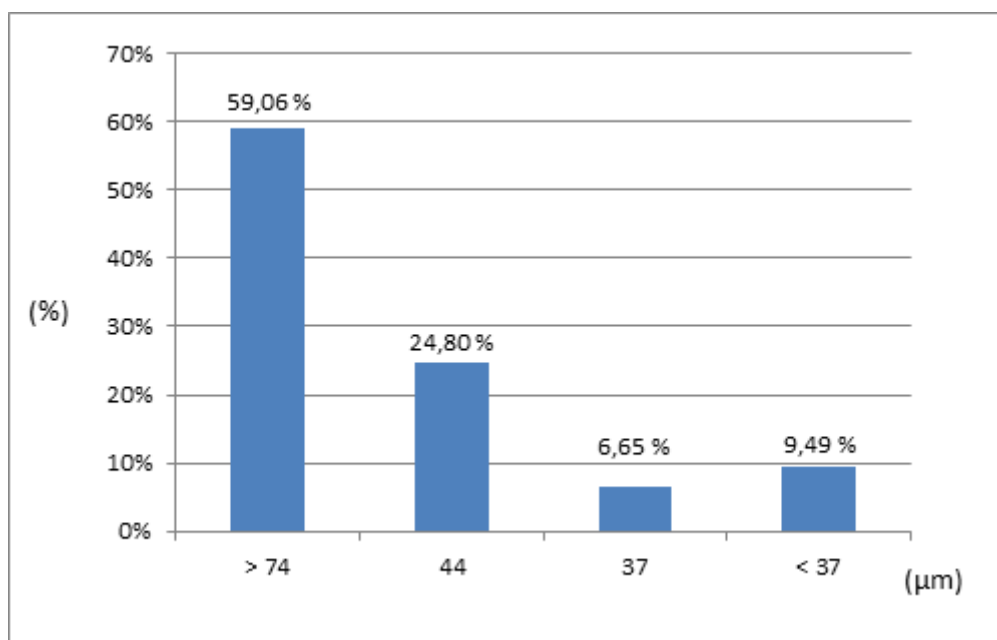


Figura 17 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Alumina sem Moagem.

A Tabela 8 e a Figura 18 mostram os resultados da distribuição granulométrica obtidos no teste de peneiramento do carbonato de cálcio sem moagem. Cerca de 38% de carbonato de cálcio peneirado apresentou tamanho de partícula superior a 44 $\mu$ m, apenas 30% foi inferior 37 $\mu$ m.

Tabela 8 - Peneiramento do Carbonato de Cálcio sem Moagem.

MESH	D ( $\mu\text{m}$ )	Retido (g)	Distribuição (%)
200	>74	1,82	7,43
325	44	7,64	31,21
400	37	7,65	31,25
Fundo	<37	7,37	30,11
<b>TOTAL</b>	-	<b>24,48</b>	<b>100,00</b>

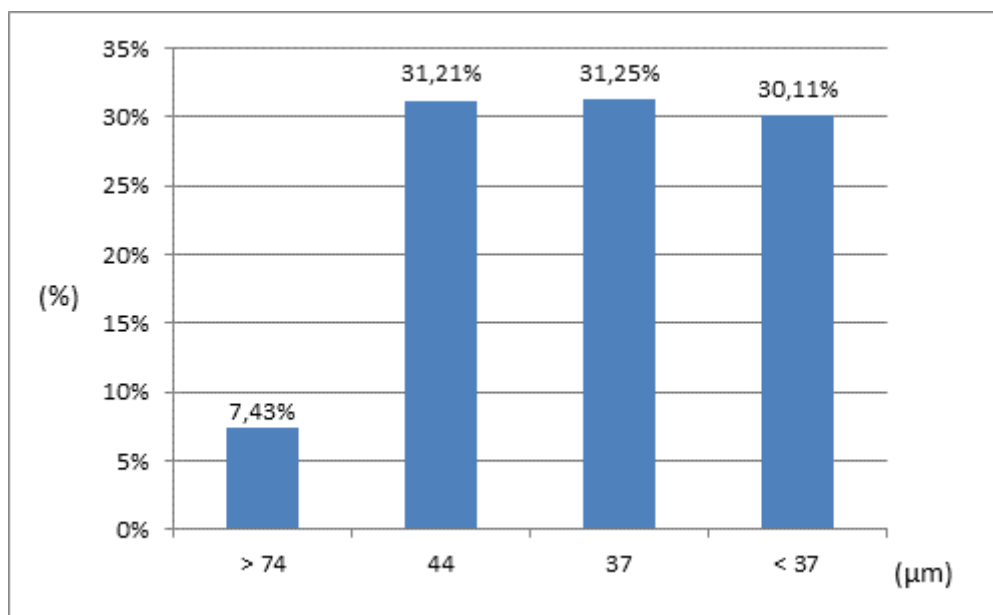


Figura 18 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Carbonato de Cálcio sem Moagem.

Com objetivo de preparar a membrana com porosidade condizente com membranas de microfiltração, empregando o método de preparação da membrana por prensagem era necessário que os materiais tivessem majoritariamente partículas entre 1 e 10 $\mu\text{m}$  [3]. Uma limitação para se obter os tamanhos de partículas desejados foi a indisponibilidade de peneira capazes de reter partículas com tamanhos de cerca de 10 $\mu\text{m}$ , isto é, a menor peneira disponível em laboratório era a peneira de 37 $\mu\text{m}$ , logo não seria possível afirmar que o material estaria dentro do tamanho de partícula requerido, mas mesmo assim realizamos o teste para ter, ao menos, uma ideia da distribuição de partículas dos materiais. Foi possível observar que para a alumina e o carbonato de sódio, respectivamente, somente 9% e 30% da amostra passou pela peneira de 37 $\mu\text{m}$ .

A quantidade de material que atingiu o fundo das peneiras foi muito pequena. Para aumentar essa quantidade foi realizada a moagem dos materiais em moinhos de bolas e posteriormente o peneiramento. Além da alumina e do carbonato de sódio, o rejeito industrial previamente seco também foi incluído nesta etapa, pois o rejeito estava sendo macerado manualmente. Caso a moagem usando o moinho

apresentasse uma distribuição granulométrica satisfatória, o uso deste procedimento gastaria menos tempo e os resultados apresentariam maior repetibilidade.

A Tabela 9 e a Figura 19 mostram os resultados da distribuição granulométrica obtidos no teste de peneiramento da alumina após o processo de moagem. Cerca de 90% da alumina peneirada apresentou tamanho de partícula superior a 44 $\mu\text{m}$ , apenas 10% foi inferior 37 $\mu\text{m}$ .

Tabela 9 - Peneiramento da Alumina Após o Processo de Moagem.

MESH	D ( $\mu\text{m}$ )	Retido (g)	Distribuição (%)
200	>74	<b>28,98</b>	<b>46,17</b>
325	44	<b>27,74</b>	<b>44,19</b>
400	37	<b>3,14</b>	<b>5,00</b>
Fundo	<37	<b>2,91</b>	<b>5,64</b>
<b>TOTAL</b>	-	<b>62,77</b>	<b>100,00</b>

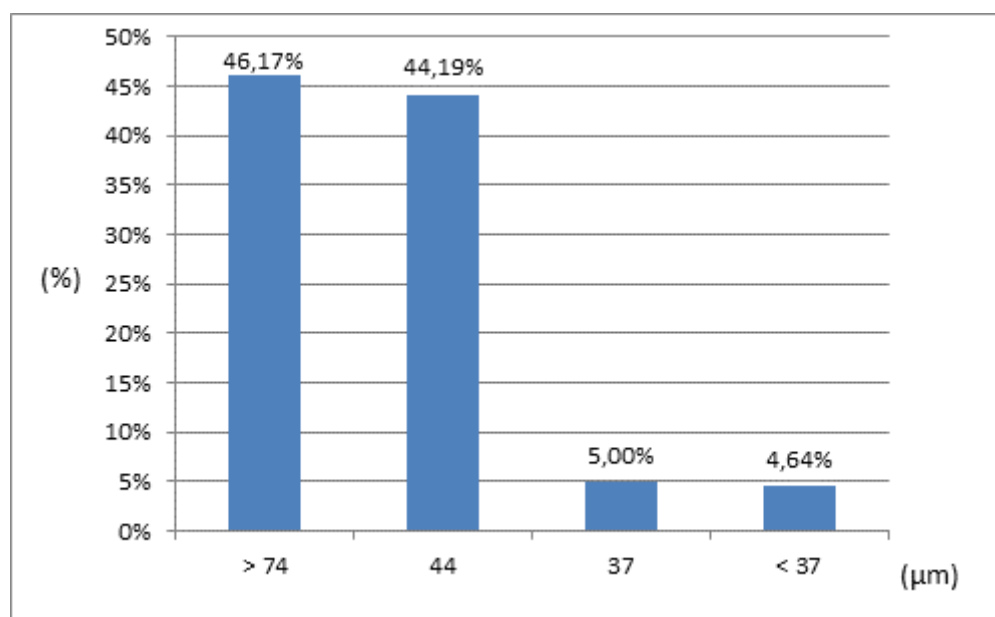


Figura 19 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Alumina Após o Processo de Moagem.

Os resultados do peneiramento da alumina sem e pós moagem demonstram a pouca influência da moagem na distribuição do tamanho de partículas. Uma justificativa seria a elevada dureza da alumina. O processo empregado não teve energia necessária para a dissociação e quebra das partículas da alumina.

A Tabela 10 e a Figura 20 mostram os resultados da distribuição granulométrica obtidos no teste de peneiramento do carbonato de cálcio após o processo de moagem. Cerca de 96% de carbonato de cálcio peneirado apresentou tamanho de partícula superior a 44 $\mu\text{m}$ , apenas 1% foi inferior 37 $\mu\text{m}$ .



Tabela 10 - Peneiramento do Carbonato de Cálcio Após o Processo de Moagem.

MESH	D (μm)	Retido (g)	Distribuição (%)
200	>74	<b>34,06</b>	<b>96,19</b>
325	44	<b>0,48</b>	<b>1,36</b>
400	37	<b>0,43</b>	<b>1,21</b>
Fundo	<37	<b>0,44</b>	<b>1,24</b>
<b>TOTAL</b>	-	<b>35,41</b>	<b>100,00</b>

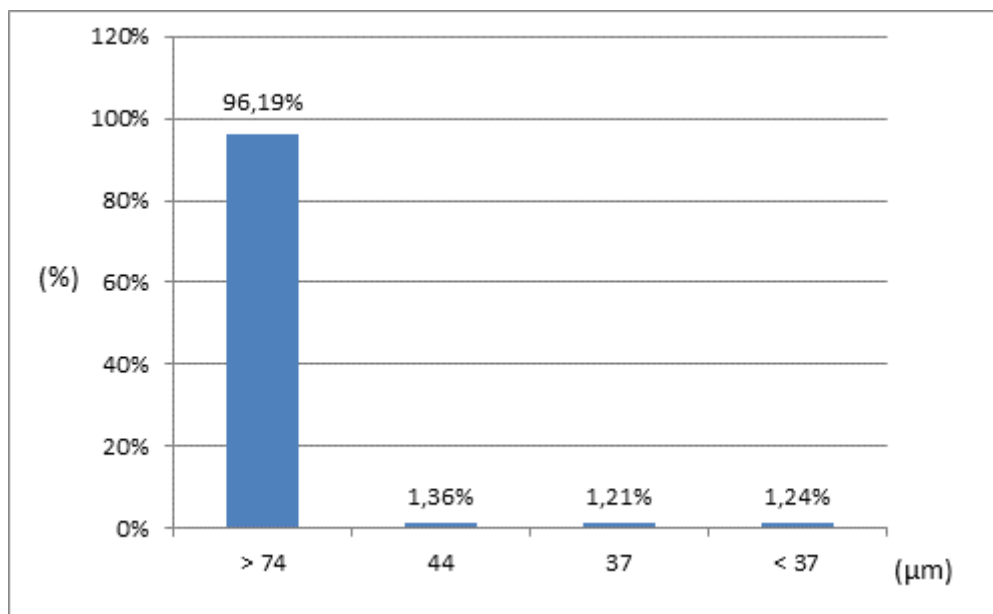


Figura 20 - Distribuição Granulométrica das Partículas de Carbonato de Cálcio Após o Processo de Moagem.

Ao contrário do esperado, o material moído apresentou uma distribuição de tamanho de partículas maior do que o material não moído, tanto para a alumina quanto para o carbonato de cálcio, para ambos a maior parte do material se concentrou nas peneiras superiores. Este fenômeno foi mais proeminente para o carbonato de cálcio com 96% do material ficando retido na primeira peneira de 200# do que para a alumina, onde 63% do material ficou distribuído entre as duas primeiras peneiras de 200# e 325#, respectivamente 32% e 31%.

A umidade no interior do moinho pode ter auxiliado para que as partículas se aglutinassem ao invés de se desagregassem, sendo mais perceptível para o carbonato de cálcio por ser mais higroscópico. Esta hipótese corrobora com os dados experimentais obtidos. Além disso, ao utilizar o recipiente plástico no interior do moinho para reduzir as perdas de material, diminui consideravelmente energia potencial das bolas, pois a altura de suas quedas é também reduzida. Um outro aspecto seria a dimensão do moinho, uma vez que este não é inertizado, facilitaria o contato da umidade com material, potencializando a sua aglutinação. Assim o moinho acabaria só auxiliando a umidade a entrar em contato com o material, potencializando a aglutinação das suas partículas.

Outra hipótese que foi levantada seria a inadequação do método de peneiramento a seco para análise granulométrica. Isto estaria associado a possível aglutinação do material nas peneiras, devido a formação de cargas eletrostáticas ao redor das partículas, pela fricção no processo de moagem. Então, as partículas se agregariam por serem muito pequenas, ficando retidas nas peneiras superiores. Isso poderia ser resolvido pela utilização do peneiramento a úmido.

Tabela 11 - Peneiramento do Rejeito Industrial Após o Processo de Moagem.

MESH	D ( $\mu\text{m}$ )	Retido (g)	Distribuição (%)
200	>74	23,4	61,81
325	44	13,84	36,56
400	37	0,01	0,03
Fundo	<37	0,61	1,61
<b>TOTAL</b>	-	<b>37,86</b>	<b>100,00</b>

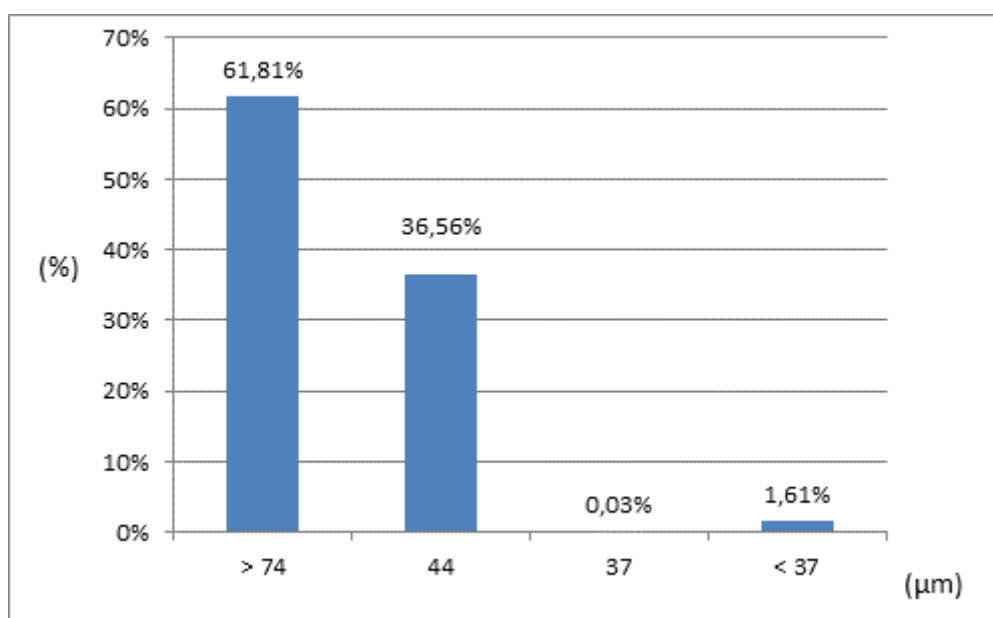


Figura 21 - Distribuição Granulométrica das Partículas do Rejeito Industrial Após o Processo de Moagem.

O rejeito industrial, também apresentou uma distribuição aquém da ideal que seria a maior parte do material no fundo, com base no conjunto de peneiras utilizadas (partícula inferior  $37\mu\text{m}$ ). Como a moagem apresenta perdas de material na sua execução, optou-se por permanecer com a maceração.

A Tabela 11 e a Figura 21 mostram os resultados da distribuição granulométrica obtidos no teste de peneiramento do rejeito industrial previamente seco e macerado, após o processo de moagem. Cerca de 98% de rejeito peneirado apresentou tamanho de partícula superior a  $44\mu\text{m}$ , apenas 2% foi inferior  $37\mu\text{m}$ .

Com os resultados do peneiramento e moagem concluiu-se que não seria possível atingir o tamanho de partícula requerido para produção de membrana por

prensagem, portanto procurou-se dentre as técnicas de produção de membrana uma que pudesse ser realizada com os materiais que possuíamos. A opção encontrada foi a produção de membrana por dispersão.

## 5.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Na Tabela 12, com emprego da técnica de fluorescência de raios X foi determinado o teor dos elementos químicos do rejeito.

Tabela 12 - Composição Elementar do Rejeito.

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,86	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28
SiO <sub>2</sub>	23,71	Cl	0,89
Na <sub>2</sub> O	10,02	Outros	5,27
SO <sub>3</sub>	4,01	Perda ao Fogo	28,96

O rejeito é majoritariamente composto por SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente 33,37% e 36,40%, uma vez que a maior parte desse rejeito é proveniente de catalisadores a base de aluminossilicatos.

Apresenta também menores concentrações de Na<sub>2</sub>O (14,11%) e SO<sub>3</sub> (5,64%), indicando a presença de sulfato de sódio oriundo da etapa de troca iônica no processo de produção de zeólita Y. O sódio também pode estar associado ao cloro (1,25%), formando o cloreto de sódio, ou até mesmo fazer parte da zeólita NaY.

O lantânio (1,57%) presente no rejeito está possivelmente associado à adição de metais de terras raras ao catalisador de argilas.

A partir desses dados, foi procurado na literatura uma membrana cerâmica que possuísse composição semelhante ao rejeito para que sua adição tivesse o menor impacto possível nas propriedades da membrana.

## 5.3 DIFRAÇÃO POR RAIOS X

O difratograma obtido possuía muito ruído, o que impossibilitou sua leitura. Por se tratar do mesmo rejeito já utilizado em outras pesquisas do LABAT, na Figura 22 apresenta-se o difratograma obtido pelos químicos industriais Stella Fortuna do Valle e Mateus Lodi Segatto, no seu projeto de conclusão de curso.

A partir da análise do Difratograma os seguintes compostos são identificados: bohemita ( $\gamma$ -AlO(OH)), caulinita (Al<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>), faujasita (zeólita X ou Y), gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Como já era esperado, maior parte dos picos pertence à faujasita, uma vez que este é um constituinte do catalisador que origina o rejeito. Além disso, conclui-se que, ao menos parte do enxofre e sódio identificados no FRX, se apresentam na forma de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Este rejeito industrial é constituído por uma mistura de diversos compostos, cristalinos e amorfos, de forma que muitos deles apresentam picos sobrepostos no *software*. As fases amorfas causam essa deformação da linha base, mais perceptível na esquerda do difratograma. Zeólitas semelhantes à faujasita, contendo cátions ligados a estrutura (Na, Ca, K, etc), também foram identificados por possuírem praticamente os mesmos picos. Assim, foram selecionados apenas os componentes com maior afinidade com o difratograma e, no caso da faujasita, foi estabelecida sua forma mais geral para representar essa espécie mineralógica.

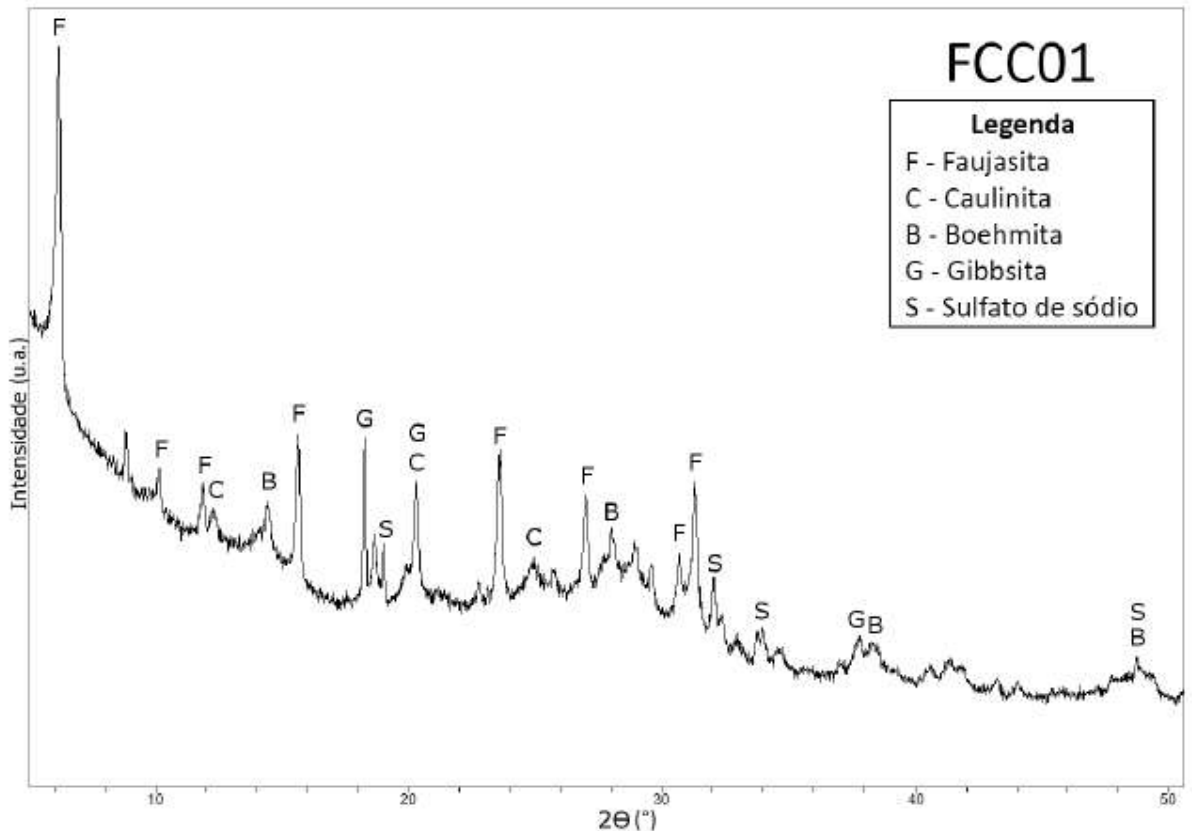


Figura 22 - Difratograma do Rejeito Industrial. Fonte: [34]

## 5.4 ANÁLISE TÉRMICA

Inicialmente, realizou-se uma isoterma a 45°C por 1 hora para cálculo do teor de água presente no rejeito industrial. Como pode ser observado na Figura 23, o teor de água presente no rejeito é de aproximadamente 72%.

A partir desse resultado, foi definido a temperatura de 55°C e o tempo de 24 horas para secagem do rejeito industrial na estufa. A consideração feita para a escolha das condições de operação da estufa foram: que não há um fluxo de nitrogênio renovando a atmosfera no interior do equipamento, o que agiliza a dinâmica do processo, no aparelho de análise térmica; e uma maior temperatura em relação a isotérmica da análise térmica para deslocar o equilíbrio a favor da retirada da água (maior pressão de vapor da água).

A perda de água nas amostras do rejeito industrial, secas na estufa nas condições de operação descritas, foram superior a 68%, mostrando a efetiva secagem do rejeito.

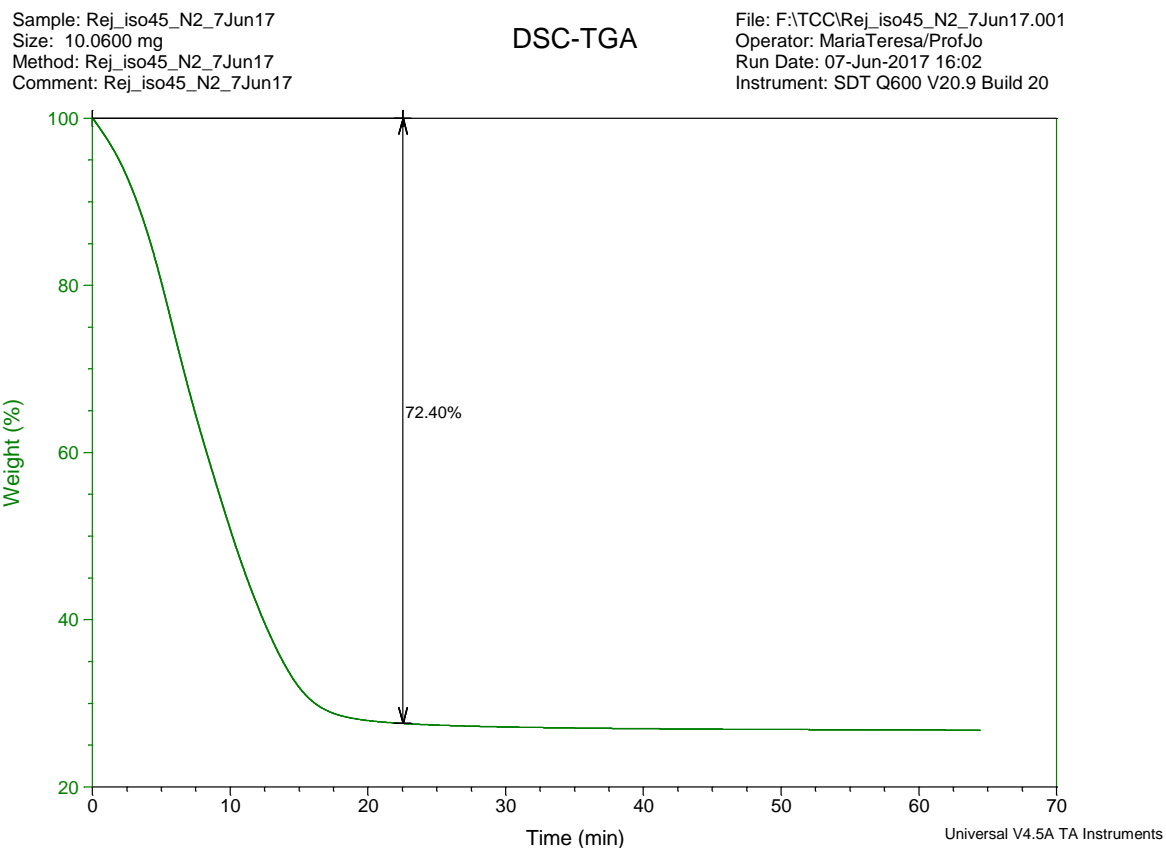


Figura 23 - Isoterma a 45°C do Rejeito Industrial Feito em Atmosfera de Nitrogênio.

A análise térmica do rejeito industrial seco pode ser dividida em 5 diferentes partes, como observado na Figura 24, que serão descritas a seguir.

A primeira transição, de 25°C a 200°C, correspondeu a uma perda de massa de 15,61% e está associada a eliminação de água combinada e foi acompanhada por um pico endotérmico na curva de DTA [30].

A segunda transição, com perda de 2,76% de massa, entre 200-280°C, foi associada desidroxilação de material argiloso presente na amostra [30].

A terceira transição, com decréscimo de 5,32% de massa, entre 280-525°C, foi associada a desidroxilação de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

A quarta transição, com perda de 1,99% de massa, entre 525-750°C, esta associada a possíveis processos de desidroxilação, como a transformação da caulinita em metacaulinita (com picos em 537°C e 545°C), e também desidroxilação de carbonatos presentes na amostra [30].

A quinta transição com perda de 3,29% de massa, entre 750-1000°C está associada a decomposição de óxidos e sais de sódio, ou ainda a presença de carbonatos, esta última queda, aparentemente, não se estabilizou em 1000°C, indicando que ocorreria perdas maiores de massa. Transições térmicas acima de 1000°C estão fora do escopo deste trabalho.

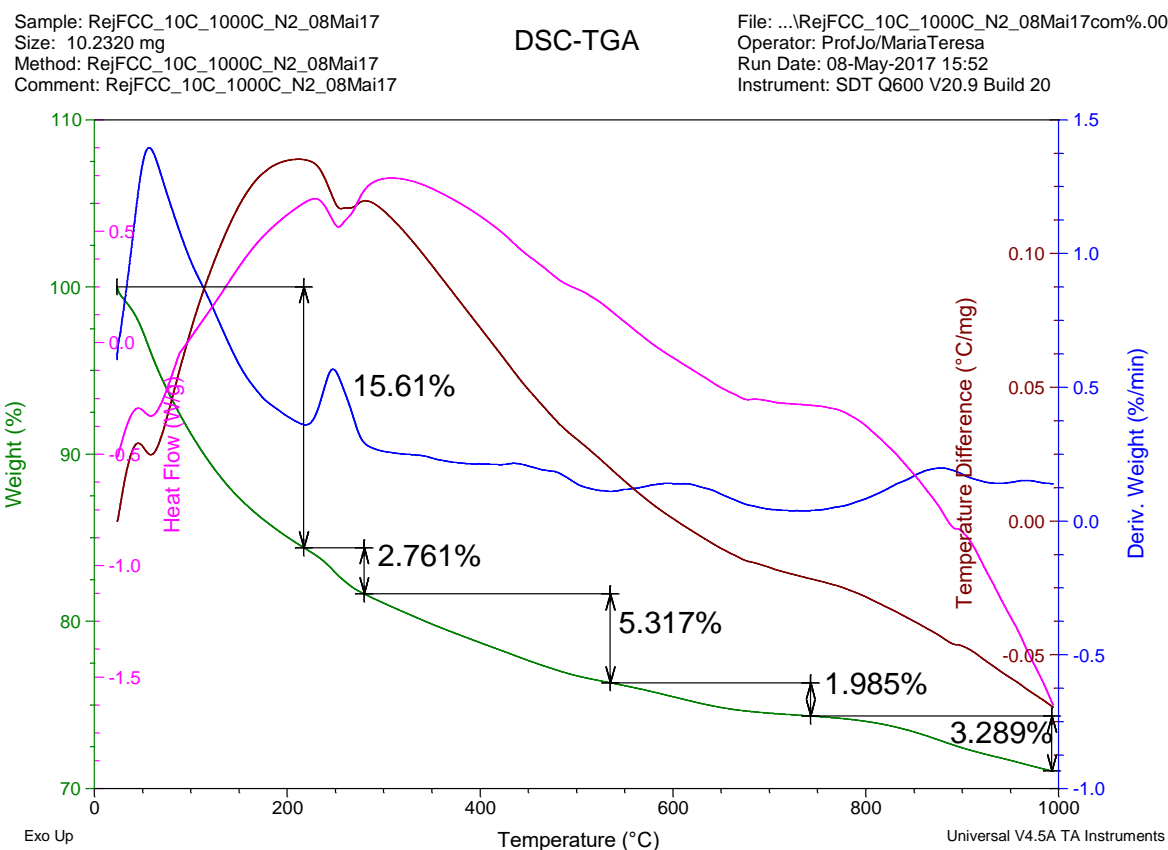


Figura 24 - Curvas TG, DTG, DTA e DSC do Rejeito.

## 5.5 PRODUÇÃO DA MEMBRANA

### 5.5.1 Membrana Padrão (Branco)

A conformação da membrana obtida com a dispersão preparada com o dispersor Cowles, foi bastante dificultada devido a elevada viscosidade da dispersão. O corpo verde ficou desuniforme e apresentou diversas ranhuras, conforme mostrada na Figura 10. O dispersor Cowles foi inadequado para a desagregação e quebra das partículas. Uma possível explicação para o comportamento observado, seria a baixa velocidade tangencial utilizada no experimento. Velocidades tangenciais de cerca de 25,4 m/s, para viscosidades de 1500 a 5000 cP, são recomendáveis para desagregação e quebra das partículas conhecido na literatura como "abertura das partículas" [31]. Caso fossem empregadas maiores velocidades poderíamos obter uma dispersão de melhor

qualidade. Entretanto, esta hipótese não foi testada, pois o dispersor *Cowles* disponível no laboratório estava trabalhando na máxima rotação, 500 rpm e o diâmetro do disco do dispersor era de 4 cm, que possibilitou atingir uma velocidade de cerca de 1 m/s.

A preparação da dispersão empregando o dispersor *Cowles* (pré dispersão) e o moinho de bolas cerâmico melhorou a homogeneidade da dispersão quando comparado com a dispersão empregando somente o dispersor *Cowles*. A desvantagem do emprego do moinho de bolas em relação ao dispersor *Cowles* foi o tempo de 2 dias para o preparo da dispersão.

Ao ser confirmada a eficiência do moinho de bolas cerâmico sozinho, as dispersões para os demais experimentos foram preparadas usando somente o mesmo, sem auxílio da pré-mistura do dispersor *Cowles*. Lembrando que, de uma forma geral, a redução do tamanho das partículas no moinho de bolas depende dos seguintes fatores: velocidade de rotação do moinho, volume de bolas, quantidade de ingredientes da dispersão, tempo de dispersão e viscosidade da dispersão.

### **5.5.2 Membrana com Rejeito**

As dificuldades encontradas no uso do rejeito para o preparo da dispersão, e por conseguinte da membrana, foi atribuída a presença de zeólitas no rejeito. Como o rejeito foi previamente seco, parte da água adicionada para preparo da formulação da dispersão, que deveria atuar como diluente, foi capturada pelas cavidades da zeólita, tornando assim insuficiente a quantidade de água usada, aumentando significativamente a viscosidade da dispersão.

O resultado obtido na 4ª dispersão, com o emprego do dobro da quantidade de água, possibilitou obter uma dispersão com boa homogeneidade. Entretanto, aparentemente a maior quantidade de água na dispersão gerou problemas na secagem da membrana conformada. Como o processo de secagem do corpo verde é rápida, o excesso de água a ser retirada da dispersão provocou a formação de trincas e defeitos no corpo verde.

Na 5ª dispersão, mantido a quantidade de água da receita original e a introdução de amino silano (agente de acoplamento e redutor de viscosidade) possibilitou uma melhoria na moldagem dos corpos verde, entretanto as bordas continuaram irregulares, com fraturas eventuais.

## **5.6 MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

A partir das imagens obtidas pelo MEV, apresentadas nos Apêndices 1 e 2, foi comprovado a presença de poros em todas as membranas produzidas, contudo foi observado uma variação entre os tamanhos de poros. A dispersão e tamanho de poros foram avaliadas através de fotomicrografias de cada membrana, em diferentes regiões.

Foi constatado que todas as membranas eram relativamente heterogêneas em relação a dispersão dos poros, tendo áreas com diferentes concentrações de

poros. Este fenômeno foi mais impactante nas membranas da 1ª e 2ª dispersões, membranas padrão.

Os tamanhos de poros em uma mesma membrana, em diferentes regiões, se apresentaram relativamente semelhantes, sendo considerado poros homogêneos.

A partir das imagens, obtidas com sinal de elétron secundário, das partes superior e inferior da membrana (respectivamente Figura 35 e 39), oriundas da 2ª dispersão, foi constatada uma baixa rugosidade na superfície da membrana e não foi verificada praticamente nenhuma diferença de rugosidade entre os dois lados da membrana. Foi considerada desnecessária a ampliação das imagens para 1500X, pois os dados necessários para avaliação das membranas, podiam ser realizados com a ampliação de 1000X.

Tabela 13 - Tamanho de Poro Médio nas Superfícies das Membranas Produzidas.

Membrana Padrão				Membrana com rejeito		
1ª dispersão <sup>I</sup>		2ª dispersão <sup>II</sup>		3ª dispersão <sup>II</sup>	4ª dispersão <sup>II&amp;III</sup>	5ª dispersão <sup>II&amp;IV</sup>
Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Inferior	Inferior
3,578	3,722	2,437	3,018	1,579	2,241	1,404
2,142	3,169	2,308	2,053	3,069	1,87	1,471
3,329	2,264	1,789	1,832	2,555	1,296	2,483
2,672	3,513	2,308	2,247	2,302	1,956	1,828
2,341	2,982	2,247	2,142	2,372	1,453	1,213
3,263	3,73	2,105	2,386	1,3003	2,004	1,569
3,296	3,388	2,74	1,569	1,124	1,606	1,655
3,688	1,865	2,233	1,414	0,744	2,797	1,664
3,613	4,737	1,489	1,447	2,957	1,296	1,423
1,898	2,988	1,241	1,765	2,483	1,755	1,447
Tamanho de Poro Médio (µm)						
<b>2,982</b>	<b>3,236</b>	<b>2,090</b>	<b>1,987</b>	<b>2,049</b>	<b>1,827</b>	<b>1,616</b>

<sup>I</sup>Cowles+ Moinho, <sup>II</sup>Moinho, <sup>III</sup>Dobro de Água & <sup>IV</sup>Silquest A-1110

A Tabela 13 apresenta os tamanhos de poro médio das membranas produzidas a partir das diferentes dispersões estudadas, utilizando um software de análise imagens (*ImageJ*). É possível notar que todas as membranas possuem poros dentro da faixa esperada para microfiltração, isto é, entre 0,1 e 10 µm. Foi observado que para a membrana padrão, a dispersão empregando o dispersor *Cowles* e o Moinho gerou poros maiores do que a dispersão usando somente o moinho. Isto indica que a homogeneização da dispersão, utilizando somente o moinho, foi mais eficiente e que durante a secagem ocorreu uma maior compactação.

Considerando o tamanho de poro médio das membranas padrões para a parte inferior e superior, foi observado que o tamanho de poro médio entre as duas partes é bem próximo, 2,982 e 3,236 µm para a membrana da 1ª dispersão e 2,090



e 1,987  $\mu\text{m}$  para a membrana da 2ª dispersão. Logo, pode-se considerar que não existem diferenças relevantes entre a parte superior e inferior das membranas analisadas.

A membrana usando o rejeito e com formulação da dispersão semelhante a da membrana padrão, apresentou uma menor quantidade de poros em sua extensão, com tamanho médio semelhante ao da membrana padrão, dispersão feita somente no moinho. Entretanto, como mostrado na Figura 53, as setas brancas indicam fissuras, que enfraquecem a membrana mecanicamente, além de impactar negativamente o processo de filtração.

A membrana empregando o rejeito e a dispersão com o dobro de água, também apresentou uma baixa quantidade de poros, além do menor tamanho de poro médio, 1,827  $\mu\text{m}$ . Outro aspecto a salientar, conforme pode ser visto Figura 54, existem espécies de "vazios" em sua topografia, isso pode estar associado a quantidade exacerbada de água utilizada nesta composição, que evaporou rapidamente e em grande volume, não havendo como o material se conformar para ocupar esses espaços antes de secar, gerando esses "vazios", que podem gerar microfissuras.

Entre as membranas utilizando rejeito, a membrana com Silquest A-1110 foi a que apresentou a maior quantidade de poros em sua extensão, apesar de que ainda baixa, quando comparada as membranas padrão. Além disso, dentre todas as membranas foi a que obteve o menor valor de tamanho de poro médio, 1,616  $\mu\text{m}$ .

## 6 CONCLUSÃO

O moinho de bolas de ferro industrial provou-se incapaz de moer os materiais para uma faixa de tamanho de partícula entre 1 e 10 $\mu$ m, necessária para produção de membrana a partir do método da prensagem [3].

O método de produção de membrana por dispersão, preparada a partir da utilização do moinhos de bolas cerâmico comprovou-se a melhor opção nas condições laboratoriais disponíveis.

As formulações foram capazes de gerar discos cerâmicos porosos com diâmetro de poro dentro da faixa para membranas de microfiltração, entre 0,1 e 10  $\mu$ m [2]. Apesar de ainda serem necessárias melhorias na incorporação do rejeito à membrana, para formação de peças totalmente íntegras.

As membranas apresentaram uma boa resistência mecânica, apesar das irregularidades encontradas nas membranas com rejeito industrial.

As membranas produzidas eram heterogêneas em relação a dispersão de poros em sua extensão e homogêneas em relação ao tamanho médio poros. Nas membranas padrão, comprovou-se que ambos os lados da membrana possuíam relativamente o mesmo tamanho médio e dispersão de poro.

As membranas com rejeito, produzidas com maior quantidade de água, tiveram dificuldades no processo de secagem e consolidação do corpo verde, gerando vazios que podem ser observados nas fotomicrografias, o que ocasionou as irregularidades e trincas observadas.

O uso do redutor de viscosidade Silquest A-1110 melhorou a conformação das membranas produzidas a partir do resíduo industrial, apresentando poucas fraturas após a sinterização das membranas. O resultado demonstra o potencial da destinação do resíduo industrial para a produção de membranas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste estudo inicial, pode-se sugerir como trabalhos futuros na linha de pesquisa de produção de membranas cerâmicas a partir de resíduos sólidos industriais:

- Otimização do tempo do preparo da dispersão, empregando o moinho de bolas cerâmicas;
- Emprego de um dispersor *Cowles* para o preparo da dispersão com velocidade tangencial na extremidade do rotor superior a 25 m/s;
- Alternativas para eliminação de trincas e rachaduras do corpo verde durante a secagem:
  - a) Emprego de gesso com poros de menor tamanho, tornando a secagem mais lenta;
  - b) Estudo para avaliação da quantidade ótima de água na formulação da dispersão;
  - c) Emprego de maior quantidade de silano;
  - d) Uso de aditivos plastificantes na dispersão.
- Testes para determinação da permeabilidade hidráulica das membranas;
- Teste de rejeição da membrana a amido de milho e microorganismos padrões;
- Determinação da porosidade das membranas pelo método da intrusão de mercúrio;
- Produção de membranas planas para operação submersas em biorreatores com membranas.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YELKEN, G., **Preparation and Characterization of Inorganic Membranes by Using Sol-Gel Techniques**, Izmir Institute of Technology, Turkey, 2000.
- [2] BAKER, R. W., **Membrane Technology and Applications**, 2 ed, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [3] DAS, B.; CHAKRABARTY, B.; BARKAKATI, P., Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications, **Ceramic International**, v.42, p.14326-14333, 2016.
- [4] PARMA, S., **Preparation and Characterization of Ceramic Microfiltration Membrane Using Red Mud as Cost Effective Resource**, Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela, 2013.
- [5] UHLHORN, R. J. R.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J., **Membrane Sci.**, 66 (1992) 271.
- [6] NURES, **Economia Circular**.Disponível em: <nures.ufsc.br/projeto/economia-circular/>. Acesso em: 13 de jun. 2017.
- [7] ECO-NOMIA. **O que é a economiacircular?**.Disponível em: <eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias>. Acessoem: 13 de jun. 2017.
- [8] LUZ, A. B., **Zeólitas: propriedades e usos industriais**, CETEM/CNPq, Rio de janeiro, 1995.
- [9] BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H., Descrições estruturais cristalinas de zeólitas, **Química Nova**, v. 30, nº 1, São Paulo, 2007.
- [10] MELO, C. R.; RIELLA, H. G., Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange, **Cerâmica**, v. 56, p. 340–346, 2010
- [11] BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H., **Handbookof Practical X-ray Fluorescence Analysis**, Auflage, 2006.
- [12] SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P, **Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas**, 2013.
- [13] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O., Ummétodo Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X, **Cerâmica**, v.48, 2002.
- [14] PUC-RIO. **Aplicações Industriais de Difração de Raios-X**. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9965/9965\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9965/9965_5.PDF)>. Acesso em: 06 de jul. 2017.
- [15] MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., **Análise Térmica de Materiais**, Artliber, 2009.

- [16] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G., **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012.
- [17] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., **Processos de Separação por Membranas**, E-papers, 2006.
- [18] MONASH, P., **Development and Characterization of Low Cost Ceramic Membrane for Liquid Phase Separation Applications**, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Guwahati, India, 2011.
- [19] AMIN, S. K.; ABDALLAH, H. A. M., ROUSHDY, M. H., EL-SHERBINY, S. A., An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes, **International Journal of Applied Engineering Research**, v.11, number 12, p.7708-7721, 2016.
- [20] BURGGRAAF, A. J.; COT, L., **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**, Elsevier Science B. V., 1996.
- [21] LI, K., **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**, Wiley, 2007
- [22] KHATIB, S. J.; OYAMA, S. T., Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD), **Separation and Purification Technology**, v.111, p.20-42, 2013.
- [23] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G., **Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparação de Amostras Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**, EdiPUCRS, Porto Alegre, 2007.
- [24] DIEI, J. L., **Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [25] SANTOS, R. G., **Látex Sintético de SBR**, Revista Borracha Atual, <http://doczz.com.br/doc/314654/at%C3%A9ria-t%C3%A9c---revista-borracha-atual>, acesso 05 de julho de 2018.
- [26] MAISONNAVE, A.P.Z., **Revestimento à Base de Silanos para Proteção Anticorrosiva de Superfícies Metálicas**, Trabalho de conclusão de curso, Porto Alegre, 2010.
- [27] KAAS, R.L.; KARDOS, J.L., **The Interaction of Alkoxy Silane Coupling Agents with Silica Surfaces**, Polymer Engineering and Science, v.11, n.1, p. 11-18 1971.
- [28] FRANCIS, R.; JOY, N.; APARNA, E.P.; VIJAYAN, R., **Polymer Grafted Inorganic Nanoparticles, Preparation, Properties, and Applications: A Review**, Polymer Reviews, v.54, p. 268-347, 2014.
- [29] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY D.E., **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists.**, Plenum Press, New York, 2nd ed., 1992.
- [30] FÖLDVÁRI, M. Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, **Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary**, v. 213, n. 4, p. 61–62, 2011.

[31] HOCKMYEYER, H., **Coatings Technology Handbook**, CRC Press, Boca Raton, 2005.

[32] TSL. **Destinação de Resíduos Sólidos Industriais**. Disponível em: <<http://www.tslambiental.com.br/destinacao-residuos-solidos-industriais>>. Acesso em: 24 de jul. 2018.

[33] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, GOVERNO FEDERAL, **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**, Versão pós Audiência e Consulta Pública para Conselhos Nacionais, Brasília, Fevereiro, 2012.

[34] VALLE, S. F.; SEGATTO, M. L., **Caracterização de Rejeito Industrial de uma Fábrica de Catalisadores e sua Aplicação como Material Cerâmico**, Projeto de Final de Curso, Julho de 2016.

## 9 APÊNDICE 1

### 9.1 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 1ª DISPERSÃO, PARTE INFERIOR (MEMBRANA PADRÃO, COWLES+MOINHO)

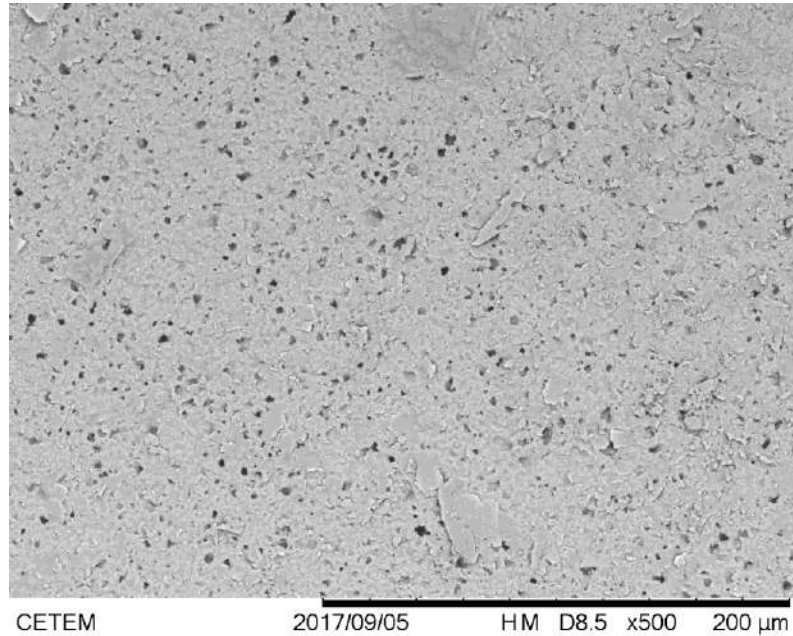


Figura 25 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.

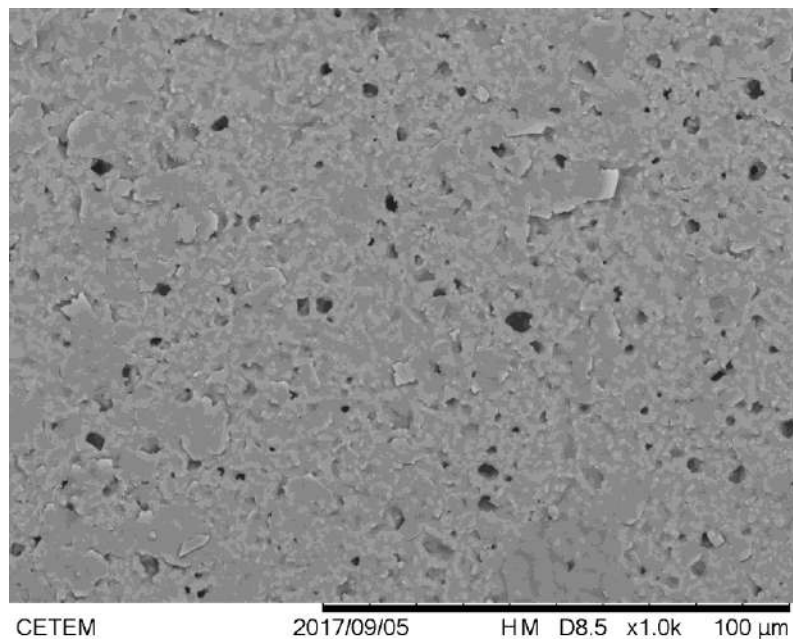


Figura 26 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.

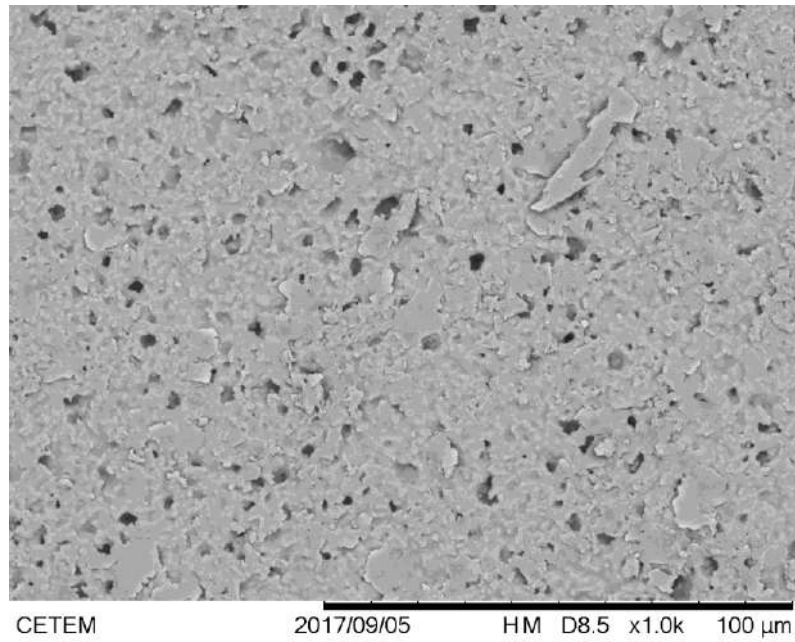


Figura 27 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.

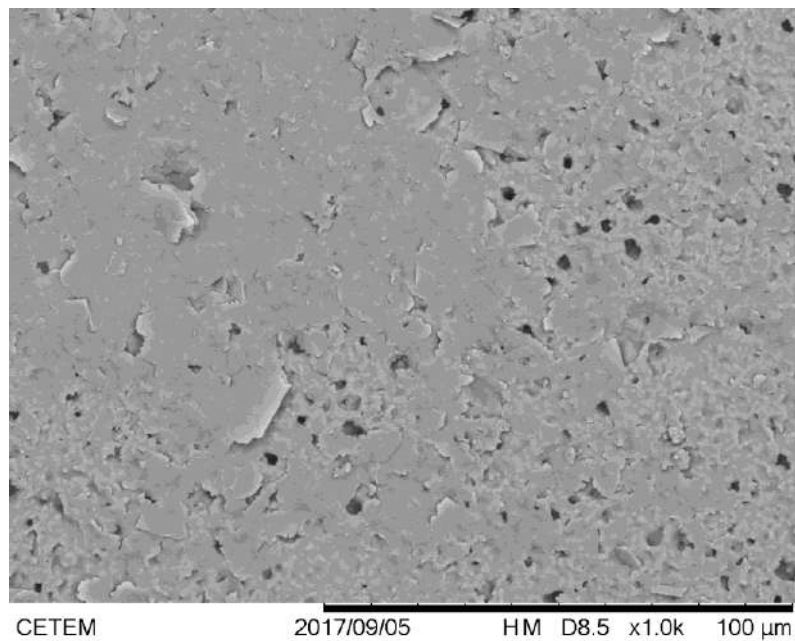


Figura 28 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região D, Elétron Retroespalhado.



## 9.2 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 1ª DISPERSÃO, PARTE SUPERIOR (MEMBRANA PADRÃO, COWLES+MOINHO)

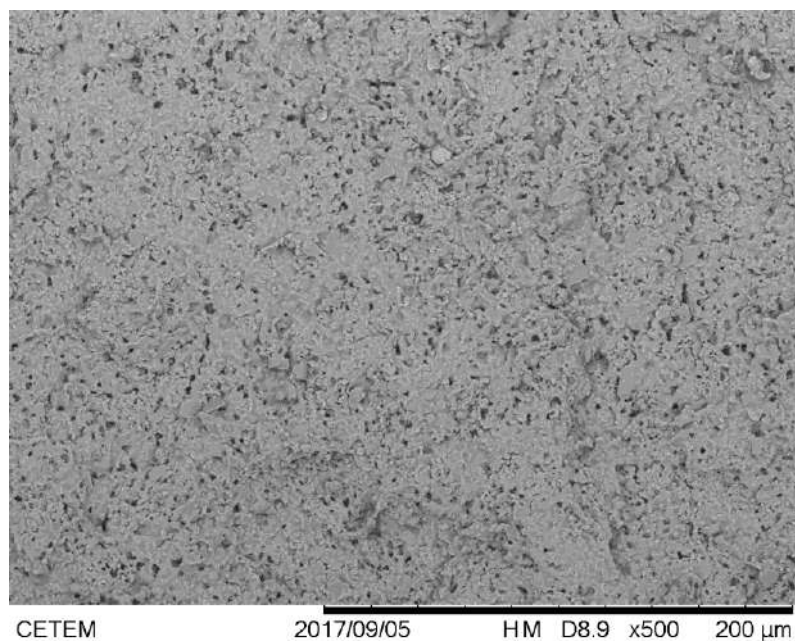


Figura 29 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região E, Elétron Retroespalhado.

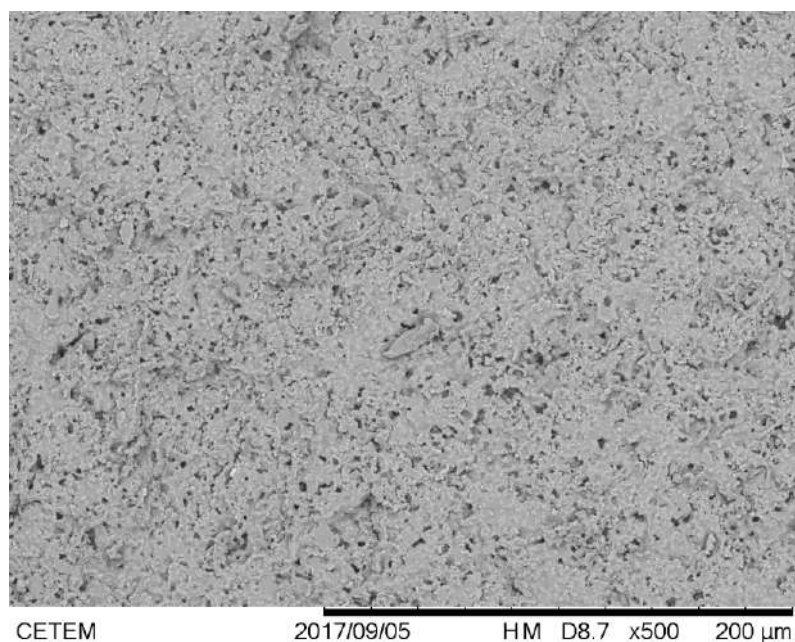


Figura 30 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região F, Elétron Retroespalhado.

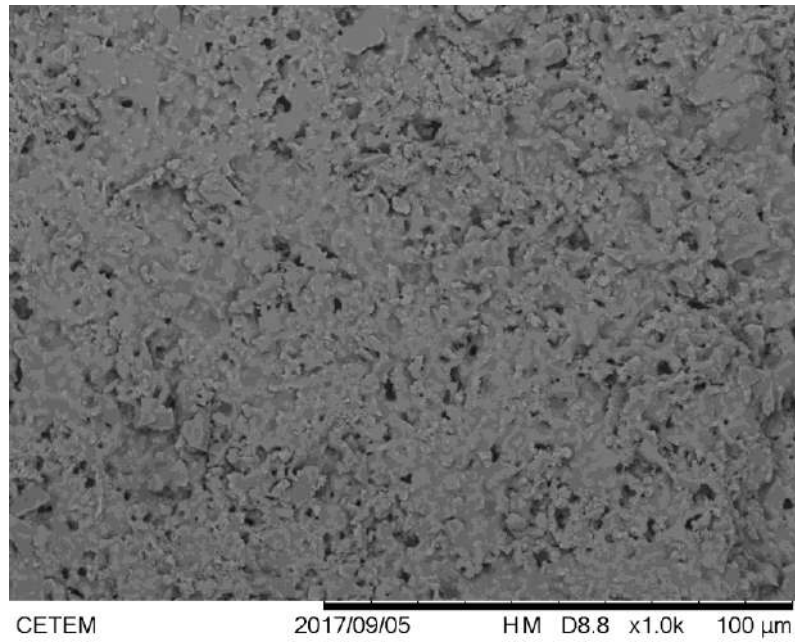


Figura 31 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região G, Elétron Retroespalhado.

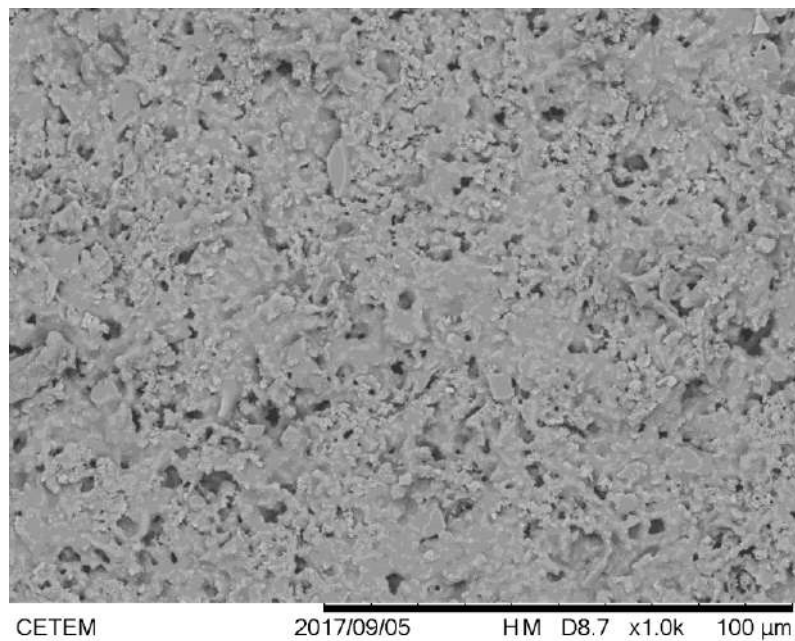


Figura 32 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região H, Elétron Retroespalhado.

### 9.3 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 2ª DISPERSÃO, PARTE INFERIOR (MEMBRANA PADRÃO, MOINHO)

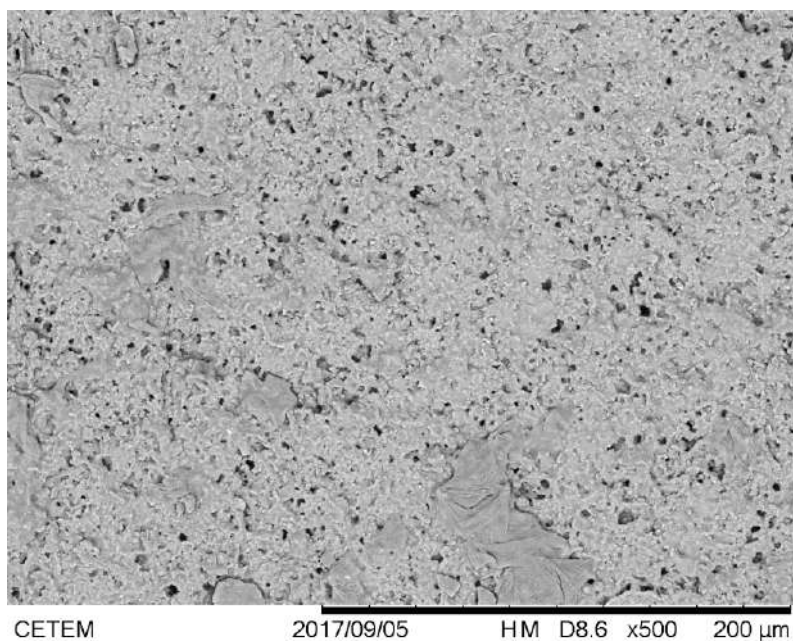


Figura 33 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.

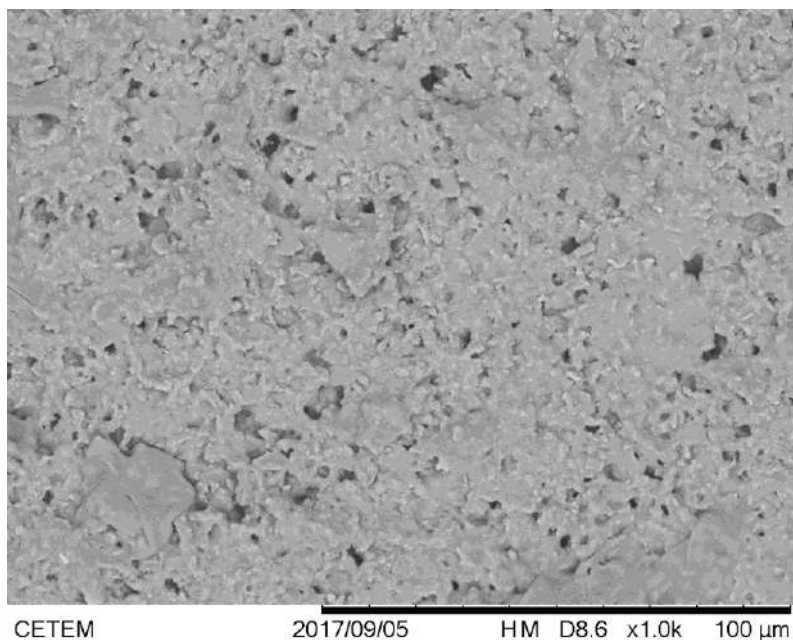


Figura 34 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.

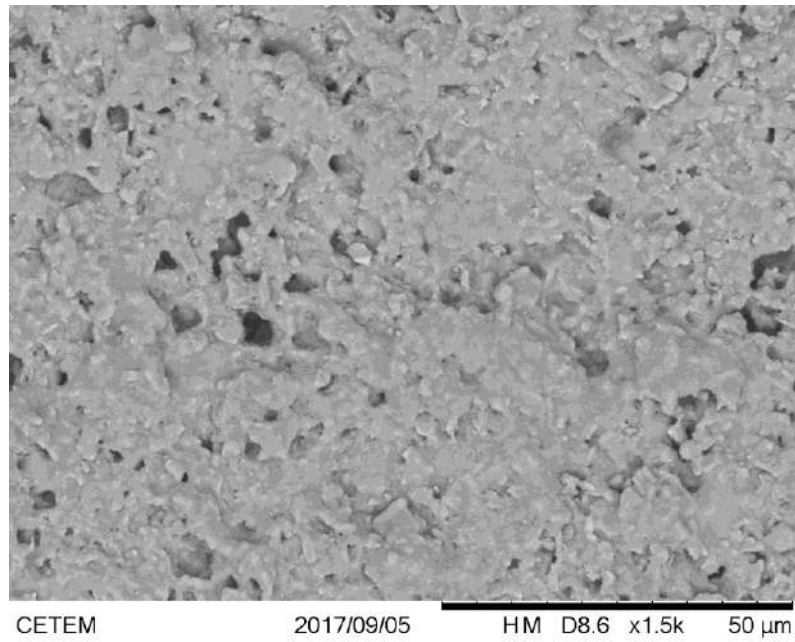


Figura 35 - Fotomicrografia com Ampliação de 1500x, Região C, Elétron Retroespalhado.

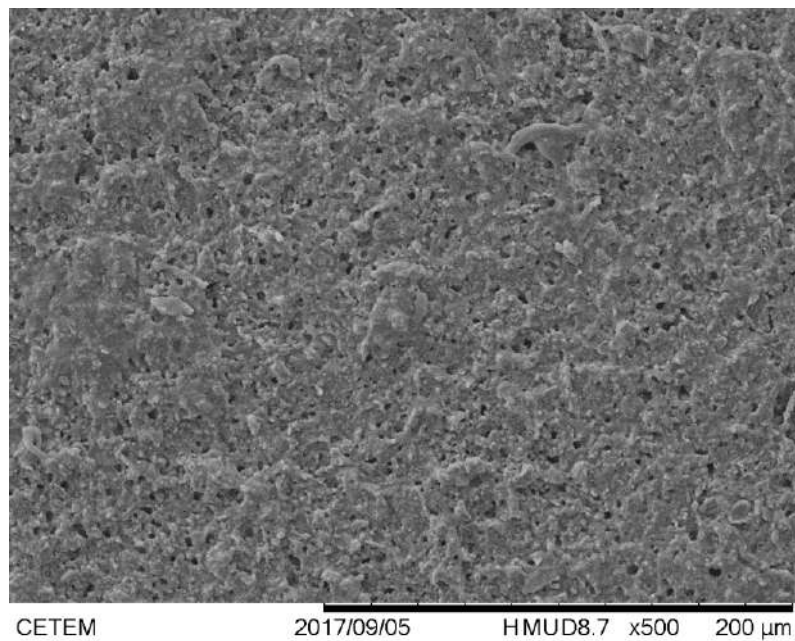


Figura 36 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região D, Elétron Secundário.

#### 9.4 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 2ª DISPERSÃO, PARTE SUPERIOR (MEMBRANA PADRÃO, MOINHO)

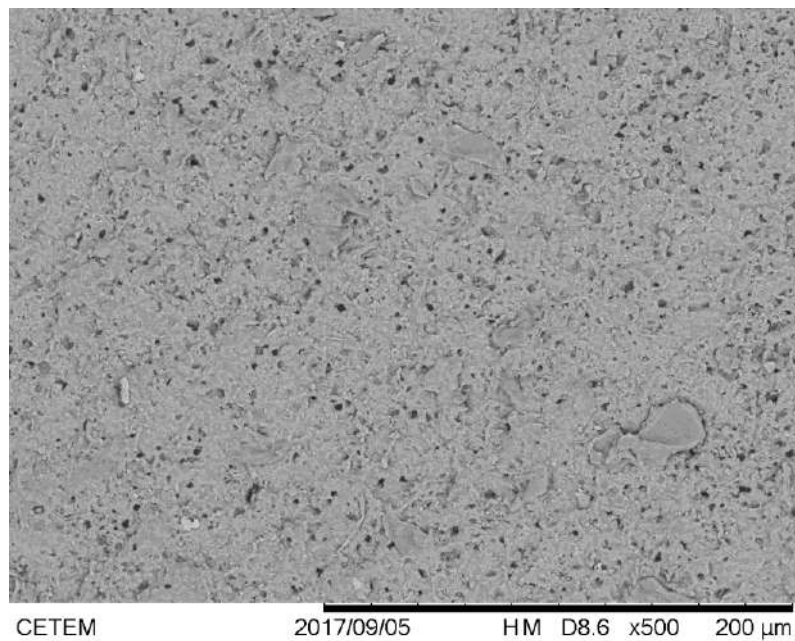


Figura 37 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região E, Elétron Retroespalhado.

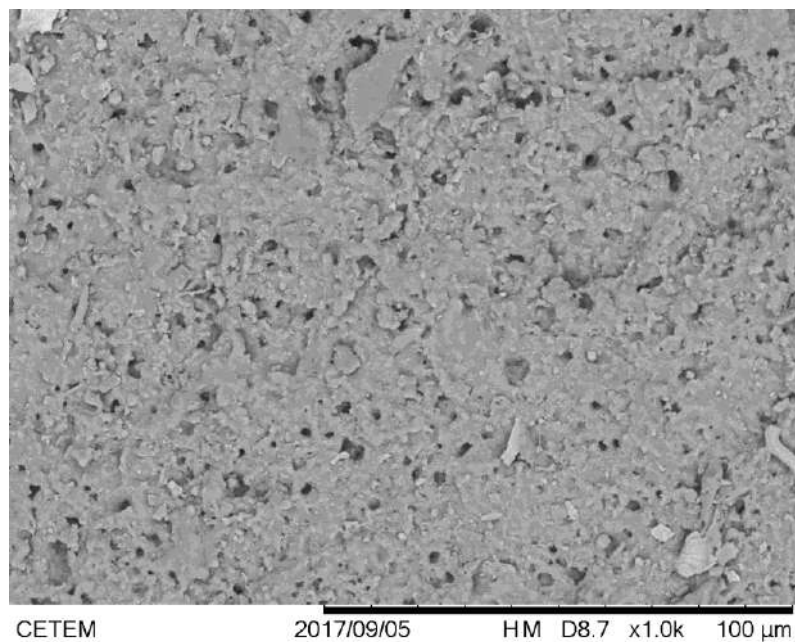


Figura 38 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região F, Elétron Retroespalhado.

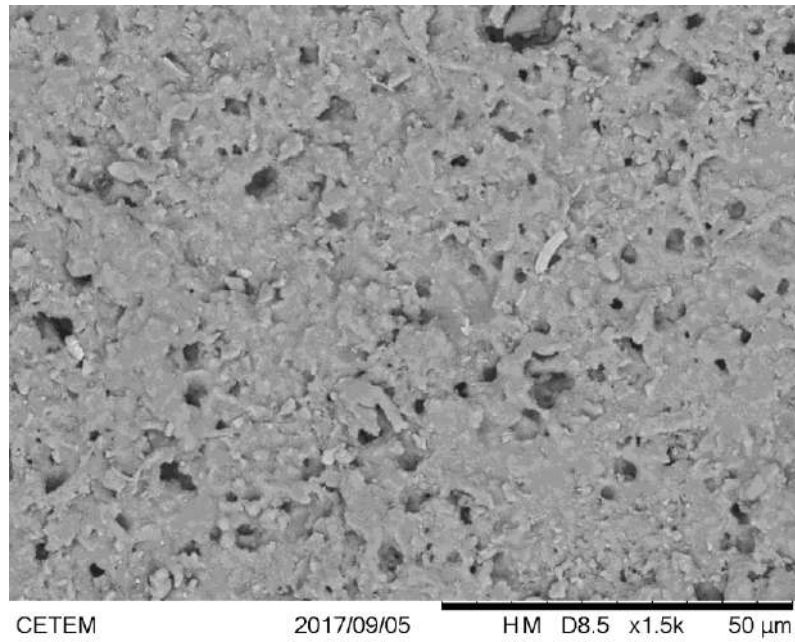


Figura 39 - Fotomicrografia com Ampliação de 1500x, Região G, Elétron Retroespalhado.

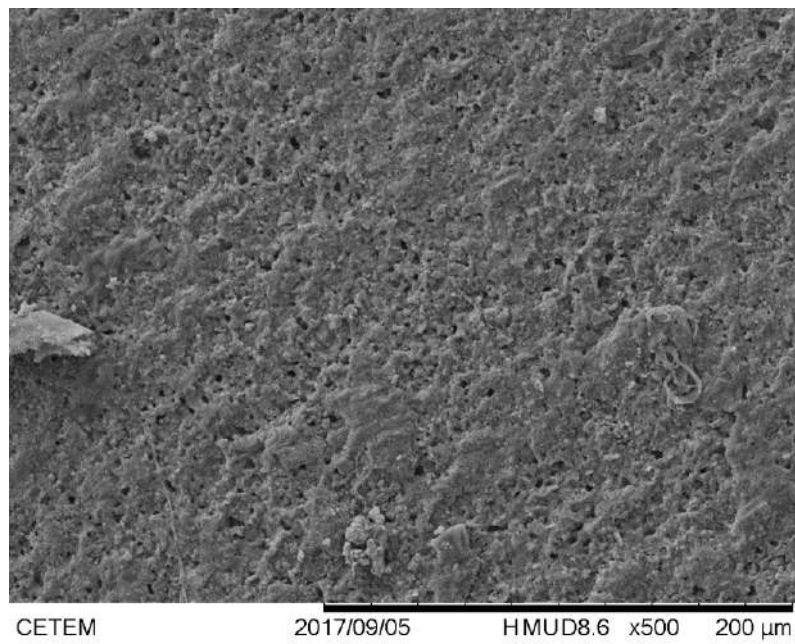


Figura 40 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região H, Elétron Secundário.

## 9.5 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 3ª DISPERSÃO PARTE INFERIOR (MEMBRANA COM REJEITO INICIAL)

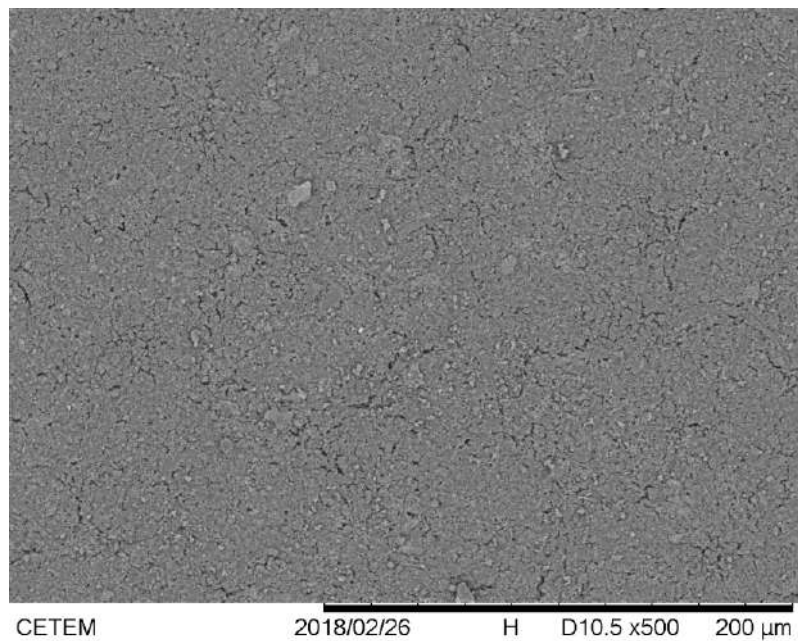


Figura 41 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.

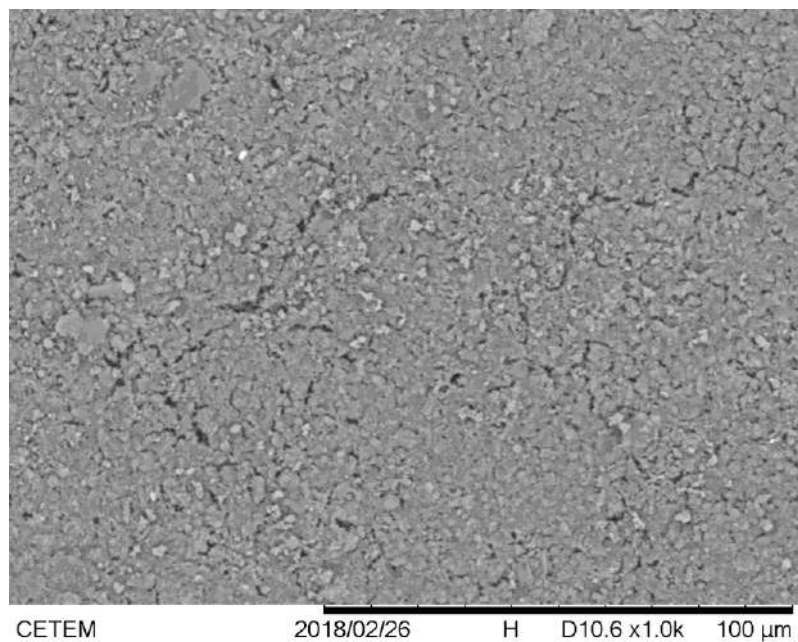


Figura 42 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron retroespalhado.

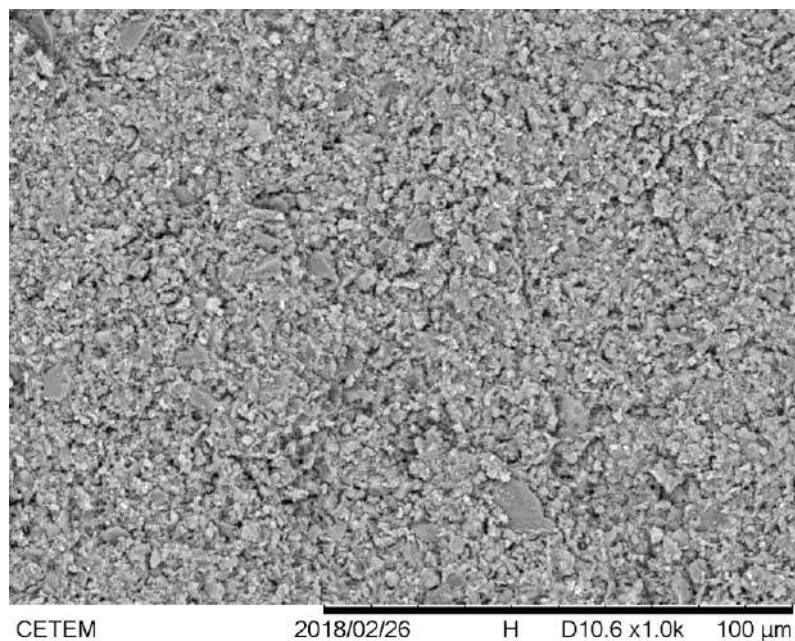


Figura 43 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.

## 9.6 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 4ª DISPERSÃO, PARTE INFERIOR (MEMBRANA COM REJEITO E DOBRO DE ÁGUA)

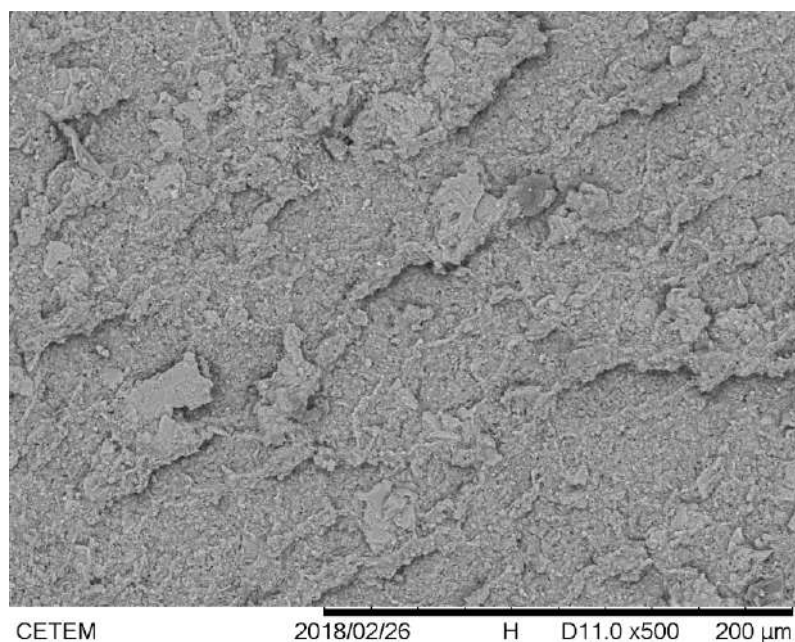


Figura 44 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.



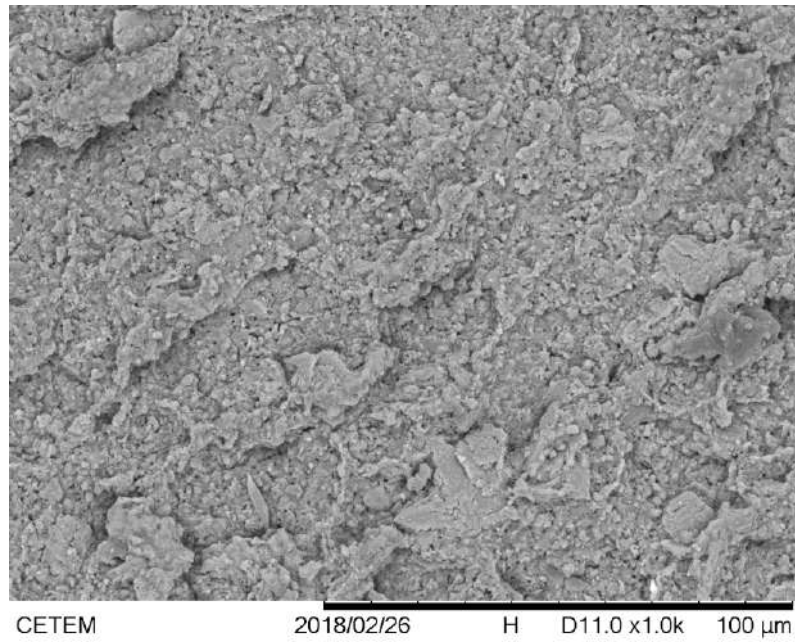


Figura 45 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.

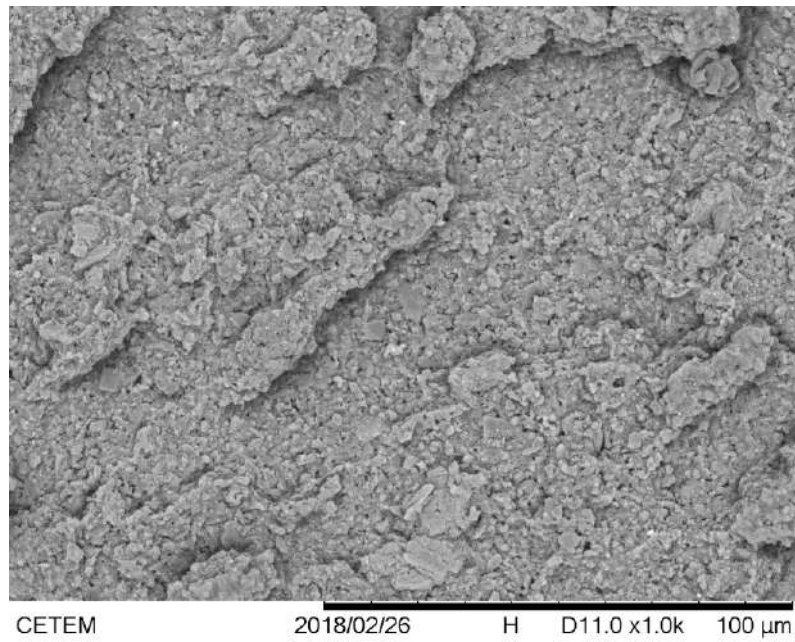


Figura 46 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.

## 9.7 IMAGENS DO MEV DA MEMBRANA DA 5ª DISPERSÃO, PARTE INFERIOR (MEMBRANA COM REJEITO E SILQUEST A-1110)

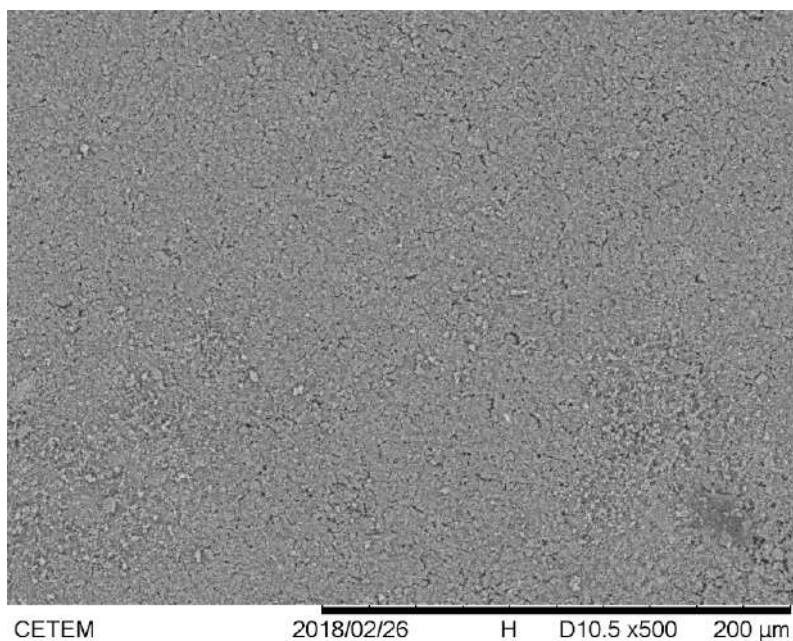


Figura 47 - Fotomicrografia com Ampliação de 500x, Região A, Elétron Retroespalhado.

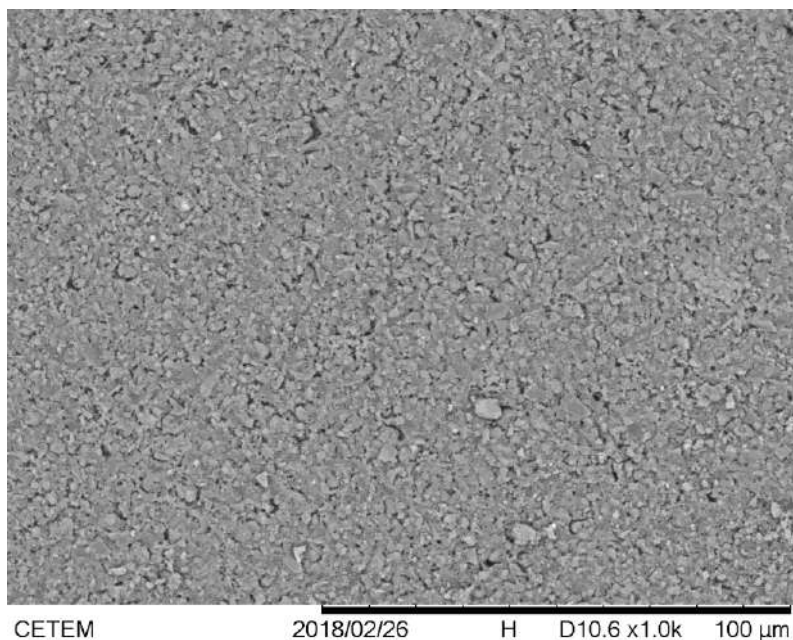


Figura 48 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região B, Elétron Retroespalhado.

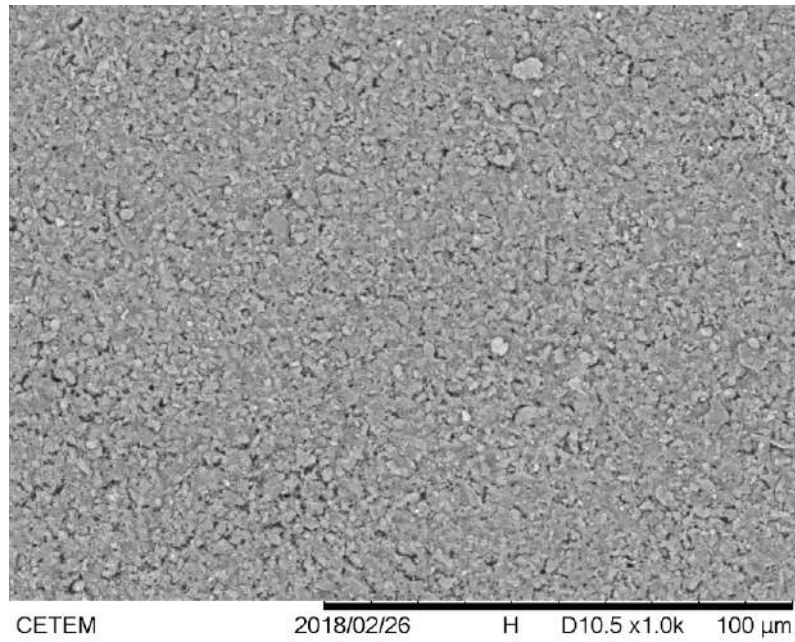


Figura 49 - Fotomicrografia com Ampliação de 1000x, Região C, Elétron Retroespalhado.

## 10 APÊNDICE 2

Neste anexo, estão representadas as fotomicrografias com os poros selecionados para determinação do tamanho de poro médio para cada membrana. Foi utilizada a ampliação de 1000x e sinal de elétron retroespalhado, em todos os casos.

Os poros selecionados são demarcados com setas pretas, as setas brancas foram utilizadas na imagem da membrana da 3ª dispersão para demarcar fissuras na peça.

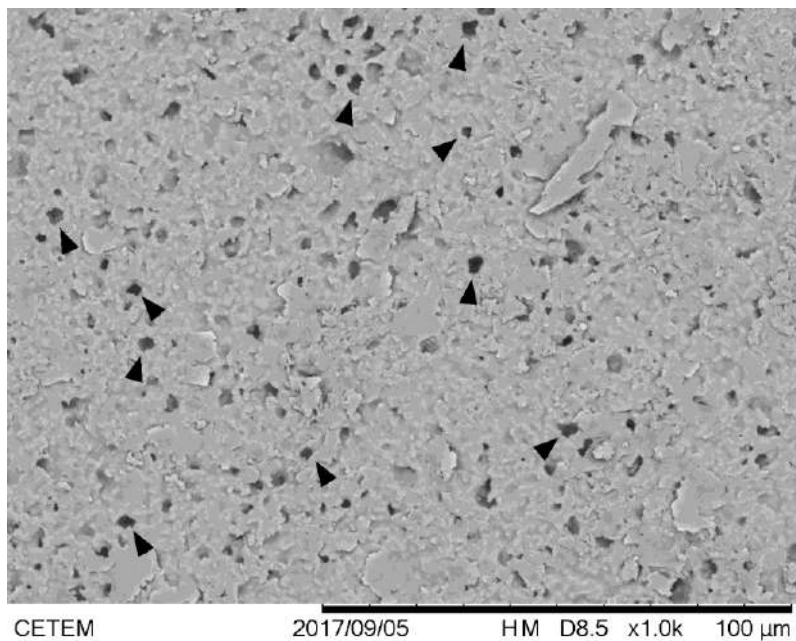


Figura 50 - Fotomicrografia da Membrana da 1ª Dispersão parte Inferior.

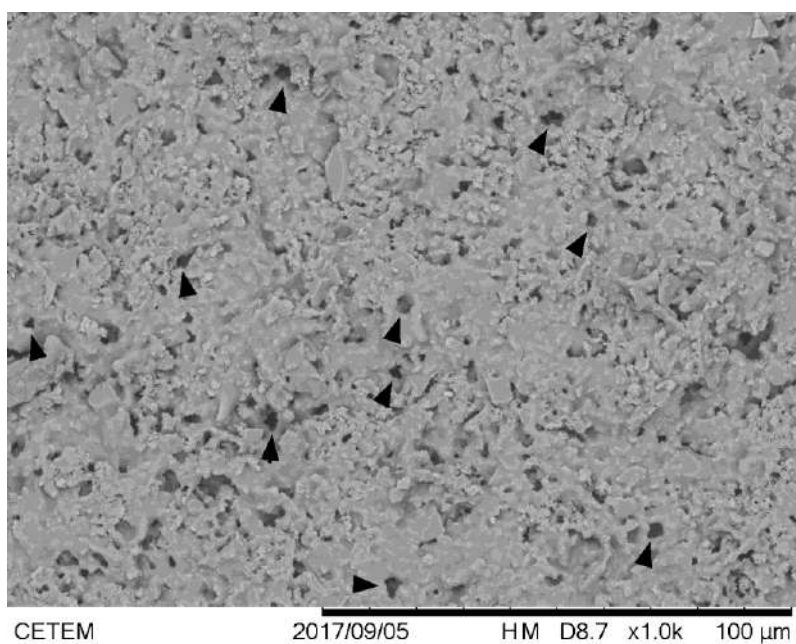


Figura 51 - Membrana da 1ª dispersão parte Superior.

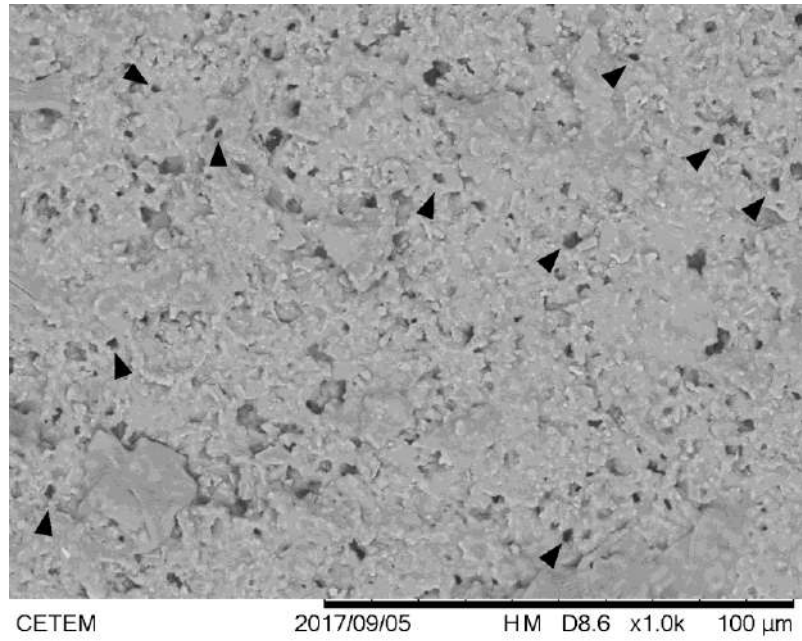


Figura 52 - Fotomicrografia da Membrana da 2ª Dispersão parte Inferior.

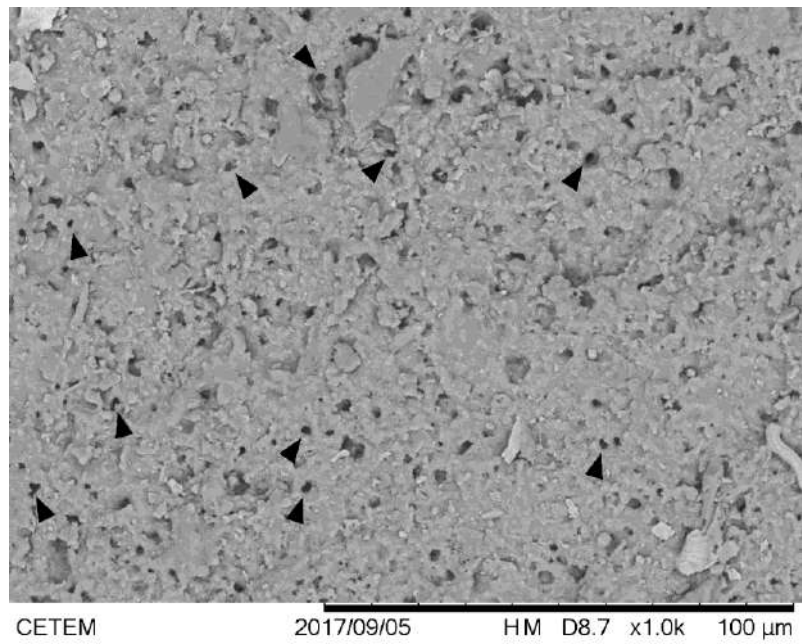


Figura 53 - Fotomicrografia da Membrana da 2ª Dispersão parte Superior.

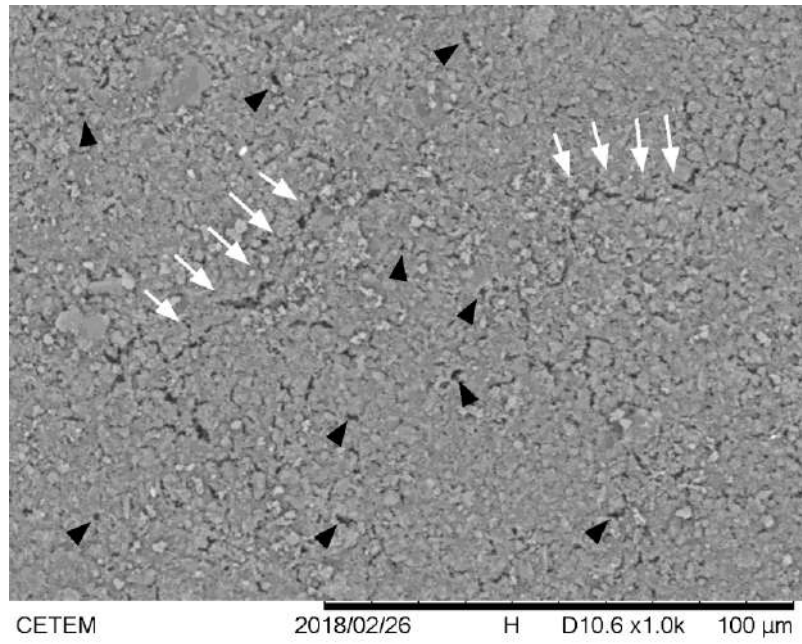


Figura 54 - Fotomicrografia da Membrana da 3ª Dispersão parte Inferior.

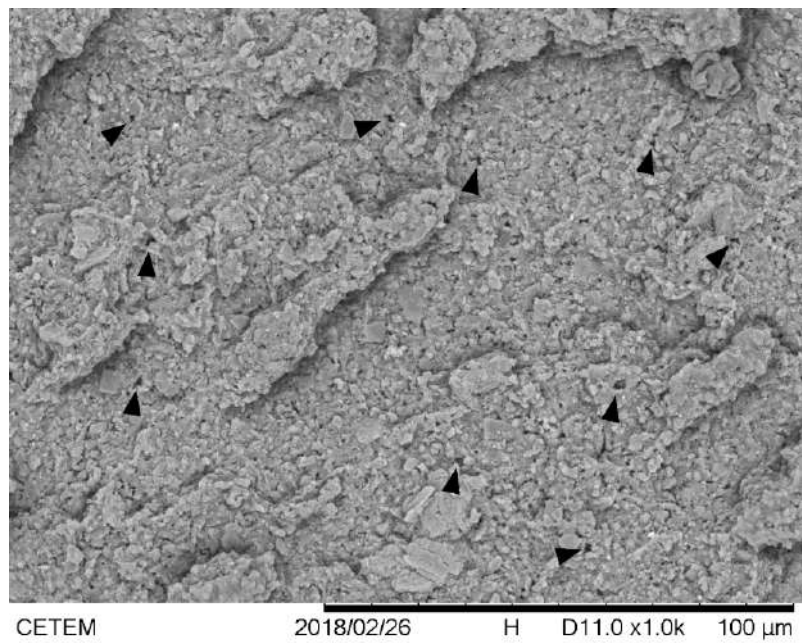


Figura 55 - Fotomicrografia da Membrana da 4ª Dispersão parte Inferior.

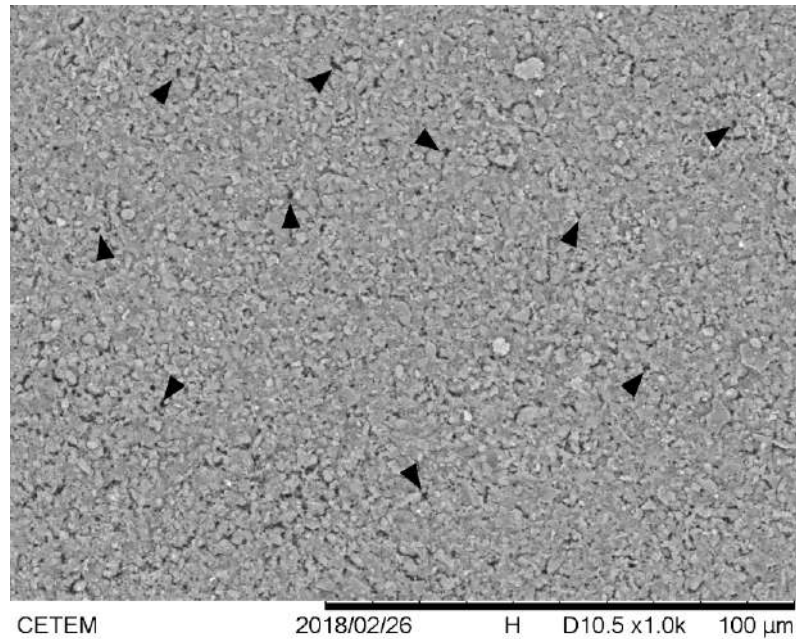


Figura 56 - Fotomicrografia da Membrana da 5ª Dispersão parte Inferior.

### 11 APÊNDICE 3

Parte do presente trabalho foi aceito para publicação em Congresso Científicos:

Lira, G.B.M.; Cunha, A.L.C.; e de Carvalho, R.B.- “Caracterização Morfológica e Conformação de Membranas Planas Cerâmicas Porosas Produzidas a Partir de um Resíduo Sólido Industrial”, Resumo aceito no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, a ser realizado de 04 a 08 de Novembro de 2018, em Foz do Iguaçu, Paraná.