

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MEMBRANAS TUBULARES À BASE DE ALUMINA PREPARADAS POR
*CENTRIFUGAL CASTING***

- Tese de doutorado -

RENATA DE CARVALHO TELES BERTOTTO

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MEMBRANAS TUBULARES À BASE DE ALUMINA PREPARADAS POR
*CENTRIFUGAL CASTING***

Renata de Carvalho Teles Bertotto

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Colaboradores:

Prof. Dr. Alan Ambrosi

Prof. Dr. Andrei Khodakov

Prof^ª. Dr^ª. Liliane Damaris Pollo

Prof^ª. Dr^ª. Mirella Virginie

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado *Membranas tubulares à base de alumina preparadas por centrifugal casting*, elaborada por Renata de Carvalho Teles Bertotto como requisito para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Prof. Dr. Rafael Aislan Amaral

Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

Agradecimentos

À professora Dr^a. Isabel Cristina Tessaro, ao professor Dr. Nilson Romeu Marcílio, à professora Dr^a. Liliane Damaris Pollo e ao professor Dr. Alan Ambrosi pela orientação para que fosse possível o desenvolvimento da pesquisa.

À professora Dr^a. Mirella Virginie e ao professor Dr. Andrei Khodakov pela orientação, pela estrutura física dos laboratórios e pela acolhida durante o desenvolvimento do doutorado sanduíche na Université de Lille 1.

À empresa Almatis pela doação da alumina utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ao CNPq, a FAPERGS, a CAPES e a CAPES/Cofecub pelo suporte financeiro.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da UFRGS por possibilitar a realização das análises de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e análise granulométrica.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) e ao Laboratório de Processamento Cerâmico (PROCER) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por realizar a análise de caracterização da alumina e as análises de caracterizações das dispersões utilizando o analisador LUMisizer.

Ao professor Dr. Marco Di Luccio da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por ter levado as amostras das membranas preparadas para a Alemanha para que fosse possível realizar a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Ao Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) do Departamento de Materiais da UFRGS por possibilitar a realização das análises de resistência mecânica e por disponibilizar a mufla para sinterização em altas temperaturas.

Ao Instituto de Química da UFRGS por possibilitar a realização das análises de potencial zeta.

Ao Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) do Instituto de Química e do Instituto de Física UFRGS por possibilitar a realização das análises de perfilometria óptica.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura para a realização das análises morfológicas e pela disponibilização da serra diamantada para preparação das amostras.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela disponibilização da estrutura e pela realização das análises de carbono orgânico total.

Aos colegas do LASEM, LATEM e LPR.

Ao meu marido Luís Alberto Bertotto Filho, aos meus familiares e amigos pelo apoio.

Resumo

A busca por novas tecnologias para tratamentos de correntes de líquidos e gases é constante, e neste contexto surgem os processos de separação por membranas (PSM). O desenvolvimento de membranas cerâmicas para os mais diversos processos de separação tem ganhado grande visibilidade, principalmente devido ao seu melhor desempenho em ambientes adversos em comparação aos materiais poliméricos. Entre as diferentes técnicas utilizadas para preparar membranas cerâmicas tubulares, o *centrifugal casting* se destaca para a obtenção de estruturas homogêneas. Desta maneira, o objetivo deste trabalho é preparar membranas cerâmicas tubulares com propriedades estruturais específicas, à base de alumina comercial utilizando a técnica de *centrifugal casting*, visando a sua aplicação em processos de separação de componentes de soluções aquosas e de misturas de gases. Em um primeiro momento foi realizada a caracterização da alumina comercial CT3000SG, visando avaliar as suas propriedades para a aplicação na preparação das membranas. Em seguida, foi realizada a caracterização das suspensões preparadas com diferentes concentrações e pHs com relação a viscosidade, análise granulométrica e estabilidade da suspensão. Para realizar a preparação das membranas cerâmicas tubulares pela técnica de *centrifugal casting* foi desenvolvido um equipamento de bancada. Na preparação das membranas foram estudados a influência da concentração percentual mássica de alumina na suspensão, da temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos, da velocidade de rotação centrífuga, do pH da suspensão e do tipo de ácido utilizado. As membranas preparadas foram caracterizadas quanto a sua retração linear, retração diametral, espessura, rugosidade, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade aparente pelo método de Arquimedes, porosimetria por intrusão de mercúrio, resistência mecânica por teste de flexão 4 pontos, permeância hidráulica, retenção de dextrana 500 kDa e permeância a gases puros (hélio, nitrogênio, oxigênio, gás carbônico e metano). Os resultados demonstraram que a viscosidade da suspensão aumentou com o aumento da concentração de alumina. Além disso, a estrutura das membranas é dependente da concentração de alumina, da temperatura de sinterização e da velocidade de rotação. O aumento na concentração resultou em membranas mais espessas e o aumento da temperatura de sinterização reduziu a porosidade das membranas e a permeância hidráulica, indicando uma densificação da estrutura porosa da membrana. O fluxo de água, assim como a permeância hidráulica e a permeância a gases foram influenciadas pela temperatura de sinterização uma vez que, os valores foram reduzindo com o aumento da temperatura, devido a redução da porosidade. A

alteração do pH da suspensão alterou as características das suspensões e provocou a formação de uma estrutura assimétrica nas membranas, que influenciou nos demais parâmetros estudados.

Palavras-chave: *centrifugal casting*, membranas cerâmicas, alumina.

Abstract

The search for new technologies for treatment of liquids and gases streams is usual, and in this context the membranes separation processes arise. The development of ceramic membranes for the most diverse separation processes has gained great visibility, mainly due to its better performance in harsh environments compared to polymeric materials. Among the different techniques used to prepare tubular ceramic membranes, the centrifugal casting is interesting for obtaining very homogeneous structures. In this context, the main objective of this doctorate thesis is to prepare tubular ceramic membranes with specific structural properties, based on commercial alumina using the centrifugal casting technique, aiming its application in the separation process of aqueous solutions components and gas mixtures. Initially, the characterization of the commercial alumina CT3000SG was carried out to evaluate its properties for application in membrane preparation. Subsequently, the characterization of the dispersions prepared with different concentrations and pHs was performed in relation to viscosity, particle size analysis and dispersion stability. In order to prepare the membranes, a bench scale equipment was developed to prepare the tubular ceramic membranes using the centrifugal casting technique. In the preparation of the membranes the influence of the alumina mass concentration on the dispersion, the sintering temperature of the ceramic bodies, the centrifugal velocity rotation, the pH of dispersion and the type of acid used were studied. The prepared membranes were characterized by their linear shrinkage, diameter shrinkage thickness, roughness, morphology by scanning electron microscopy (SEM), apparent porosity by the Archimedes method, mercury intrusion porosimetry, 4-point flexural strength, hydraulic permeability, 500 kDa dextran retention and pure gas permeability (helium, nitrogen, oxygen, carbon dioxide and methane). The results demonstrated that dispersion viscosity increased with increasing alumina concentration. In addition, the membrane structure is dependent on alumina concentration, sintering temperature and rotational speed. Variation in concentration resulted in thicker membranes, increasing sintering temperature reduced membrane porosity and hydraulic permeability, indicating a densification of the porous membrane structure. Water flow, as well as hydraulic permeability and gas permeability were influenced by the sintering temperature since the values decreased as the temperature increased. The alteration of the pH of the dispersion changed the characteristics of the suspensions and the preparation of the membranes caused the formation of an asymmetric structure, which influenced the other parameters studied.

Keywords: centrifugal casting, ceramic membranes, alumina.

Sumário

| | |
|---|----|
| Capítulo 1 - Introdução..... | 1 |
| 1.1. Objetivo geral da tese..... | 2 |
| 1.2. Objetivos específicos da tese..... | 2 |
| 1.3. Estrutura do trabalho | 3 |
| Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica..... | 5 |
| 2.1. Processos de separação por membranas..... | 5 |
| 2.1.1. Características das membranas e dos processos com membranas..... | 6 |
| 2.1.2. Principais processos de separação por membranas..... | 8 |
| 2.1.3. Parâmetros operacionais dos processos com membranas..... | 9 |
| 2.2. Materiais utilizados para a fabricação de membranas..... | 12 |
| 2.3. Membranas poliméricas <i>versus</i> membranas cerâmicas..... | 14 |
| 2.4. Membranas cerâmicas | 15 |
| 2.4.1. Matérias-primas para fabricação de membranas cerâmicas..... | 18 |
| 2.5. Técnicas de preparo de membranas cerâmicas | 27 |
| 2.5.1. Prensagem do pó | 27 |
| 2.5.2. Conformação de massa plástica..... | 28 |
| 2.5.3. Processamento coloidal..... | 29 |
| 2.6. <i>Centrifugal casting</i> | 30 |
| 2.6.1. Formação da suspensão coloidal..... | 33 |
| 2.6.2. Secagem, pirólise e sinterização | 38 |
| 2.7. Aplicação de membranas cerâmicas | 47 |
| 2.8. Considerações finais..... | 48 |
| Capítulo 3 - Materiais e Métodos | 51 |
| 3.1. Testes preliminares..... | 53 |
| 3.2. Materiais..... | 54 |
| 3.3. Caracterização da alumina | 54 |
| 3.3.1. Análise granulométrica | 54 |
| 3.3.2. Avaliação das fases cristalinas da alumina | 55 |
| 3.3.3. Quantificação dos elementos químicos..... | 56 |
| 3.3.4. Estabilidade da alumina | 56 |
| 3.4. Preparação das suspensões | 56 |
| 3.5. Caracterização das suspensões | 57 |

| | | |
|--|---|-----|
| 3.5.1. | Viscosidade aparente | 57 |
| 3.5.2. | Análise granulométrica..... | 57 |
| 3.5.3. | Estabilidade da suspensão | 58 |
| 3.6. | Preparação das membranas..... | 58 |
| 3.6.1. | Preparação dos moldes | 58 |
| 3.6.2. | <i>Centrifugal casting</i> | 58 |
| 3.6.3. | Secagem e sinterização..... | 59 |
| 3.7. | Caracterização das membranas..... | 60 |
| 3.7.1. | Retração linear e retração diametral..... | 60 |
| 3.7.2. | Rugosidade | 60 |
| 3.7.3. | Porosidade aparente..... | 61 |
| 3.7.4. | Porosidade e tamanho médio de poros | 61 |
| 3.7.5. | Morfologia..... | 62 |
| 3.7.6. | Resistência mecânica..... | 62 |
| 3.7.7. | Avaliação do desempenho..... | 63 |
| 3.8. | Análise estatística | 68 |
| Capítulo 4 - Resultados e Discussão | | 69 |
| 4.1. | Caracterização da alumina..... | 71 |
| 4.2. | Caracterização das suspensões | 74 |
| 4.2.1. | Efeito da concentração de alumina..... | 74 |
| 4.2.2. | Efeito do pH | 74 |
| 4.2.3. | Efeito do tipo de ácido em pH 5..... | 80 |
| 4.3. | Caracterização das membranas..... | 80 |
| 4.3.1. | Efeito da temperatura de sinterização | 80 |
| 4.3.2. | Efeito da concentração e da velocidade de rotação | 96 |
| 4.3.3. | Efeito da variação do pH | 103 |
| 4.3.4. | Efeito do tipo de ácido em pH 5..... | 109 |
| Conclusões | | 113 |
| Referências..... | | 115 |
| Anexo 1 - Perfilometria óptica..... | | 123 |
| Anexo 2 - Imagens das membranas preparadas | | 127 |
| Anexo 3 - Desempenho hidráulico das membranas..... | | 131 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Representação esquemática dos processos de separação com membranas. | 6 |
| Figura 2.2 - Representação esquemática da classificação das membranas quanto à estrutura... | 7 |
| Figura 2.3 - Representação esquemática das principais configurações de escoamento em PSM: a) transversal, b) tangencial. | 7 |
| Figura 2.4 - Representação esquemática do comportamento do fluxo permeado em função da pressão transmembrana, para água pura e para uma solução. | 10 |
| Figura 2.5 - Módulo de membranas tubulares com configuração de casco e tubos..... | 18 |
| Figura 2.6 - Representação esquemática do arranjo tridimensional da estrutura tetraédrica de SiO ₄ | 19 |
| Figura 2.7 - Principais fases e transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até α -Al ₂ O ₃ | 24 |
| Figura 2.8 - Representação esquemática da estrutura da α - Al ₂ O ₃ | 25 |
| Figura 2.9 - Representação esquemática do efeito da adição do agente formador de poros na estrutura do corpo cerâmico. | 26 |
| Figura 2.10 - Principais técnicas de preparação de membranas e suportes cerâmicos..... | 27 |
| Figura 2.11 - Representação esquemática da formação do tubo cerâmico a partir da técnica de <i>centrifugal casting</i> | 31 |
| Figura 2.12 - Representação esquemática do empacotamento de partículas esféricas de tamanho único para diferentes números de coordenação (NC) e densidades de empacotamento. | 32 |
| Figura 2.13 - Ilustração do fenômeno de sedimentação em suspensões (a) dispersas e (b) aglomeradas ou floculadas..... | 35 |
| Figura 2.14 - Representação esquemática dos três estágios de aquecimento utilizados na preparação de membranas cerâmicas a partir de corpos verdes: secagem, pirólise e sinterização. | 38 |
| Figura 2.15 - Representação esquemática das etapas de remoção de água entre as partículas de argila (cerâmica) durante o processo de secagem, onde (a) corpo molhado, (b) corpo parcialmente seco e (c) corpo completamente seco..... | 39 |
| Figura 2.16 - Representação esquemática do mecanismo para o crescimento de grãos, onde (a) partículas de tamanho ligeiramente diferentes em contato, (b) crescimento do pescoço por difusão superficial entre as partículas e (c) crescimento de grãos e formação final. | 41 |
| Figura 2.17 - Representação esquemática da estabilidade dos poros em duas dimensões para um diédrico de 120°, em (a) encolhimento dos poros, (b) poro metaestável e (c) poro crescendo. | 43 |
| Figura 3.1 - Fluxograma das principais etapas desenvolvidas no trabalho. | 52 |
| Figura 3.2 - Representação esquemática do equipamento <i>centrifugal casting</i> utilizado na preparação das membranas tubulares cerâmicas. | 59 |
| Figura 3.3 - Protocolo de aquecimento utilizado na sinterização das membranas cerâmicas em (a) primeira rampa de aquecimento idêntica para todos os tubos e em (b) segunda rampa de aquecimento com diferentes temperaturas finais de sinterização..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.4 - Representação da distribuição das cargas na amostra durante o teste de resistência mecânica..... | 63 |
| Figura 3.5 - Fluxograma simplificado da unidade de permeação de bancada. | 64 |
| Figura 3.6 - Fluxograma simplificado das etapas utilizadas nos testes de desempenho hidráulico. | 65 |
| Figura 3.7 - Representação esquemática do sistema de bancada de permeação de gases. | 67 |
| Figura 4.1 - Difratograma da amostra de alumina CT3000SG (α - alumina). | 71 |
| Figura 4.2 - Distribuição granulométrica da alumina CT3000SG obtida através de difratometria a laser - CILAS. | 72 |
| Figura 4.3 - Distribuição granulométrica da alumina CT3000SG obtida através da técnica de sedimentação - LUMisizer. | 72 |
| Figura 4.4 - Potencial zeta em função do pH para uma suspensão de 1 % (m /m) de alumina CT3000SG em água destilada, na temperatura de 25°C..... | 73 |
| Figura 4.5 - Imagens de microscopia óptica (a) obtidas usando o modo de transmitância (ampliação de 5 x) e perfis de transmissão do LUMisizer (b) para (1) pH 2, (2) pH 4, (3) pH 6, (4) pH 8, (5) pH 9,5 e (6) pH 10,5 para suspensões preparadas com 60 % (m/m) de alumina. | 76 |
| Figura 4.6 - Fotografia das cubetas após a realização do ensaio de sedimentação no LUMisizer para diferentes pHs com suspensões preparadas com 60 % (m/m) de alumina..... | 77 |
| Figura 4.7 - Análise de sedimentação em função do tempo para as diferentes suspensões de alumina em cada pH..... | 78 |
| Figura 4.8 - Imagens do teste de sedimentação das suspensões de alumina em diferentes pHs em função do tempo para (a) 1 dia e (b) 7 dias..... | 79 |
| Figura 4.9 - Resultado da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio da membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) alumina, pH 8,0 e sinterizada na temperatura de 1100 °C: volume cumulativo de mercúrio em função do diâmetro dos poros..... | 84 |
| Figura 4.10 - Resultado da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio da membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) alumina, pH 8,0 e sinterizada na temperatura de 1500 °C, volume de mercúrio cumulativo em função do diâmetro dos poros..... | 84 |
| Figura 4.11 - Micrografias da superfície externa das membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x. | 86 |
| Figura 4.12 - Micrografias da superfície interna das membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x. | 87 |
| Figura 4.13 - Micrografias da seção transversal das membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 10000 x. | 88 |
| Figura 4.14 - Micrografias da superfície externa das membranas com composição de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x. | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.15 - Micrografias da superfície interna das membranas com composição de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x..... | 90 |
| Figura 4.16 - Micrografias da seção transversal das membranas com composição de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 10000 x..... | 91 |
| Figura 4.17 - Resultados da seletividade aos pares de gases He/N ₂ , He/CO ₂ , CO ₂ /N ₂ , O ₂ /N ₂ , CO ₂ /CH ₄ para as membranas com concentração de 40 % (m/m) e de 50 % (m/m) de alumina sinterizadas na temperatura de 1500 °C (T= 25 °C)..... | 95 |
| Figura 4.18 - Micrografias da superfície externa das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0 e velocidades de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm (ampliação de 100 x)..... | 99 |
| Figura 4.19 – Micrografias da superfície interna das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0 e velocidades de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm (ampliação de 100 x)..... | 100 |
| Figura 4.20 – Micrografias da seção transversal das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0 e velocidades de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm (ampliação de 50 x)..... | 100 |
| Figura 4.21 - Micrografias das membranas preparadas com 60 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C: (A) superfície externa (ampliação de 100 x), (B) superfície interna (ampliação de 100 x) e (C) seção transversal (ampliação de 50 x)..... | 106 |
| Figura 4.22 - Micrografias das membranas preparadas com 60 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C utilizando diferentes ácidos para o pH=5,0: (A) superfície externa (ampliação de 100 x), (B) superfície interna (ampliação de 100 x) e (C) seção transversal (ampliação de 50 x)..... | 111 |
| Figura A.1.1 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 124 |
| Figura A.1.2 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1500 °C. | 124 |
| Figura A.1.3 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 50 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 124 |
| Figura A.1.4 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 50 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 125 |
| Figura A.1.5 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 60 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 125 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.1.6 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 60 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm (pH 2,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 125 |
| Figura A.1.7 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 60 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm (pH 10,5) e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 126 |
| Figura A.2.1 - Imagens das membranas preparadas com 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e diferentes temperaturas de sinterização..... | 128 |
| Figura A.2.2 - Imagens das membranas preparadas com diferentes concentrações de alumina e diferentes velocidades de rotação com pH 8,0 e temperatura de sinterização de 1100 °C.... | 128 |
| Figura A.2.3 - Imagens das membranas preparadas com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm, temperatura de sinterização de 1100 °C e diferentes pHs. | 129 |
| Figura A.2.4 - Imagens da membrana preparadas com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm, temperatura de sinterização de 1100 °C e pH 4,0..... | 129 |
| Figura A.2.5 - Imagens da membrana preparadas com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm, temperatura de sinterização de 1100 °C, pH 5,0 e diferentes ácidos. | 130 |
| Figura A.3.1 - Permeância hidráulica para uma membrana preparada com 40 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 132 |
| Figura A.3.2 - Permeância hidráulica para uma membrana preparada com 50 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 132 |
| Figura A.3.3 - Permeância hidráulica para uma membrana preparada com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 133 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.1 - Análise química da alumina CT3000SG..... | 73 |
| Tabela 4.2 - Efeito da concentração de alumina na viscosidade das suspensões (pH 8,0 e T= 25 °C)..... | 74 |
| Tabela 4.3 - Efeito da variação do pH na viscosidade das suspensões preparadas com concentração de 60 % (m/m) de alumina (T= 25 °C)..... | 75 |
| Tabela 4.4 - Efeito do tipo de ácido em pH 5 na viscosidade das suspensões preparadas com concentração de 60 % (m/m) de alumina (T= 25 °C)..... | 80 |
| Tabela 4.5 - Efeito da temperatura de sinterização na retração linear, na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas com concentrações de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0)..... | 81 |
| Tabela 4.6 - Efeito da temperatura de sinterização nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0)..... | 82 |
| Tabela 4.7 - Efeito da temperatura de sinterização na porosidade aparente das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0)..... | 83 |
| Tabela 4.8 - Efeito da temperatura de sinterização na tensão de ruptura para as membranas preparadas com concentrações de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0)..... | 91 |
| Tabela 4.9 - Efeito da temperatura de sinterização na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0)..... | 92 |
| Tabela 4.10 - Resultados da permeação dos gases He, N ₂ , O ₂ , CO ₂ e CH ₄ para as membranas com composição 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina, pH 8,0, sinterizadas na temperatura de 1500 °C (T= 25 °C). | 94 |
| Tabela 4.11 - Comparativo dos resultados de retração linear, retração diametral e porosidade aparente obtidos para as membranas com composição 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina, pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas na temperatura de 1500 °C. | 94 |
| Tabela 4.12 - Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na retração linear das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0). | 96 |
| Tabela 4.13 – Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na rugosidade interna e externa das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0). | 97 |
| Tabela 4.14 - Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na porosidade aparente das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0)..... | 98 |
| Tabela 4.15 – Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na tensão de ruptura das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0). | 101 |
| Tabela 4.16 – Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na permeância hidráulica e na retenção de dextrana das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C. | 102 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.17 - Efeito da variação do pH na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 103 |
| Tabela 4.18 - Efeito da variação do pH nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 104 |
| Tabela 4.19 - Efeito da variação do pH na porosidade aparente para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 105 |
| Tabela 4.20 - Efeito da variação do pH na tensão de ruptura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 108 |
| Tabela 4.21 - Efeito da variação do pH na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 108 |
| Tabela 4.22 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 109 |
| Tabela 4.23 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 110 |
| Tabela 4.24 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na porosidade aparente das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C. | 110 |
| Tabela 4.25 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na tensão de ruptura das membranas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 112 |
| Tabela 4.26 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C..... | 112 |

Lista de Quadros

| | |
|---|----|
| Quadro 2.1 - Características mais relevantes dos principais PSM (adaptado de material de aula). | 8 |
| Quadro 2.2 - Principais aditivos e suas funções no processamento de materiais cerâmicos.... | 37 |
| Quadro 2.3 - Principais alterações microestruturais observadas durante o processo de sinterização em estado sólido. | 41 |
| Quadro 2.4 - Principais artigos publicados na área de preparação de membranas tubulares cerâmicas utilizando a técnica de <i>centrifugal casting</i> | 45 |
| Quadro 4.1 - Concentração das suspensões de alumina e das caracterizações realizadas para cada condição. | 70 |
| Quadro 4.2 - Resumo das membranas preparadas com diferentes concentrações, velocidade de rotação, pH, temperatura de sinterização e características avaliadas para cada condição..... | 70 |

Lista de Símbolos

| | |
|-----------|---|
| A | área de permeação da membrana |
| $a_{i/j}$ | seletividade ideal |
| C_f | concentração do componente no permeado |
| C_m | concentração do componente próximo à superfície da membrana |
| C_p | concentração do componente no permeado |
| D | coeficiente de difusão do componente i |
| d_0 | diâmetro externo da amostra diâmetro interno da amostra |
| d_1 | diâmetro interno da amostra |
| d_f | diâmetro externo da amostra após a sinterização |
| d_i | diâmetro interno do molde de aço inoxidável |
| D_i | coeficiente de difusividade mássica do componente i |
| F | carga aplicada |
| J | fluxo permeado |
| J_i | fluxo de permeado do componente i |
| K | metade da diferença entre os dois espaçadores |
| K | permeância hidráulica |
| l | espessura da membrana |
| L_f | comprimento final do corpo de prova |
| L_i | comprimento inicial do corpo de prova |
| L_p | permeabilidade hidráulica |
| MM | massa da amostra submersa |
| MS | massa da amostra seca |
| MU | massa da amostra úmida |
| p_1 | pressões do lado do permeado do componente i |
| p_2 | pressão do lado da alimentação do componente i |
| PA | porosidade aparente |
| p_{atm} | pressão atmosférica |
| P_i | permeabilidade do componente i |
| P_j | permeabilidade do componente j |
| Q_i | taxa de permeado do componente i |
| R | constante universal dos gases |

| | |
|------------|---------------------------------------|
| R_d | retração diametral |
| R_l | retração linear |
| R_{obs} | retenção observada da membrana |
| S_i | coeficiente de sorção do componente i |
| t | tempo de permeação |
| T | temperatura absoluta |
| V | volume de permeado |
| ΔC | diferença de concentração |
| ΔE | diferença de potencial elétrico |
| ΔP | diferença de pressão transmembrana |
| σ | resistência à flexão |

Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|----------------|--|
| APMA | poli(metacrilato de amônio) |
| BRA | Brasil |
| CA | acetato de celulose |
| CAN | Canadá |
| CNTP | condições normais de temperatura e pressão |
| COV | compostos orgânicos voláteis |
| Da | Dalton |
| DEU | Alemanha |
| DQV | deposição química de vapor |
| ED | eletrodíalise |
| FRA | França |
| GBR | Grã-Bretanha (Reino Unido) |
| GPU | <i>gas permeation unit</i> |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| IZA | <i>International Zeolite Association</i> |
| JPN | Japão |
| LPH | litros por hora |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| MF | microfiltração |
| MMC | massa molar de corte |
| NA | número de arestas no contorno do grão |
| NC | número de coordenação |
| N _c | número crítico de coordenação de poros |
| NF | nanofiltração |
| OI | osmose inversa |
| PA | poliamida |
| PAN | poliacrilonitrila |
| PES | polietersulfona |
| PG | permeação de gases |
| PMMA | poli(metilmetacrilato) |
| PP | polipropileno |

| | |
|------|--------------------------------------|
| PSf | polissulfona |
| PSM | processos de separação por membranas |
| PV | pervaporação |
| PVA | poli(álcool vinílico) |
| PVDF | fluoreto de polivinilideno |
| rpm | rotações por minuto |
| TGA | análise termogravimétrica |
| TOC | carbono orgânico total |
| UF | ultrafiltração |
| USA | Estados Unidos |
| VOC | <i>volatile organic compounds</i> |

Capítulo 1

Introdução

A tecnologia de membranas vem sendo aplicada cada vez mais para substituir os processos convencionais de separação de espécies presentes em correntes gasosas e líquidas. Os processos que utilizam membranas apresentam diversas vantagens frente aos processos convencionais, tais como menor consumo de energia, possibilidade de combinação com outros processos de separação e de operar em condições brandas de temperatura. Além disso, as propriedades das membranas podem ser ajustadas para conferir permeabilidades e seletividades mais elevadas tornando a aplicação desta tecnologia ainda mais promissora industrialmente.

As membranas podem ser preparadas por meio de diferentes técnicas e utilizando uma grande variedade de materiais. Membranas de materiais orgânicos são comumente preparadas por inversão de fases, sinterização e irradiação; membranas de materiais inorgânicos são comumente preparadas por prensagem, extrusão, *slip casting* e *tape casting*. As membranas preparadas com materiais inorgânicos, principalmente as cerâmicas, têm se destacado devido à elevada permeabilidade e boa seletividade. Quando comparadas às membranas poliméricas as membranas cerâmicas apresentam algumas características distintas, como a capacidade de operação em processos que demandam temperaturas elevadas (até 300 °C) e em condições de pH tanto ácidos quanto básicos.

As características microestruturais importantes das membranas cerâmicas são o tamanho e a forma dos grãos, a porosidade, o tamanho dos poros, a distribuição de tamanho dos poros na estrutura e a estrutura da seção transversal (simétrica ou assimétrica). Essas propriedades são muito dependentes da sua microestrutura. Para atingir as propriedades desejadas durante a preparação de membranas cerâmicas, as características microestruturais devem ser controladas. Neste âmbito existem alguns fatores que devem ser entendidos, entre

esses destacam-se a forma como os grãos crescem, a interação entre os poros e os contornos dos grãos.

Neste contexto, ainda é possível identificar algumas limitações nas técnicas de preparação de membranas cerâmicas, como por exemplo, a reprodutibilidade, a dificuldade na formação da dispersão inicial, a influência das condições de secagem e de sinterização no mecanismo de formação de poros e a formação de membranas com estrutura simétrica ao utilizar técnicas convencionais. Visando diversificar os processos de preparo de membranas cerâmicas e diante das diversas vantagens desta classe de membranas, verifica-se a importância da realização desta pesquisa, que busca estudar a aplicação de uma técnica de preparação de membranas pouco explorada, o *centrifugal casting*. A fim de compreender como ocorre a formação da membrana cerâmica e entender como as diferentes variáveis do processo afetam a estrutura da membrana formada, suas propriedades e seu desempenho nos processos de separação, os objetivos desta tese estão delineados nas subseções seguintes.

1.1. Objetivo geral da tese

O objetivo geral da tese é preparar membranas cerâmicas tubulares à base de alumina comercial utilizando a técnica de *centrifugal casting*, avaliando suas propriedades estruturais específicas e a sua aplicação em processos de separação de componentes de soluções aquosas e de misturas de gases.

1.2. Objetivos específicos da tese

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- caracterizar a alumina comercial CT3000SG utilizada como matéria-prima base das membranas cerâmicas (distribuição granulométrica, análise de fases cristalinas, composição química e potencial zeta);
- estudar o comportamento das diferentes suspensões da alumina (diferentes concentrações e diferentes pHs) utilizadas na preparação das membranas cerâmicas em relação à viscosidade e à distribuição do tamanho de partículas;

- preparar membranas tubulares cerâmicas utilizando diferentes suspensões de alumina pela técnica de *centrifugal casting*;
- avaliar o efeito das condições de preparo das membranas (concentração de alumina, velocidade de rotação, pH da suspensão inicial e temperatura de sinterização) nas características estruturais (morfologia, porosidade, retração linear e retração diametral, resistência mecânica);
- avaliar o efeito das condições de preparo das membranas no desempenho relacionado à permeância hidráulica e à retenção de Dextrana (500 kDa);
- avaliar o efeito das condições de preparo das membranas no desempenho na permeação dos gases puros He, O₂, N₂, CO₂, CH₄ em diferentes pressões de operação.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho está estruturado em capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma contextualização do tema da pesquisa, justificativa e objetivos a serem alcançados. O segundo capítulo apresenta os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica dos principais trabalhos diretamente relacionados a esta pesquisa, incluindo os processos de separação por membranas e os principais parâmetros operacionais, materiais utilizados na preparação de membranas inorgânicas, membranas cerâmicas, preparação de membranas utilizando a técnica de *centrifugal casting* e as aplicações de membranas inorgânicas estudadas por diversos autores.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados na preparação e na caracterização das membranas cerâmicas tubulares. Os detalhes do equipamento de *centrifugal casting*, dos sistemas de permeação utilizados nos testes de desempenho hidráulico e de permeação de gases também são abordados neste capítulo.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados relacionados à caracterização da alumina, das suspensões de alumina e das membranas cerâmicas preparadas. Neste capítulo também são discutidos os resultados do desempenho hidráulico e dos testes de permeação de gases nas membranas cerâmicas.

Nas Conclusões são apresentadas as considerações finais sobre os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo estão apresentados os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica dos tópicos relevantes para o entendimento e a discussão do trabalho realizado. Inicialmente, na Seção 2.1 são abordados os conceitos básicos dos processos de separação com membranas; na sequência, na Seção 2.2, são descritas as matérias-primas mais comumente utilizadas para a preparação de membranas. Nas Seções 2.3 e 2.4 são abordadas, com maior profundidade, as características das membranas cerâmicas, tais como suas vantagens em relação às membranas poliméricas e principais matérias-primas, enquanto na Seção 2.5 são apresentadas as principais técnicas de preparação de membranas, na Seção 2.6 é apresentada a técnica *centrifugal casting*, utilizada neste trabalho para a preparação de membranas cerâmicas, juntamente com alguns trabalhos publicados nesta área. Por fim, nas Seções 2.7 e 2.8 são expostas algumas das aplicações das membranas cerâmicas e as considerações finais desta revisão, contextualizando a importância dessa pesquisa.

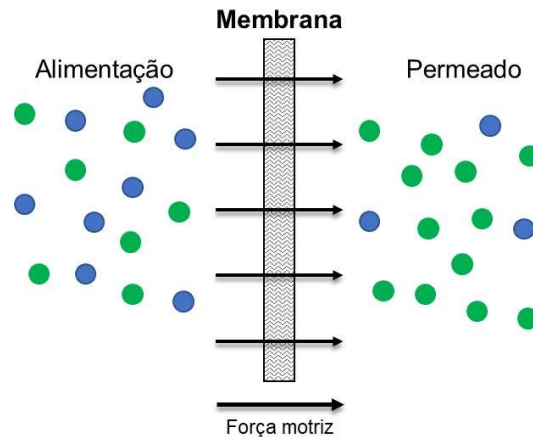
2.1. Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) têm como objetivos separar, purificar e/ou concentrar os componentes de uma corrente de alimentação utilizando uma membrana. As membranas podem ser definidas como uma barreira semipermeável, ativa ou passiva, que permite o transporte de um ou mais componentes da mistura inicial e limita o transporte de outros (GITIS; ROTHENBERG, 2016; MULDER, 1990).

O transporte através da membrana ocorre devido à existência de uma força motriz que pode ser expressa como gradiente de potencial químico ou elétrico, conforme apresentado na

Figura 2.1. O gradiente de potencial químico depende da pressão, da temperatura e da composição, sendo que em processos que ocorrem à temperatura constante a força motriz pode ser expressa em termos do gradiente de pressão ou de concentração.

Figura 2.1 - Representação esquemática dos processos de separação com membranas.



Fonte: adaptado de Mulder, 1990.

2.1.1. Características das membranas e dos processos com membranas

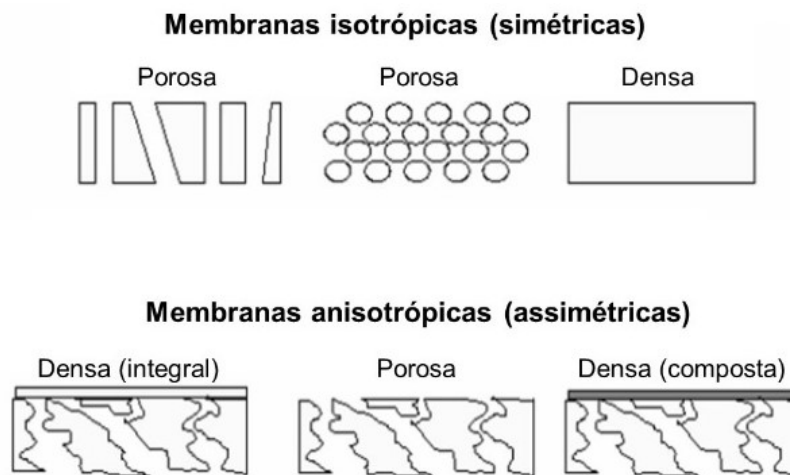
Quanto à morfologia, as membranas podem ser divididas em densas, quando não apresentam poros ou seus poros são menores que 2 nm, e porosas, quando apresentam poros maiores que 2 nm.

Os tamanhos dos poros das membranas são classificados pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em: macroporos (diâmetro > 50 nm), mesoporos (entre 50 e 2 nm) e microporos (< 2 nm). Os microporos ainda são subdivididos em supermicroporos (0,6 nm < d < 2,0 nm) e ultramicroporos (d < 0,6 nm) (LOWELL et al., 2004).

Em relação a sua estrutura podem ser simétricas (isotrópicas), quando apresentam a mesma morfologia ao longo da seção transversal, e assimétricas (anisotrópicas), quando a morfologia se modifica ao longo da seção transversal, oferecendo uma menor resistência ao escoamento. As membranas assimétricas apresentam uma camada de topo, chamada de pele ou de camada seletiva, suportada em um suporte poroso. Quando ambas as estruturas, pele e suporte, são constituídas do mesmo material são denominadas integrais, caso contrário, são denominadas de compostas (BAKER, 2004; CHERYAN, 1998; HABERT; BORGES;

NOBREGA, 2006). Na Figura 2.2 estão apresentados os principais tipos de membranas em relação à estrutura.

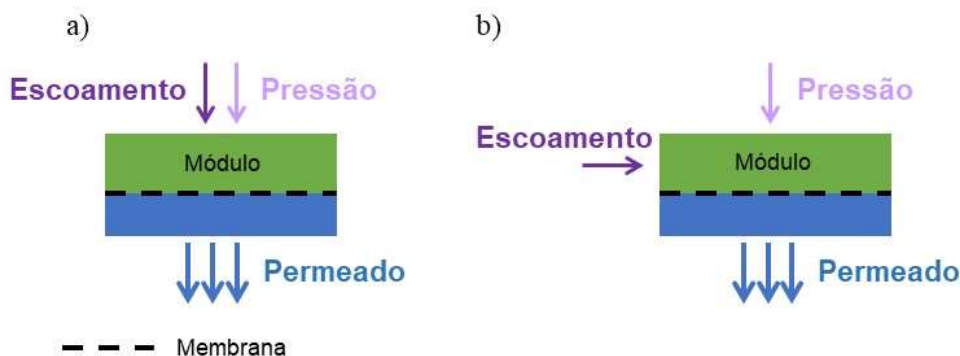
Figura 2.2 - Representação esquemática da classificação das membranas quanto à estrutura.



Fonte: adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006.

O escoamento através da membrana pode ocorrer de duas maneiras distintas, conforme apresentado na Figura 2.3. A alimentação pode escoar perpendicularmente à membrana, denominada filtração transversal (*dead-end*) ou pode escoar paralelamente à membrana, denominada filtração tangencial (*cross-flow*).

Figura 2.3 - Representação esquemática das principais configurações de escoamento em PSM:
a) transversal, b) tangencial.



Fonte: adaptado de Mulder, 1990.

Na filtração transversal tanto a direção do escoamento da alimentação quanto a pressão aplicada são perpendiculares à membrana. Na filtração tangencial o escoamento da alimentação é paralelo à membrana e perpendicular à pressão, tornando possível o arraste das substâncias que poderiam se depositar na superfície da membrana (MULDER, 1990).

2.1.2. Principais processos de separação por membranas

As características de cada membrana, tais como a porosidade, o tamanho dos poros, a distribuição de tamanho dos poros na estrutura e a morfologia da seção transversal, especificam o processo em que elas podem ser utilizadas. Entre os PSM amplamente utilizados na indústria para a separação de correntes líquidas destacam-se a microfiltração, que é o processo com características mais próximas da filtração convencional, seguida pela ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Além desses, a eletrodialise também desempenha um papel importante. Processos como a pervaporação, a destilação com membranas e a permeação de gases encontram-se em constante desenvolvimento já com muitas aplicações industriais.

No Quadro 2.1 estão descritos os principais tipos de PSM, a força motriz e suas aplicações.

Quadro 2.1 - Características mais relevantes dos principais PSM (adaptado de material de aula).

| PROCESSO | FORÇA MOTRIZ | MATERIAL RETIDO | APLICAÇÕES |
|-------------------------|----------------------------|--|---|
| Microfiltração – MF | ΔP (0,1 – 2,0 bar) | Material em suspensão, bactérias Massa molar > 500.000 | <ul style="list-style-type: none"> • Clarificação de vinhos e cervejas • Concentração de células |
| Ultrafiltração – UF | ΔP (1,0 – 5,0 bar) | Colóides, macromoléculas Massa molar > 2.000 | <ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de proteínas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos |
| Nanofiltração – NF | ΔP (5,0 – 20 bar) | Moléculas com 300 < Massa molar < 2.000 | <ul style="list-style-type: none"> • Purificação na indústria farmacêutica |
| Osmose inversa – OI | ΔP (10 – 100 bar) | Todo material solúvel ou em suspensão | <ul style="list-style-type: none"> • Desmineralização de águas • Concentração de sucos |
| Eletrodialise – ED | ΔE | Macromoléculas e Compostos não iônicos | <ul style="list-style-type: none"> • Concentrações de soluções salinas • Purificação de águas |
| Permeação de gases – PG | ΔC | Gás menos permeável | <ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de hidrogênio • Separação CO₂/CH₄ • Fracionamento do ar |
| Pervaporação – PV | Pressão de vapor | Líquido menos permeável | <ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de álcoois • Eliminação de VOCs da água |

Sendo: ΔP – diferença de pressão hidráulica; ΔE – diferença de potencial elétrico; ΔC – diferença de concentração de soluto; VOC – *Volatile Organic Compounds*

Os PSM apresentam diversas vantagens frente aos processos convencionais de separação: economia de energia; alta seletividade; a possibilidade de separação de compostos termolábeis; simplicidade de operação; facilidade de aumento de escala devido à sua característica modular, permitindo tanto aumentar quanto reduzir a produção de um determinado composto conforme as exigências do mercado.

2.1.3. Parâmetros operacionais dos processos com membranas

Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica

Os PSM que utilizam a diferença de pressão hidráulica através da membrana como força motriz possuem o fluxo de permeado diretamente proporcional ao gradiente de pressão aplicado. No caso de membranas porosas, é válida a Lei de Darcy, expressa pela Equação (1):

$$J = L_P \cdot \frac{\Delta P}{l} \quad (1)$$

onde J ($L \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) é o fluxo permeado, L_P ($L \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) é o coeficiente de permeabilidade, ΔP (bar) é a pressão transmembrana (bar) e l é a espessura da membrana (m). A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão da corrente de permeado, que em geral é a pressão atmosférica. Ao se utilizar a água como fluido, o coeficiente L_P é denominado de permeabilidade hidráulica, parâmetro utilizado para quantificar o desempenho de permeação da membrana.

Uma vez que a membrana pode ser compactada durante a utilização e a espessura da membrana dificilmente é conhecida com exatidão, a permeância hidráulica que representa a razão entre a permeabilidade hidráulica e a espessura da membrana (l), conforme a Equação (2), é utilizada.

$$K = \frac{L_P}{l} \quad (2)$$

onde K ($L \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) é a permeância hidráulica.

Assim, o fluxo permeado (J) pode ser expresso pela Equação (3) e a permeância hidráulica representa o coeficiente angular da reta obtida pela relação do fluxo de permeado em função da pressão de operação:

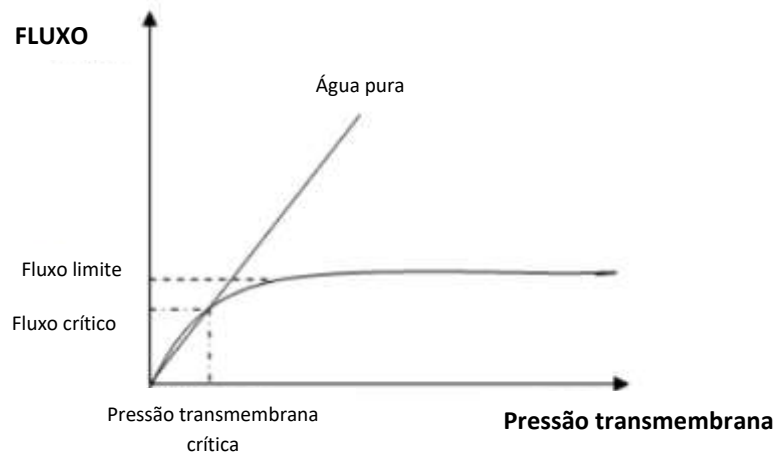
$$J = K \cdot \Delta P \quad (3)$$

Fluxo limite versus Fluxo crítico

O fluxo crítico pode ser definido como o fluxo em que a pressão transmembrana começa a afastar-se da linha de água pura, que é representada por uma linha reta; e abaixo deste fluxo tem-se uma menor tendência a formação de *fouling*. Por outro lado, o fluxo limite, representa o máximo fluxo permeado, em regime estacionário, que pode ser alcançado quando se aumenta

a pressão transmembrana, para uma dada solução ou suspensão para um dado conjunto de condições de operação, conforme mostrado na Figura 2.4 (BACCHIN; AIMAR; FIELD, 2006).

Figura 2.4 - Representação esquemática do comportamento do fluxo permeado em função da pressão transmembrana, para água pura e para uma solução.



Fonte: adaptado de Bacchin, Aimar e Field, 2006.

O fluxo crítico depende da concentração de partículas na solução (carga e tamanho), das condições hidrodinâmicas e das características da membrana. De maneira geral, não é recomendável operar sistemas de membranas em condições acima do fluxo crítico, uma vez que o custo operacional aumenta para garantir pressões transmembrana maiores.

Uma das maneiras de identificar o fluxo crítico é aplicando um degrau constante na pressão transmembrana e monitorar o fluxo de permeado em um determinado intervalo de tempo. Quando o fluxo de permeado se torna instável e diminui rapidamente, é possível identificar o acúmulo de partículas na superfície da membrana, sendo este instante denominado como fluxo crítico (BACCHIN; AIMAR; FIELD, 2006).

Permeabilidade gasosa

No processo de permeação de gases, a força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado. O fluxo de permeado através da membrana pode ser obtido pela Equação (4), derivada da Lei de Fick:

$$J_i = D \cdot S \frac{(p_2 - p_1)}{l} \quad (4)$$

sendo J_i ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) o fluxo de permeado do componente i , D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão do componente i , S (cm^3 (CNTP) $\text{cm}^{-3} \text{atm}^{-1}$) o coeficiente de sorção do componente i , e p_1 e p_2 (atm) as pressões do componente i do lado do permeado e da alimentação, respectivamente.

O desempenho da membrana em termos da permeabilidade é apresentado na Equação (5).

$$P_i = \frac{Q_i \cdot l}{A \cdot (p_2 - p_1)} \quad (5)$$

onde P_i é a permeabilidade em Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3$ (CNTP) $\text{cm} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$), Q_i (cm^3 (CNTP) s^{-1}) é a taxa de permeado do componente i , A (cm^2) é a área da membrana e p_1 e p_2 (cmHg) são as pressões do lado do permeado e da alimentação do componente i , respectivamente. Em estruturas assimétricas, a espessura da camada seletiva é difícil de ser mensurada, logo, a permeabilidade por unidade de espessura, ou permeância (P_i/L), é mais utilizada para caracterizar o fluxo através da membrana, utilizando neste caso a unidade de GPU ($1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3$ (CNTP) $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$).

A permeabilidade (P_i) também pode ser escrita em termos de parâmetros cinéticos (D_i) e termodinâmicos (S_i), de acordo com a Equação (6).

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (6)$$

onde D_i ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusividade mássica do componente i e S_i (cm^3 (CNTP) $\text{cm}^{-3} \text{atm}^{-1}$) é o coeficiente de sorção do componente i .

Retenção e Seletividade

Para processos de separação de solutos de soluções aquosas utilizando membranas porosas, o mecanismo de separação é devido a diferença entre o tamanho da substância e o tamanho do poro. Para membranas densas, o mecanismo de separação é por sorção-difusão. A retenção constitui um parâmetro importante para a caracterização de membranas e está diretamente relacionada à sua seletividade, pois representa a fração de um dado componente presente na solução de alimentação que é retido ou rejeitado pela membrana. A Equação (7) relaciona a concentração do componente na corrente de permeado (C_p) e na de alimentação (C_f), sendo que a retenção da membrana é a observada (R_{obs}), uma vez que a retenção intrínseca ou

verdadeira considera a concentração do componente próximo à superfície da membrana (C_m), que, na maioria das vezes, é difícil de determinar.

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (7)$$

A partir das medidas de retenção de solutos com diferentes massas molares, pode-se traçar a curva de retenção da membrana para cada massa molar e obter a massa molar de corte (MMC) da membrana. A MMC é definida como a massa molar que apresenta retenção entre 90 – 95 %. Causserand et al. (2004) recomendam a avaliação da retenção em pressões baixas e com baixa concentração de soluto na solução de alimentação do sistema, com o objetivo de minimizar ou eliminar os efeitos de polarização por concentração (gradiente de concentração próximo à superfície da membrana). Assim, os resultados obtidos para a retenção observada são menos suscetíveis a distorções.

A separação de misturas de gases pode ocorrer devido a diferenças de massas molares, tamanho ou forma, ou ainda devido a diferenças de afinidade entre as moléculas do gás com a superfície da membrana. Desta maneira, diversos mecanismos de transporte são propostos para a análise de dados do transporte de gases em membranas cerâmicas porosas, entre esses destacam-se o fluxo convectivo, a difusão de Knudsen, a difusão superficial e a peneira molecular. Para avaliar a seletividade da membrana, geralmente comparam-se as permeabilidades de um par de gases utilizando a seletividade ideal ($\alpha_{i/j}$), que é a razão entre as permeabilidades dos dois gases puros i e j , conforme a Equação (8).

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (8)$$

2.2. Materiais utilizados para a fabricação de membranas

As membranas podem ser preparadas tanto a partir de materiais orgânicos (polímeros), como de materiais inorgânicos (metais, óxidos metálicos e carbono). Normalmente, as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, as membranas inorgânicas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes, uma vez que os materiais inorgânicos, geralmente, possuem estabilidades química e térmica superiores em relação aos materiais poliméricos (BAKER, 2004; GITIS; ROTHENBERG, 2016; LI, 2007; MULDER, 1990; VERWEIJ, 2012).

Os polímeros orgânicos mais utilizados comercialmente para a fabricação de **membranas poliméricas** são o acetato de celulose (CA), a polissulfona (PSf), a polietersulfona (PES), o polipropileno (PP), a poliacrilonitrila (PAN), a poliamida (PA) e o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), e podem ser classificados desde relativamente hidrofílicos a muito hidrofóbicos (CHERYAN, 1998; KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; TSUTIYA, 2001). Sendo assim, para definir o polímero a ser utilizado na fabricação da membrana realiza-se uma avaliação prévia de diversos fatores estruturais do polímero, tais como massa molar, flexibilidade e interação da cadeia, temperatura de transição vítrea, grau de polimerização e massa específica. Esses fatores são responsáveis por determinar as propriedades térmicas, químicas e mecânicas dos polímeros promovendo a preparação de membranas poliméricas com diferentes características (BAKER, 2004; MULDER, 1990).

No que diz respeito às membranas de materiais inorgânicos, destacam-se as membranas de carbono, as metálicas e as cerâmicas. Informações detalhadas sobre as membranas cerâmicas serão abordadas na Seção 2.3, visto que, essas membranas são de interesse deste trabalho.

As **membranas de carbono** são membranas produzidas a partir da pirólise de um precursor polimérico (exemplos: poliimida, poliacrilonitrila e resina fenólica) utilizando condições controladas, tais como concentração do precursor polimérico, taxa de aquecimento, temperatura final de pirólise, entre outras. As membranas de carbono apresentam propriedades superiores para aplicação em processos de separação de gases, devido à elevada seletividade, permeabilidade e estabilidade em operações corrosivas e de alta temperatura (HAMM et al., 2017; SAZALI et al., 2015).

As **membranas metálicas** são produzidas a partir de metais e podem ser fabricadas na forma de folhas densas ou filmes. Para aumentar a resistência mecânica da membrana, o filme metálico é depositado sobre um suporte, formando uma membrana metálica suportada. Os sistemas que utilizam esse tipo de membrana apresentam elevada seletividade, uma vez que a estrutura densa impede a passagem de grandes átomos e moléculas como CO, CO₂, O₂, N₂. A principal aplicação das membranas metálicas está na produção de H₂ de elevada pureza, e os metais mais utilizados para essa aplicação são o tântalo (Ta), nióbio (Nb), vanádio (V) e o paládio (Pd) (DAVID; KOPAC, 2011; LI et al., 2015; OCKWIG; NENOFF, 2007).

2.3. Membranas poliméricas *versus* membranas cerâmicas

As membranas poliméricas dominam o mercado comercial de membranas, apesar das membranas cerâmicas serem conhecidas há mais tempo. Este fato está diretamente ligado aos custos de produção das membranas cerâmicas. Algumas estimativas consideram o custo da matéria-prima de US\$ 2.000/m² para membranas cerâmicas *versus* US\$ 400/m² para poliméricas. Contabilizando os fluxos elevados e o tempo de vida mais longo para as membranas cerâmicas, essa diferença se torna menor: US\$ 60 para as membranas cerâmicas *versus* US\$ 20 para as membranas poliméricas por unidade de volume de permeado (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

As membranas cerâmicas necessitam de matérias-primas geralmente mais caras, possuem um processo de fabricação complexo e com múltiplos estágios, e uma baixa densidade de empacotamento na produção de módulos. No entanto, apesar dessas limitações, as membranas cerâmicas apresentam diversas vantagens e características únicas, que auxiliam na sua entrada gradual no mercado (GITIS; ROTHENBERG, 2016)

No que diz respeito aos custos de produção, as pesquisas vêm demonstrando a possibilidade de chegar a valores cada vez mais atrativos para o mercado (MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN, 2013). Assim como aconteceu para as membranas poliméricas, há cerca de 50 anos, quando as membranas eram tão caras que sua utilização era viável apenas em escala de laboratório (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

O potencial da aplicação das membranas cerâmicas já é reportado por diversos autores. Na última década, em países como o Japão e os Estados Unidos, ocorreu um aumento na utilização de membranas cerâmicas em instalações de tratamento de água e esgoto, além de ser uma tecnologia estabelecida na indústria de alimentos e bebidas (GITIS; ROTHENBERG, 2016). Simultaneamente, diversas empresas mundialmente conhecidas, como a SCT (Société des Ceramique Techniques), a Pall Corporation (EUA), a Atech Inovatio GmbH (Alemanha), a LiquiTech (Dinamarca), a Corning (EUA), a TAMI Industries (França), a Orelis (França), a Filtrox (Suíça) e a Jiangsu Jiuwu Hitech Co. (China) perceberam o potencial das membranas cerâmicas e ofereceram a comercialização de instalações industriais. Estas empresas reportam o constante aumento de plantas instaladas que empregam membranas cerâmicas a cada ano e acreditam que a diferença de custo não afetará a sua utilização industrialmente (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015).

2.4. Membranas cerâmicas

As membranas cerâmicas podem ser produzidas a partir de uma série de materiais, mas comercialmente destacam-se os óxidos metálicos, tais como o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) e o dióxido de silício ou sílica (SiO_2) ou ainda, a partir de uma combinação destes óxidos. A primeira aplicação industrial relatada de membranas cerâmicas foi na separação dos isótopos de urânio U-238 e U-235 para fabricar armas nucleares e combustíveis nas décadas de 1940 e 1950 (BUEKENHOUDT, 2008; GITIS; ROTHENBERG, 2016; MULDER, 1990). No entanto, atualmente, as membranas cerâmicas são aplicadas em diversos processos de separação e continuam em constante desenvolvimento (ACHIOU et al., 2017; SAJA et al., 2018).

A estrutura das membranas cerâmicas está diretamente relacionada aos poros presentes. Os parâmetros físicos como tamanho e distribuição dos poros, forma, tortuosidade, interconectividade e densidade afetam o fluxo permeado e a retenção/seletividade.

Geralmente, as membranas cerâmicas são compostas por várias camadas de um ou mais materiais cerâmicos distintos com diferentes porosidades e tamanhos de poros. Essas camadas são divididas em uma camada suporte, uma ou mais camadas intermediárias e uma camada filtrante ou seletiva. A camada suporte fornece resistência mecânica, enquanto as camadas intermediárias e a camada seletiva são responsáveis pela separação (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015). As camadas intermediárias são introduzidas para modificar a distribuição do tamanho de poros, o nível de porosidade e a resistência mecânica (HE et al., 2019). Dessa forma, as membranas podem ser classificadas em suportadas (plana ou tubular) ou não suportadas (plana, fibra oca ou tubular).

As membranas cerâmicas utilizadas no tratamento de água e efluentes, normalmente, apresentam uma estrutura assimétrica, separadas com uma camada seletiva mais densa depositada sobre um suporte poroso.

A utilização de membranas cerâmicas assimétricas visa minimizar a resistência ao fluxo de permeado, minimizando a pressão necessária ao processo para um mesmo fluxo permeado. A estrutura assimétrica (anisotrópica) também pode ser denominada de gradual ou hierárquica. A queda de pressão sobre uma camada porosa é maior quanto menor o tamanho dos poros, pois há maior restrição à passagem do fluido. O efeito da espessura da membrana assimétrica se torna menor na direção em que se aumenta o tamanho de poros. Em uma das técnicas de preparo de membranas assimétricas, as camadas são depositadas consecutivamente, isto é, uma a uma

no sentido de reduzir o tamanho dos poros de modo gradual. Neste processo de deposição é preciso evitar que ocorra o bloqueio dos poros ativos monitorando a deposição e a secagem de cada camada aplicada (CARO, 2016). De acordo com Caro (2016), aproximadamente 80 % dos custos para preparar uma membrana zeolítica são atribuídos à preparação de um suporte hierárquico previamente à deposição da camada de zeólita.

Quanto à geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas. Quando dispostas nos módulos, estes podem ser do tipo placa e quadro e espiral para geometria plana, ou tubulares (diâmetro > 5 mm), capilares (0,5 mm < diâmetro < 5 mm) e fibras ocas (diâmetro < 0,5 mm) para geometria cilíndrica.

Apesar da possibilidade de fabricação de membranas cerâmicas planas, a maior parte dos estudos propõe a produção de membranas cilíndricas. Isso se deve às melhores propriedades mecânicas obtidas no formato cilíndrico, à facilidade de vedação do sistema de permeação, à facilidade de limpeza e de substituição quando comparadas com as formas planas (GITIS; ROTHENBERG, 2016; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015). Além disso, a conformação da membrana em um módulo na geometria cilíndrica, geralmente, resulta em uma densidade de empacotamento maior (área de membrana por volume de módulo).

A elevada vida útil das membranas cerâmicas está relacionada diretamente à elevada resistência química e térmica dos materiais cerâmicos, que possibilita a sua utilização em condições severas de temperatura e pH, além de admitir o processamento de soluções que contêm componentes que geralmente degradam as membranas poliméricas, como por exemplo, solventes orgânicos. As membranas cerâmicas são suscetíveis à realização de limpezas químicas em temperaturas e concentrações do agente de limpeza mais elevadas que no caso das poliméricas, quando se utiliza, por exemplo, hidróxido de sódio, cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e ácidos inorgânicos fortes, ou a utilização de esterilização a vapor. Outra possibilidade de limpeza para as membranas cerâmicas é a utilização de lavagens pela inversão do sentido da corrente de alimentação, também conhecido como retrolavagem. Ao realizar este tipo de limpeza os materiais aderidos e próximos à superfície da membrana são levados para a solução, mantendo o desempenho da filtração por um longo tempo e reduzindo os tempos de parada para limpeza química (LUQUE; GO; ÁLVAREZ, 2008).

As principais vantagens da utilização de membranas cerâmicas, quando comparadas a outros tipos de membranas usadas em processos onde a pressão é a força motriz, incluem (LUQUE; GO; ÁLVAREZ, 2008):

- resistência a altas temperaturas (até 300 °C, levando em conta as outras partes do sistema);
- elevada vida útil de trabalho;
- aplicáveis em toda a faixa de pH;
- fabricadas para suportarem até 30 bar de pressão de trabalho (podendo, em alguns casos, suportar até 90 bar);
- excelente estabilidade química (solventes orgânicos, oxidantes e hidrocarbonetos, incluindo ácidos fluorídrico e fosfórico quando se utiliza titânia pura);
- resistência à corrosão e à abrasão;
- altos fluxos de permeado;
- resistência a bactérias e, frequentemente, são bioinertes;
- compatibilidade com fluidos altamente viscosos;
- maior facilidade de limpeza e esterilização (química ou a vapor).

Uma das vantagens mais citadas para a utilização de membranas cerâmicas é a sua elevada estabilidade térmica e química aplicação em altas temperaturas que permite a utilização de membranas cerâmicas de microfiltração e ultrafiltração em indústrias de alimentos, biotecnologia e farmacêutica, nas quais as membranas requerem repetidas esterilizações e limpezas com soluções agressivas (BAKER, 2004; HUBADILLAH et al., 2017; MULDER, 1990; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015).

No trabalho de Bhattacharjee, Saxena e Dutta (2017) membranas cerâmicas são empregadas no processamento de sucos de frutas, permitindo obter sucos com elevada qualidade e sem a utilização de aditivos, mantendo um sabor fresco e natural durante o armazenamento. Outro exemplo na indústria de alimentos é a clarificação do caldo de cana realizado no trabalho de Li et al. (2018), em que o uso de membranas cerâmicas elimina a necessidade do uso de produtos químicos na indústria açucareira. Apesar da queda de fluxo, causado pela incrustação da membrana, a recuperação do fluxo permeado após a limpeza da membrana foi superior a 96,6 % indicando uma alta eficiência e viabilidade ao se utilizar membranas cerâmicas neste tipo de processo industrial.

A principal limitação na utilização de membranas cerâmicas está relacionada à reduzida densidade de empacotamento na produção de módulos, quando comparadas às membranas poliméricas. No entanto, esta limitação pode ser contornada utilizando módulos na forma de casco e tubos, Figura 2.5, aumentando assim a área de membrana por volume (“Membrane element - tubular ceramic membrane”, 2019a).

Figura 2.5 - Módulo de membranas tubulares com configuração de casco e tubos.



Fonte: adaptado de Membrane element - tubular ceramic membrane, 2019.

A utilização deste tipo de módulo permite a configuração do sistema de membranas de acordo com a demanda necessária para cada aplicação.

2.4.1. Matérias-primas para fabricação de membranas cerâmicas

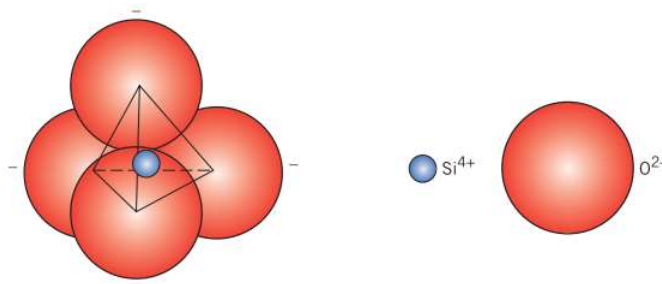
As principais matérias-primas utilizadas na fabricação de membranas cerâmicas são: o dióxido de silício ou sílica (SiO_2), o dióxido de titânio ou titânia (TiO_2), o dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2), o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) e as zeólitas. Misturas desses óxidos metálicos e/ou a combinação com outros materiais, como por exemplo, agentes formadores de poros, ligantes ou aditivos são geralmente realizadas para conferir propriedades desejadas para as membranas, visando uma aplicação específica (BUEKENHOUDT, 2008; DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; GITIS; ROTHENBERG, 2016; MULDER, 1990). A seguir serão apresentados os principais materiais utilizados para a fabricação de membranas cerâmicas.

Sílica

Os silicatos são materiais compostos principalmente de silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. A maioria dos silicatos tem uma estrutura tetraédrica (SiO_4) na qual cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio. Na

Figura 2.6 está representada essa estrutura, na qual os átomos de oxigênio estão situados nos cantos do tetraedro e o átomo do silício está posicionado no centro. Os tetraedros se ligam em conjunto e originam uma grande variedade de sólidos amorfos ou cristalinos, com estrutura microporosa, mesoporosa ou macroporosa (CALLISTER; RETHWISCH, 2007; DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; JULBE; ROUESSAC; DURAND, 2008).

Figura 2.6 - Representação esquemática do arranjo tridimensional da estrutura tetraédrica de SiO_4 .



Fonte: adaptado de Callister; Rethwisch, 2007.

A sílica é aplicada na fabricação de diversos itens, tais como o vidro, equipamentos elétricos, refratários, entre outros. Além destas aplicações convencionais, a SiO_2 é um material que oferece características interessantes para a fabricação de membranas cerâmicas, tendo em vista a separação de gases e líquidos (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; GITIS; ROTHENBERG, 2016). A flexibilidade das ligações Si-O-Si e a rotação “quase” livre da ligação em torno do eixo, conferem à sílica amorfa propriedades únicas, aplicadas para a preparação de revestimentos finos com camadas de até 30 nm e utilizadas em processos de peneira molecular. A sílica é considerada um material verdadeiramente microporoso que pode ser empregado em processos de peneira molecular para a separação de gases (GITIS; ROTHENBERG, 2016; JULBE; ROUESSAC; DURAND, 2008).

A principal limitação da sílica amorfa é a sua instabilidade hidrotérmica. De maneira geral, as membranas cerâmicas com estrutura de SiO_2 apresentam uma vida útil curta (alguns dias), mesmo quando utilizadas em temperaturas moderadas de até 100 °C. A umidade e o calor, causam a adsorção física de moléculas de água ao grupo Si-OH do silanol, seguido por uma reação com o grupo de ligações siloxano (JULBE; ROUESSAC; DURAND, 2008). Desta maneira, a utilização de membranas de SiO_2 amorfa deve ser restrita a aplicações livres de água (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; GITIS; ROTHENBERG, 2016). No entanto, a questão da sensibilidade à água pode ser contornada através da formação de sílica híbrida, pela combinação de SiO_2 e ligantes orgânicos (CASTRICUM et al., 2008).

As técnicas mais comuns para a produção de membranas à base de sílica são a sol-gel e a deposição química de vapor (DQV). A técnica sol-gel normalmente produz supermicroporos que são menos seletivos, mas permitem fluxos maiores, enquanto o método de DQV resulta na formação de ultramicroporos que possuem propriedades de separação superiores, menores fluxos (GITIS; ROTHENBERG, 2016; LI, 2007; MENDIA; COTERILLO; MARI, 2008).

Titânia

A titânia ou óxido de titânio (TiO_2) está presente na natureza, principalmente em forma de ilmenita, um minério de FeO.TiO_2 que contém entre 15 e 40 % de ferro, e de rutilo que contém até 15 % de ferro e outras impurezas, como magnésio e manganês. A titânia apresenta três formas cristalinas, duas metaestáveis, anastásio e brookite, que pelo aquecimento convertem-se na fase rutilo. A fase rutilica é a única utilizada comercialmente, ela possui uma estrutura cristalina com célula unitária tetragonal, onde cada cátion Ti^{4+} é circundado por um octaedro de seis íons óxidos, apresentando ponto de fusão de cerca de 1800 °C (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

As partículas e os colóides de titânia são muito utilizados em tintas e vernizes, papéis e plásticos, devido às suas características de pigmentação branca e capacidade de fotocatalise em luz ultravioleta (GITIS; ROTHENBERG, 2016). As membranas integrais de titânia apresentam uma baixa estabilidade estrutural, tornando-as frágeis para a montagem em módulos. Desta maneira, a aplicação da titânia se concentra no revestimento de suportes cerâmicos. A titânia apresenta excelente resistência química em pH ácido e alcalino e um potencial para atividade fotocatalítica na remoção de contaminantes (ALEM; SARPOOLAKY; KESHMIRI, 2009; SONG et al., 2016; VAN GESTEL et al., 2002).

O revestimento de suportes com uma camada de titânia pode ser obtido pelas técnicas de deposição física (*slip casting*) e de sol-gel. A transição da titânia amorfa para anatase ocorre em temperaturas na faixa de 300 – 400 °C, e a do anatásio para rutilo entre 400 e 600 °C. A transformação da fase anatase-rutilo é geralmente indesejável devido a uma estrutura frágil e de baixa atividade fotocatalítica da titânia rutilica. Desta maneira, o revestimento sol-gel é feito usando titânia amorfa ou titânia anatase com tamanhos de poros menores que o rutilo. Assim, as membranas resultantes têm tamanhos de poros menores do que 2 nm (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Oun et al. (2017) desenvolveram uma membrana cerâmica assimétrica de ultrafiltração revestida com uma única camada de titânia. A membrana foi produzida a partir da deposição via *slip-casting* de uma camada micrométrica de titânia na superfície interna de um suporte tubular comercial poroso composto de uma mistura de Al_2O_3 e argila, para a aplicação na remoção de corante vermelho de alizarina de soluções aquosas. Os resultados revelaram que a membrana obtida mostrou-se eficiente para a remoção de corante com uma retenção de 99 % e um fluxo de permeado de $70 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}$ em pH 9 e com uma pressão transmembrana de 5 bar, demonstrando que a membrana preparada tem potencial para ser aplicada no tratamento de águas residuais de matérias-primas têxteis.

Zircônia

A zircônia (ZrO_2) está presente na natureza na forma de baddeleyíta, um minério raro e refratário com temperatura de fusão de $2700 \text{ }^\circ\text{C}$. Sinteticamente, pode ser preparada a partir de silicato de zircônio ou zircão (ZrSiO_4) por tratamentos térmicos de alta temperatura, acompanhados de tratamentos químicos que eliminam a fração siliciosa (BOCH; NIEPCE, 2007; GITIS; ROTHENBERG, 2016). A zircônia apresenta boas propriedades dentro da classe dos materiais cerâmicos, dentre elas, excelente resistência química, caráter refratário, condutividade iônica de oxigênio e natureza polimórfica. Além disso, por ser estável em solução alcalina, assim como a titânia, a zircônia é um material promissor para preparação de membranas (BOCH; NIEPCE, 2007; BOUZERARA et al., 2012).

A zircônia apresenta três formas cristalinas: cúbica, em altas temperaturas; quadrática (tetragonal) e monoclinica, em temperaturas decrescentes. Estas formas polimórficas foram consideradas, por muito tempo, como uma desvantagem, até serem verificadas as possibilidades originadas por elas no desenvolvimento de materiais cerâmicos de alto desempenho mecânico. As fases de transição da zircônia ocorrem, através do aquecimento, nas seguintes temperaturas: fusão acima de $2880 \text{ }^\circ\text{C}$, transição da fase cúbica para a fase quadrática na temperatura de $2370 \text{ }^\circ\text{C}$, transição da fase quadrática para a fase monoclinica na temperatura de $1173 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um problema relatado em membranas de zircônia é a presença de rachaduras após o processo de sinterização em altas temperaturas, devido à primeira transição de fases que ocorre em $1173 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta fissuração ocorre devido à mudança de volume (cerca de 9 %) na transição da fase tetragonal para a fase monoclinica. Para evitar isso, a zircônia pode ser dopada com ítria

(Y₂O₃), óxido de cálcio (CaO) ou óxido de magnésio (MgO) quando estiver no polimorfo cúbico, aumentando a estabilidade térmica (BOCH; NIEPCE, 2007; GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Li e Qi (2015) desenvolveram uma membrana microporosa de zircônia pela técnica sol-gel e avaliaram o efeito da temperatura de calcinação na permeação de gases. Os resultados evidenciaram a formação de membranas com estruturas microporosas nas temperaturas de calcinação de 350 °C e 400 °C, com permeabilidade de H₂ de $5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade de H₂/CO₂ de 14. Com o aumento da temperatura de calcinação para 500 °C, ocorreu a formação de uma estrutura mesoporosa, inapropriada para a separação de gases. Os resultados indicaram que as membranas de zircônia obtidas pelo método sol-gel podem ser uma alternativa para aplicação em processos de separação de gases.

Zeólitas

As zeólitas são minerais de alumino-silicatos hidratados, com estrutura cristalina aberta constituída por SiO₄ tetraédrico e unidades de AlO₄⁻ ligadas por átomos de oxigênio. Apresentam uma estrutura única, uma vez que possuem cavidades ou poros com dimensão molecular como parte de sua estrutura cristalina (JULBE; ROUESSAC; DURAND, 2008; ULBRICHT; SUSANTO, 2011).

As zeólitas naturais foram descobertas em 1756 e, nos primeiros 200 anos, foram utilizadas principalmente em aplicações como adsorventes; cerca de 50 tipos de zeólitas já foram encontradas na natureza. Algumas zeólitas possuem excepcionais estabilidades química e térmica, além de sua atividade catalítica e intrinsecamente apresentam dimensões de poros nanométricos. A partir do século XX, as zeólitas começaram a ser sintetizadas em laboratório e o número de zeólitas sintéticas é superior a 1500 tipos. De acordo com a *International Zeolite Association* (IZA) já foram catalogadas mais de 200 tipos de estruturas zeolíticas, no entanto, não mais do que 20 dessas estruturas foram utilizadas para a preparação de membranas, demonstrando o vasto campo de exploração para o desenvolvimento e aplicação como membranas (GITIS; ROTHENBERG, 2016; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015; ULBRICHT; SUSANTO, 2011).

As zeólitas apresentam características específicas, que as tornam um material promissor para produção de membranas. Entre essas destacam-se: a estrutura cristalina bem definida, com tamanhos de poros semelhantes ao tamanho das moléculas; a grande variedade de estruturas zeolíticas com diferentes tamanhos, características e formas de poros; possibilidade de alterar a composição química pela variação da razão Si/Al a fim de modificar o caráter hidrofílico; a capacidade de troca iônica dada pelo cátion extra-estrutura; a atividade catalítica; a capacidade de suportar condições operacionais adversas, quando comparadas com as membranas poliméricas; e em comparação com outras membranas inorgânicas (metálica ou cerâmica densa), elas permitem a permeação seletiva de outras moléculas, não apenas H₂ ou O₂ (ULBRICHT; SUSANTO, 2011).

Uma das principais limitações relacionadas a este tipo de membrana para a permeação de gases é representada pelo baixo fluxo permeado, quando comparadas com outras membranas inorgânicas. Além disso, outra questão importante é representada pelo efeito térmico das zeólitas. A camada de zeólita pode apresentar contração térmica, ou seja, na região de alta temperatura a camada de zeólita encolhe, mas o suporte se expande continuamente, resultando em problemas de tensão térmica para a fixação da camada de zeólita ao suporte (ULBRICHT; SUSANTO, 2011).

As membranas de zeólita podem ser preparadas como camadas seletivas para membranas compostas. Entre os principais métodos para a produção de membranas de zeólitas estão o alinhamento de cristais em campos elétricos, a galvanoplastia, crescimento em camadas moleculares orgânicas, ligações covalentes, síntese hidrotérmica (*in-situ* e *ex-situ*), método hidrotérmico assistido por micro-ondas, método de conversão de gel seco (método de transporte em fase de vapor e cristalização assistida por vapor). A qualidade e as características de transporte através da membrana de zeólita irão depender do tipo de zeólita, da técnica de síntese, do suporte utilizado e das condições de operação (GITIS; ROTHENBERG, 2016; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015; ULBRICHT; SUSANTO, 2011).

Alumina

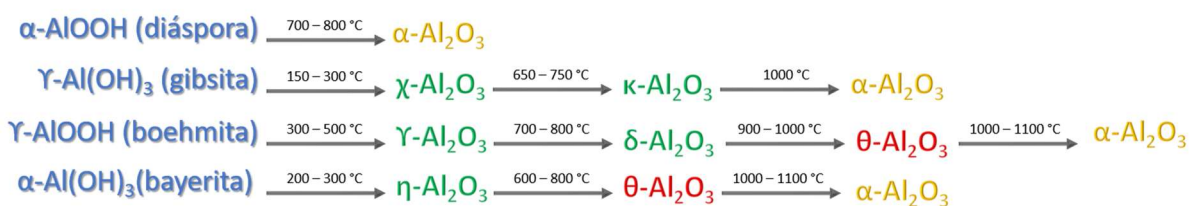
A alumina é produzida, principalmente, a partir de rochas de bauxita pelo processo Bayer®. Cerca de 85 % da bauxita é consumida para a produção de alumínio, e os outros 15 % são destinados para usos não-metalúrgicos, sendo 10 % na forma de Al₂O₃ e 5 % na forma de

bauxita calcinada, que não é transformada em Al_2O_3 . A bauxita é uma combinação de misturas de hidróxido de alumínio contendo, de acordo com a localização, várias impurezas, como sílica, titânia e óxido de ferro. A pureza química da alumina depende do processo pelo qual ela foi obtida, no caso do processo Bayer, a composição final pode conter de 0,3 a 0,5 % de óxido de sódio (Na_2O), e teores menores de 0,1 % de sílica e de 0,03 % de outras impurezas não voláteis. As propriedades da alumina, como tamanho e forma de partícula, área superficial específica e reatividade, dependem, particularmente, da temperatura de calcinação, do tipo de hidróxido inicial e da sequência de transformações estruturais (BOCH; NIEPCE, 2007; DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; GITIS; ROTHENBERG, 2016).

A Al_2O_3 é o material mais comumente associado às membranas cerâmicas; ela possui elevada resistência à abrasão e ao desgaste, alta estabilidade térmica e alta resistência elétrica, sendo superior a outros materiais cerâmicos, além do seu alto custo/benefício (GITIS; ROTHENBERG, 2016). A indústria de refratários é a maior consumidora de Al_2O_3 , seguida pelas indústrias de abrasivos, porcelanas técnicas, cerâmicas para uso mecânico e eletrônico, e química (BOCH; NIEPCE, 2007).

Na Figura 2.7 estão apresentadas as principais fases de diferentes formas de alumina obtidas a partir de hidróxidos de alumínio, a partir destas transformações pode ser observada a estabilidade das diversas formas da Al_2O_3 em função da temperatura.

Figura 2.7 - Principais fases e transformações térmicas de hidróxidos de alumínio até $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

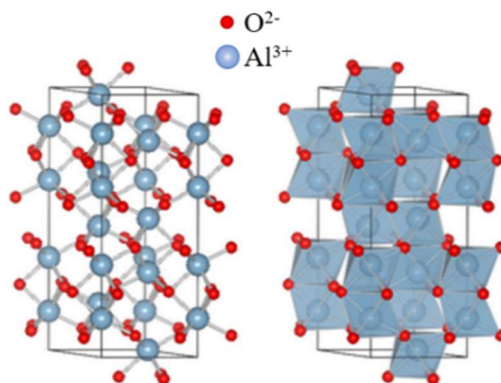


Fonte: adaptado de Levin; Brandon, 2005.

O aquecimento do minério resulta na formação de todas as formas alotrópicas. Porém, a sinterização acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ transforma todas essas formas em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é o alótropo mais estável termodinamicamente. O ponto de fusão da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de cerca de $2047\text{ }^\circ\text{C}$, mas as impurezas e os elementos de liga fundem em temperaturas mais baixas (GITIS; ROTHENBERG, 2016). As duas formas mais utilizadas na preparação de membranas cerâmicas são $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A estrutura cristalina interna da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é uma matriz hexagonal fechada de ânions de O^{2-} ; os cátions de Al^{3+} preenchem dois terços dos interstícios octaédricos

e formam planos compactos inseridos entre as camadas de oxigênio, cada centro Al^{3+} é octaédrico, conforme imagem ilustrativa apresentada na Figura 2.8.

Figura 2.8 - Representação esquemática da estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: adaptado de VESTA structures, 2018.

A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é frequentemente descrita como um espinélio cúbico defeituoso, com vacância em parte das posições dos cátions. Cada célula unitária de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contém 32 íons de oxigênio e 64/3 íons de alumínio para atender a estequiometria. Os íons de alumínio ocupam posições octaédricas e tetraédricas, mas a ocupação parcial relativa em cada posição ainda é uma questão controversa, uma vez que a estrutura na prática é altamente complexa. As membranas cerâmicas de Al_2O_3 são normalmente fabricadas por sinterização de pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a altas temperaturas ($> 1300\text{ }^\circ\text{C}$) e apresentam tamanhos de poros na ordem de dezenas a centenas de nanômetros, tornando-as adequadas como camadas de suporte para membranas compostas (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

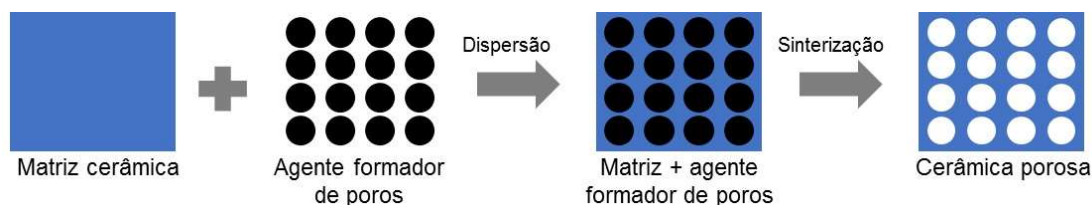
As técnicas mais empregadas para a produção de membranas de Al_2O_3 são prensagem de pó, conformação de massa plástica e processamento coloidal (MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN, 2013).

Agentes formadores de poros

Os agentes formadores de poros são substâncias de natureza orgânica com um tamanho de partícula conhecido que, após serem submetidos ao tratamento térmico de sinterização, dão origem a uma rede de poros conectados que contribuem significativamente para aumentar a permeabilidade das membranas, conforme ilustrado na Figura 2.9. A princípio, qualquer

material orgânico que carbonize durante o aquecimento pode ser usado como formador de poros (LORENTE-AYZA et al., 2016).

Figura 2.9 - Representação esquemática do efeito da adição do agente formador de poros na estrutura do corpo cerâmico.



Fonte: adaptado de Dele-Afolabi et al., 2017.

Diversos trabalhos relatam a utilização de agentes formadores de poros para conferir porosidade ao corpo cerâmico, entre os mais utilizados estão a ureia (BOSE; DAS, 2013), o amido (milho, trigo, batata, ervilha) (LORENTE-AYZA et al., 2016), produtos naturais como sementes (GREGOROVÁ; PABST, 2007) ou mesmo resíduos (serragem, cinzas, entre outros) (BOSE; DAS, 2013).

Um dos agentes formadores de poros mais utilizados para conferir macroporosidade para o corpo cerâmico é o amido, devido à sua composição química (um polissacarídeo consistindo de C, H e O) e por gerar poros durante a queima em torno de 500 °C. Além disso, é fácil de queimar, barato e ecologicamente correto. Porém, por se tratar de uma fonte natural e ser proveniente de diferentes processos de extração e condicionamento, suas características podem afetar nas propriedades da membrana formada, tornando-a mais frágil ou ainda dificultando o seu processamento (LORENTE-AYZA et al., 2015a, 2016). Para atingir a permeabilidade adequada no processo de permeação, a maioria das formulações inclui um agente formador de poros numa proporção que varia entre 2 e 20 % em massa. Esta proporção é ajustada de acordo com a porosidade, tamanho de poro e permeabilidade desejados (LORENTE-AYZA et al., 2015b).

Chen et al. (2005) prepararam membranas tubulares cerâmicas pela técnica de *centrifugal casting* (velocidade de rotação: 3000 rpm e 5000 rpm) utilizando dois diferentes pós de alumina TM-D e AES-12, com tamanhos de partículas de 0,25 µm e 0,5 µm respectivamente. Os autores utilizaram poli(metilmetacrilato) (PMMA) com tamanho de partícula de 10 µm como agente formador de poros, Darvan C e Seruna D-305 como dispersantes comerciais e óxido de magnésio (MgO) como auxiliar de sinterização e inibidor do crescimento de grãos. Os resultados demonstraram que a alumina AES-12 é mais promissora

para a preparação de tubos cerâmicos do que a TM-D, por apresentar uma estrutura com distribuição de poros bimodal. As análises confirmaram a formação de poros na estrutura das membranas devido à utilização do agente formador de poros, sendo que a proporção de poros formados foi dependente da quantidade de partículas de PMMA utilizada.

2.5. Técnicas de preparo de membranas cerâmicas

As técnicas convencionais mais reportadas na literatura para a preparação de membranas e suportes cerâmicos são a prensagem (LORENTE-AYZA et al., 2015b), a extrusão (ACHIOU et al., 2017) e o *slip casting* ou colagem de barbotina (QUEIROGA et al., 2017). Além destas, também existem técnicas para aplicação de camadas seletivas de materiais cerâmicos sobre um suporte, que também pode ser cerâmico ou de outro material, sendo as mais difundidas a técnica sol-gel e o revestimento por imersão. Na Figura 2.10 estão exemplificadas as principais técnicas de preparação de membranas e suportes cerâmicos.

Figura 2.10 - Principais técnicas de preparação de membranas e suportes cerâmicos.



Fonte: adaptado de Monash; Pugazhenth; Saravanan, 2013.

2.5.1. Prensagem do pó

A técnica de prensagem é baseada na conformação de um pó, que está no interior de um molde rígido ou flexível, através da aplicação de pressão. As técnicas de prensagem do pó mais utilizadas para a preparação de membranas cerâmicas são denominadas de uniaxial e isostática ou hidrostática. Em ambas as técnicas uma etapa de sinterização é necessária após a operação de prensagem para promover resistência mecânica à peça (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

As membranas obtidas a partir desta técnica apresentam uma estrutura simétrica. Sendo assim, para aumentar a seletividade e a retenção destas membranas podem ser prensadas camadas de óxidos com diferentes granulometrias ou ainda, realizar a aplicação de revestimentos utilizando, por exemplo, a técnica sol-gel.

A prensagem uniaxial é uma técnica mais econômica e adequada para a produção em grande escala de suportes planos e circulares. Nesta técnica a pressão é aplicada em uma única direção no molde. A prensagem uniaxial pode ainda ser dividida em prensagem a seco e prensagem a úmido. Na prensagem isostática, a pressão é aplicada em várias direções para obter maior uniformidade da compactação e aumentar a capacidade de forma em comparação com a prensagem uniaxial. A prensagem isostática é dividida em prensagem isostática a frio e a quente (CALLISTER; RETHWISCH, 2007; MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN, 2013).

Lorente-Ayza et al. (2016) prepararam membranas cerâmicas utilizando uma mistura de matérias-primas de baixo custo incluindo 6 diferentes tipos de amidos como agente formador de poros. A técnica utilizada foi a prensagem uniaxial com aplicação de pressão de 250 kg cm^{-2} em moldes com formato cilíndrico de 50 mm de diâmetro e 7 mm de espessura. As amostras foram secas em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, sinterizadas em um ciclo térmico lento até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, para completar a queima do amido, e finalizado na temperatura de $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando 3 diferentes tempos de permanência neste patamar. Os resultados mostraram que as membranas obtidas apresentam poros da ordem de $8 \text{ }\mu\text{m}$ a $20 \text{ }\mu\text{m}$ de acordo com o tipo de amido e com o tempo de sinterização utilizados, demonstrando que podem ser utilizadas como suporte para a preparação de membranas cerâmicas assimétricas para ultrafiltração e nanofiltração, pela deposição de camadas mais finas e seletivas sobre a sua superfície.

2.5.2. Conformação de massa plástica

A conformação de massa plástica é uma das técnicas tradicionais amplamente utilizadas para a fabricação de membranas cerâmicas industrialmente. Na técnica de extrusão uma pasta homogênea é forçada através da abertura de uma matriz com um parafuso sem fim ou uma broca. A escolha da matriz permite que as membranas sejam produzidas de acordo com as especificações desejadas, já que é possível alterar alguns parâmetros, como por exemplo: número e diâmetro dos canais e diâmetro externo dos tubos. Os parâmetros que determinam o tamanho médio dos poros e a porosidade das membranas são o tamanho das partículas do pó

de cerâmica ou argila, a natureza e a proporção de aditivos orgânicos adicionados, a remoção e envelhecimento da pasta, a pressão e a velocidade de extrusão (BURGGRAAF; COT, 1996; GITIS; ROTHENBERG, 2016; MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN, 2013).

As membranas preparadas utilizando a técnica de extrusão apresentam uma estrutura homogênea e simétrica ao longo da seção transversal, sendo necessária a aplicação de revestimentos de outros materiais para aumentar a seletividade e a retenção (LI, 2007).

Silva e Lira (2006) estudaram a preparação de membranas cerâmicas tubulares de cordierita a partir de matérias-primas naturais, utilizando diferentes temperaturas de sinterização, com o intuito de verificar sua aplicabilidade em processos de microfiltração. A técnica de extrusão foi utilizada para a preparação das membranas tubulares, utilizando um molde em aço VC 131 que apresentava diâmetro externo de 10,9 mm e diâmetro interno de 7,7 mm. As peças extrusadas foram submetidas a duas etapas de secagem, uma mais lenta durante 5 dias e outra em estufa a 95 °C por 36 horas. Após a secagem, as peças cerâmicas tubulares foram sinterizadas em quatro diferentes temperaturas. Os resultados demonstraram que as membranas preparadas estavam livres de defeitos e com tamanho de poros na faixa de microfiltração com valores de 1,4 µm, 2,2 µm, 3,3 µm e 4,1 µm, para as temperaturas de sinterização de 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1280 °C, respectivamente.

2.5.3. Processamento coloidal

As técnicas de processamento coloidal são classificadas em: *slip casting* ou colagem por barbotina, *gel casting* e *centrifugal casting*, de acordo com o modo de consolidação, i.e., como as partículas se aderem à superfície do molde.

Os coloides são partículas que possuem pelo menos uma dimensão na faixa de tamanho de 10^{-3} a 1 µm. Nos sistemas coloidais a área de contato entre as partículas e o meio dispersante é grande e, conseqüentemente, as forças interpartículas (ou de superfície) influenciam fortemente o comportamento da suspensão.

No *slip casting* a suspensão coloidal é vertida em um molde poroso e a sucção capilar do molde absorve o líquido, fazendo com que as partículas se consolidem na superfície do molde formando uma espécie de revestimento. Para aumentar a taxa de sucção, pressão ou vácuo podem ser aplicados ao molde. O molde utilizado no *slip casting* deve inferir uma

porosidade controlada e precisa, além de apresentar baixo custo. Desta maneira, os moldes de gesso são os mais tradicionais, apesar de também serem utilizados moldes plásticos. Durante o processo de revestimento, alguns fatores como viscosidade, retração, resistência, propriedades de drenagem e presença de bolhas de ar devem ser analisados mais detalhadamente para garantir a formação da membrana isenta de falhas (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; REED, 1995).

O *tape casting* é uma técnica utilizada para produzir folhas cerâmicas com espessura variando entre 10 μm e 1 mm. É muito utilizada desde a década de 40 para produzir dielétricos de capacitores. Nesta técnica a suspensão coloidal pseudoplástica é composta de um pó inorgânico disperso em um líquido (água ou orgânico), que atua como solvente para aditivos orgânicos (dispersantes, plastificantes e ligantes) e como meio de dispersão para as partículas cerâmicas (NISHIHORA et al., 2018).

Na técnica de *gel casting*, a suspensão contém um aglutinante que é polimerizado após o preenchimento do molde, com o objetivo de solidificar o corpo cerâmico e conferir resistência à remoção e ao manuseio (REED, 1995).

Jedidi et al. (2009) utilizaram a técnica de *slip casting* para prepararem uma membrana tubular porosa utilizando como matéria-prima as cinzas de carvão mineral. A membrana obtida apresentou uma superfície homogênea e livre de defeitos após ser sinterizada em 800 °C. O diâmetro médio dos poros foi 0,25 mm e a permeabilidade hidráulica foi de 475 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹. A membrana obtida foi aplicada no tratamento de corantes das águas residuais geradas pelos banhos de lavagem na indústria têxtil.

A técnica de *centrifugal casting* será abordada na sequência no item 2.5 com mais detalhes, pois é a técnica utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

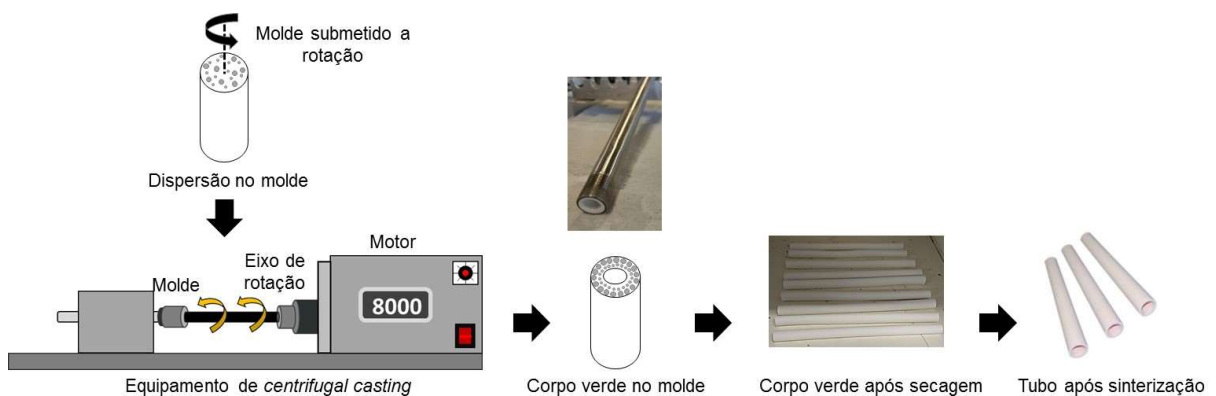
2.6. Centrifugal casting

A produção de membranas ou suportes cerâmicos tubulares utilizando as técnicas convencionais é bem difundida, no entanto a falta de homogeneidade microestrutural e a rugosidade superficial elevada podem restringir a aplicação mais ampla dessas membranas. Com o intuito de contornar os problemas apresentados por estas técnicas surgiu o *centrifugal casting*. Esta técnica é adequada para a fabricação de tubos de alta qualidade com

empacotamento de partículas homogêneo e superfície interna lisa e densa, ideal para a deposição de uma camada superior fina e livre de defeitos. A partir da variação das características iniciais da suspensão coloidal e dos parâmetros do processo é possível obter membranas com estruturas distintas, ou seja, simétricas ou assimétricas, sendo este um diferencial da técnica quando comparada com as demais. Além disso, diferentes tamanhos de poros e distribuições de tamanhos e, como consequência, diferentes porosidades podem ser obtidos (BIESHEUVEL et al., 2001; BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008; MERTINS; KRUIDHOF; BOUWMEESTER, 2005).

No *centrifugal casting* um pó é disperso em um líquido, com ou sem aditivos, formando uma suspensão coloidal. Esta suspensão é então vertida em um molde cilíndrico e rotacionada em torno do seu eixo, promovendo a separação das fases e a formação do tubo no molde devido à força centrífuga, conforme apresentado na Figura 2.11. Em seguida, o sobrenadante é descartado, o tubo passa pelo processo de secagem e é liberado do molde, no final desta etapa o tubo é denominado corpo verde e, finalmente, passa pelo processo de sinterização (NIJMEIJER et al., 1998).

Figura 2.11 - Representação esquemática da formação do tubo cerâmico a partir da técnica de *centrifugal casting*.

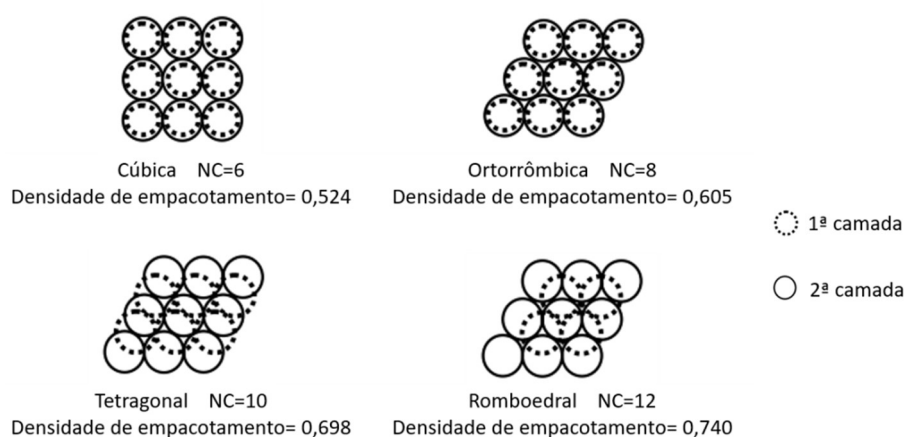


A aplicação da força centrífuga durante o processo de *centrifugal casting* promove o empilhamento das partículas e, conseqüentemente, a densificação da estrutura no molde. Esse processo tem influência sobre a microestrutura que será formada no processo de sinterização e, portanto, nas propriedades da membrana obtida. Um empilhamento não homogêneo do corpo verde levará a falhas na estrutura sinterizada, como tensões residuais e rachaduras. Caso o empilhamento não seja compacto, podem ocorrer variações dimensionais durante a etapa de sinterização e a densidade estrutural do produto sinterizado será baixa. Sendo assim, a homogeneidade e a densidade do empilhamento de partículas são dois parâmetros que devem

ser levados em conta simultaneamente para adaptar as características dos pós do material ao processo de preparação das membranas (BOCH; NIEPCE, 2007; LI, 2007).

O empacotamento durante o processo de moldagem é caracterizado pelo número de coordenação, que é definido como o número de outras partículas que estão em contato com uma partícula selecionada, e pela densidade de empacotamento, que é o volume de partículas dividido pela soma do volume de partículas e volume de poros. Na Figura 2.12 são apresentadas algumas estruturas montadas com esferas de tamanho único utilizadas para representar a variedade de configurações possíveis e as diferentes densidades de empacotamento (BOCH; NIEPCE, 2007; LI, 2007). Em suportes cerâmicos, as densidades de empacotamento variam de 0,3 a 0,7; no entanto, valores superiores a 0,74 podem ser obtidos quando a suspensão inicial é preparada a partir de um pó que contenha, intencionalmente, mais de um tamanho de grão (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Figura 2.12 - Representação esquemática do empacotamento de partículas esféricas de tamanho único para diferentes números de coordenação (NC) e densidades de empacotamento.



Fonte: adaptado de Li, 2007.

A teoria sobre a técnica de centrifugação leva em consideração diversas variáveis que serão responsáveis pela obtenção da estrutura final da membrana preparada pela técnica de *centrifugal casting*. Entre estas variáveis é possível citar as que são responsáveis por determinar a velocidade terminal de sedimentação radial, quando o regime é laminar, de acordo com a Lei de Stokes, ou seja o diâmetro da partícula, a viscosidade do meio, a densidade da partícula e a densidade do meio. Desta maneira, a estrutura (simétrica ou assimétrica) da membrana formada durante o processo de *centrifugal casting* vai estar diretamente relacionada com a viscosidade da suspensão, com a distribuição de tamanho de partículas da suspensão e com a velocidade de rotação aplicada durante o processamento.

Nijmeijer et al. (1998) publicaram um dos primeiros artigos preparando membranas cerâmicas tubulares utilizando a técnica de *centrifugal casting*. Na preparação das membranas foram utilizados dois tipos de aluminas, a AKP-30 e a AKP-15, com tamanhos médios de partículas de 0,40 μm e 0,62 μm , respectivamente. Além das aluminas, também foram utilizados um dispersante comercial denominado Darvan C, água destilada e ácido nítrico para manter o pH da suspensão em 9,5, tendo em vista que o pH da alumina é básico. Os tubos foram sintetizados com um diâmetro externo de 20 mm, espessura de 2 mm e comprimentos de 6, 10 e 16 cm. Os tubos foram centrifugados durante 20 minutos com velocidade de 20.000 rpm, e em seguida foram secos horizontalmente dentro dos moldes em uma câmara climática durante dois dias na temperatura de 30 °C e umidade relativa de 60 %. Após secagem, os tubos verdes foram removidos dos moldes e sinterizados horizontalmente em um suporte plano a 1150 °C durante 1 hora com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min. Os autores verificaram que ao utilizarem a alumina AKP-30 a quantidade ideal de dispersante foi 167 kg/m³ (20 ml) e para a alumina AKP-15 este valor foi 83 kg/m³ (10 ml). Ao utilizarem uma quantidade abaixo da ideal, foram observadas trincas após a secagem, enquanto para quantidades acima da ideal foram obtidos defeitos típicos, tais como ondulações na superfície, trincas e rachaduras durante a sinterização. Além disso, os tubos apresentaram uma rugosidade superficial interna muito baixa na ordem de 0,25 μm , com uma circularidade 6 vezes melhor do que a de um tubo preparado por extrusão.

Harabi, Bouzerara e Condom (2009) utilizaram a técnica de *centrifugal casting* (velocidade de rotação: 6000 rpm e tempo de rotação: 8 minutos) para a preparação de membranas cerâmicas porosas com diâmetro externo de 20 mm e comprimento de 170 mm. Os autores utilizaram uma matéria-prima local (Tamazert Kaolin) e amido como agente formador de poros. Os tubos obtidos apresentaram uma superfície interna lisa e homogênea, passíveis de serem utilizados diretamente como membranas de microfiltração ou como suportes para membranas de ultrafiltração, demonstrando que a técnica é promissora para a preparação de membranas cerâmicas.

2.6.1. Formação da suspensão coloidal

A primeira etapa para a produção de membranas pela técnica de *centrifugal casting* é a preparação da suspensão coloidal. Nesta etapa é essencial uma análise da distribuição do

tamanho de partículas da matéria-prima utilizada, pois estas características definirão, em conjunto com o processo de secagem e sinterização, a estrutura final da membrana formada. A utilização de pós com tamanho de partículas grandes resultam em membranas com alta porosidade e permeabilidade, e baixas retração linear e resistência mecânica, quando comparadas àquelas produzidas com partículas pequenas, para as mesmas condições de processo (velocidade de centrifugação, temperaturas de secagem e de sinterização) (BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008; KIM et al., 2002; STEENKAMP et al., 2001).

Fundamentos sobre suspensão coloidal

Conforme mencionado anteriormente, os coloides são partículas que possuem pelo menos uma dimensão na faixa de tamanho de 10^{-3} μm a $1 \mu\text{m}$ e a adição destas partículas em um líquido promoverá a formação de uma suspensão coloidal. Um problema comum que ocorre neste tipo de sistema é a formação de aglomerados, devido à atração de origem eletrostática e a perda da independência cinética. As partículas presentes na suspensão apresentam elevada área superficial específica, promovendo uma acentuada atuação das forças de superfície, afetando diretamente o estado de suspensão e o comportamento reológico das suspensões. Sendo assim, as forças superficiais apresentam influência direta no comportamento reológico das suspensões, além disso, a formação de aglomerados de partículas pode afetar a microestrutura do material cerâmico (OLIVEIRA et al., 2000).

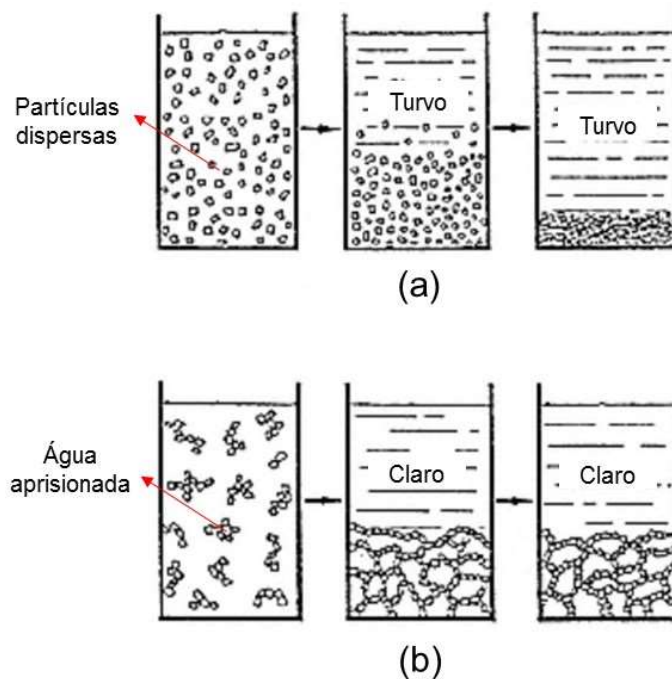
O movimento browniano é o resultado de colisões aleatórias entre as partículas na suspensão; quanto menor for o tamanho da partícula, maior será o efeito do impacto das partículas no líquido em sua movimentação e, desta maneira, maior a probabilidade de ocorrerem colisões entre as partículas da suspensão. A estabilidade das suspensões coloidais está diretamente relacionada ao modo como as partículas interagem durante a colisão, uma vez que uma das possibilidades é a formação de aglomerados de partículas. Os aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que quando presentes em uma suspensão absorvem parte da água ou do líquido destinado à separação das partículas (NIJMEIJER, 1999; OLIVEIRA et al., 2000; YOKOSAWA; PANDOLFELLI; FROLLINI, 2002).

A presença de aglomerados na suspensão aumenta a viscosidade do meio, dificultando o processo de conformação do corpo cerâmico. As suspensões dispersas, Figura 2.13 (a),

apresentam baixa viscosidade, permitindo a utilização de concentrações de sólidos maiores durante o processamento. Estas suspensões possibilitam a formação de corpos verdes compactos com alta densidade e uma microestrutura homogênea, devido ao bom empacotamento das partículas. Além disso, o bom empacotamento das partículas nos corpos formados resulta em baixas retrações durante a secagem e a sinterização.

Nas suspensões com a presença de aglomerados, o processo de sedimentação é favorecido (Figura 2.13 (b)), dificultando a homogeneidade e a estabilidade. Neste caso os aglomerados podem gerar poros na estrutura, prejudicando as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados (OLIVEIRA et al., 2000; REED, 1995).

Figura 2.13 - Ilustração do fenômeno de sedimentação em suspensões (a) dispersas e (b) aglomeradas ou floculadas.



Fonte: adaptado de Reed (1995).

Mecanismos de estabilização de suspensões

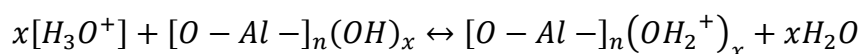
A estabilidade das suspensões coloidais pode ser obtida pelos seguintes mecanismos: estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica.

Na estabilização eletrostática ocorre o desenvolvimento de cargas elétricas na interface sólido-líquido, levando à formação de uma dupla camada elétrica difusa ao redor de cada partícula, aumentando as forças repulsivas e mantendo as partículas separadas. Na estabilização

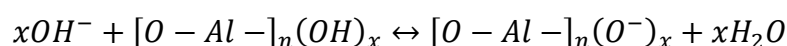
estérica ocorre a adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico). Na estabilização eletroestérica ocorre a adsorção específica de moléculas de grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, onde os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico (OLIVEIRA et al., 2000; YOKOSAWA; PANDOLFELLI; FROLLINI, 2002).

A alumina em contato com meio aquoso pode adquirir cargas negativas, positivas e neutras, por meio da reação dos grupos hidroxila da superfície. O desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletroestático da suspensão, é o resultado da reação dos grupos (-OH) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-), sendo esse processo dependente do pH da suspensão. As reações da alumina hidratada em valores variáveis de pH podem ser representadas de uma maneira simplificada, como a seguir (REED, 1995; YOKOSAWA; PANDOLFELLI; FROLLINI, 2002):

- a) Meio aquoso ácido: a superfície hidratada da partícula de Al_2O_3 sofre protonação, apresentando carga positiva em sua superfície, segundo a reação:



- b) Meio aquoso alcalino: ocorre a desprotonação fazendo com que a superfície da Al_2O_3 apresente mais sítios negativos, segundo a reação:



Desta maneira, para valores de pH básicos, a reação com a hidroxila predomina e a carga total da partícula é negativa. Enquanto para valores de pH ácidos, o comportamento se inverte e a carga total da partícula é positiva. O valor do pH em que a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila é chamado de ponto de carga zero ou ponto isoelétrico do material, uma vez que corresponde ao ponto de neutralidade elétrica da partícula.

Aditivos para estabilização da suspensão coloidal

A estabilidade da suspensão coloidal é um parâmetro importante durante o processamento e a preparação do corpo cerâmico. A seleção dos aditivos adequados dependerá do solvente utilizado, das características do processo de conformação e, especialmente, das propriedades físico-químicas do material particulado e da sua superfície.

No processo de *centrifugal casting*, quando se processa uma suspensão coloidal bem dispersa, é possível obter um corpo verde compacto, relativamente fechado com rugosidade da superfície interna comparável ao tamanho da partícula utilizada. No entanto, o assentamento diferencial entre as partículas de diferentes tamanhos tende a ocorrer naturalmente, promovendo uma microestrutura do tubo não uniforme com um gradiente de porosidade ao longo da espessura do tubo, podendo levar à quebra dos tubos durante a secagem e/ou sinterização. Essa limitação pode ser contornada pelo uso de suspensões com um conteúdo de sólidos mais elevado (> 40 %), porém uma elevada quantidade de sólidos eleva a viscosidade resultante e requer altas acelerações centrífugas para se obter uma microestrutura uniforme, dificultando a aplicação prática (KIM et al., 2002). Desta maneira, adicionalmente ao ajuste do pH da suspensão para controlar a viscosidade e viabilizar o processo, podem ser adicionados diferentes tipos de aditivos à suspensão coloidal (CHEN et al., 2005a).

No Quadro 2.2 estão apresentados os principais aditivos utilizados em corpos cerâmicos e suas respectivas funções.

Quadro 2.2 - Principais aditivos e suas funções no processamento de materiais cerâmicos.

| ADITIVOS | FUNÇÃO |
|----------------------------|--|
| Solvente | Suspender o pó do material base e solubilizar os aditivos e aglutinantes que formam a pasta inicial |
| Defloculante / Dispersante | Aumentar a repulsão eletrostática ou o impedimento estérico dos grãos em suspensões aquosas e não aquosas, respectivamente, e evitar a sua agregação |
| Ligante | Manter as características do corpo verde a fim de evitar rachaduras na sinterização |
| Plastificante | Penetrar no ligante para expandi-lo estruturalmente e melhorar sua distribuição na solução |
| Antiespumante | Prevenir a formação ou destruir a espuma evitando a formação de bolhas |
| Lubrificante | Ajudar a liberar o corpo verde de seu molde |
| Agentes quelantes | Inativar os íons indesejáveis |
| Fungicida / Bactericida | Estabilizar a suspensão contra a degradação devido ao envelhecimento |

Fonte: adaptado de Gitis; Rothenberg, 2016.

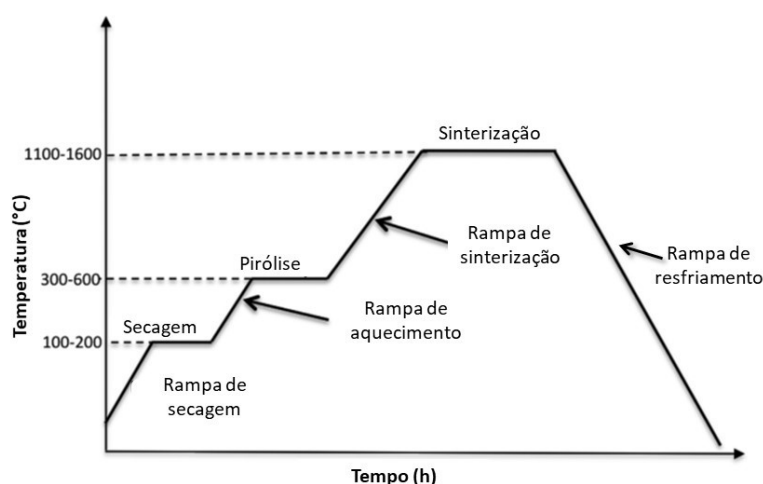
A estabilidade da suspensão para a preparação de membranas cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting* merece atenção especial, pois se a suspensão inicial for muito estável, o sedimento final permanecerá como fluido, fazendo com que um corpo compacto real não seja formado e a redispersão ocorra assim que a rotação terminar. Por outro lado, uma suspensão menos estável pode gerar a atração das partículas na suspensão e levar à floculação, o que influencia na homogeneidade e na rugosidade da superfície da membrana. O processo de floculação controlado, no entanto, pode ser vantajoso para a liberação do corpo verde do molde,

porque nesse caso as partículas não são completamente compactadas, o que causa um encolhimento durante o processo de secagem e, conseqüentemente, uma fácil liberação do corpo verde compacto do tubo de molde (NIJMEIJER, 1999).

2.6.2. Secagem, pirólise e sinterização

Após a formação do “tubo” pela técnica de *centrifugal casting*, os três processos responsáveis pelas propriedades finais da membrana são a secagem, a pirólise e a sinterização. Estes processos são realizados em diferentes temperaturas e com diferentes taxas de aquecimento, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.14.

Figura 2.14 - Representação esquemática dos três estágios de aquecimento utilizados na preparação de membranas cerâmicas a partir de corpos verdes: secagem, pirólise e sinterização.



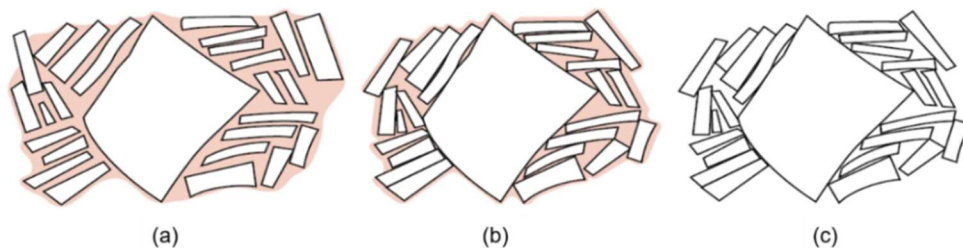
Fonte: adaptado de Gitis; Rothenberg, 2016.

O estágio inicial do aquecimento é a secagem, na qual ocorre a evaporação do solvente mantendo a rede de grãos em ordem. Esta etapa pode ser realizada em temperatura ambiente ou em temperaturas até 200 °C. A secagem em temperatura ambiente não requer energia de aquecimento, no entanto, demanda um tempo expressivo. Industrialmente, o processo de secagem ocorre em temperaturas mais altas visando reduzir o tempo do processo. O processo de secagem deve remover apenas o solvente e manter os aditivos orgânicos, como ligantes e plastificantes, pois estes componentes serão removidos durante a pirólise (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Durante o processo de secagem ocorre a vaporização da água, quimicamente combinada, da superfície das partículas ou formada nas fases inorgânicas contendo água de

cristalização. Desta maneira, os grãos se aproximam uns dos outros até entrarem em contato direto, resultando numa retração ou encolhimento do corpo cerâmico. Na Figura 2.15 estão apresentadas de modo esquemático as etapas de remoção de água de partículas de argila. Pode ser observado que nas etapas iniciais de secagem as partículas são cercadas e separadas umas das outras por uma fina camada de água. Conforme a secagem progride a água é removida e, conseqüentemente, o espaço de separação entre as partículas é reduzida (CALLISTER; RETHWISCH, 2007; GITIS; ROTHENBERG, 2016; LI, 2007).

Figura 2.15 - Representação esquemática das etapas de remoção de água entre as partículas de argila (cerâmica) durante o processo de secagem, onde (a) corpo molhado, (b) corpo parcialmente seco e (c) corpo completamente seco.



Fonte: adaptado de Callister; Rethwisch, 2007.

O processo de secagem no interior de um corpo é realizado pela difusão de moléculas de água para a superfície, onde ocorre a evaporação. Quando a taxa de evaporação é maior que a taxa de difusão, a superfície secará mais rapidamente do que o interior, proporcionando alta probabilidade de formação de defeitos. Em vista disso, a taxa de evaporação da superfície deve ser diminuída para, no máximo, a taxa de difusão da água, uma vez que a taxa de evaporação pode ser controlada pela temperatura, umidade e vazão de ar (CALLISTER; RETHWISCH, 2007). Após o processo de secagem, o corpo verde resultante apresenta a forma desejada, mas ainda frágil. Nesse estágio, o processo ainda é reversível, e a imersão do corpo verde no solvente irá dissipá-lo de volta à condição inicial (GITIS; ROTHENBERG, 2016). Além do processo de secagem, existem outros fatores que influenciam a retração do corpo, como a espessura e o conteúdo de água do corpo cerâmico. A retração não uniforme e a formação de defeitos são mais pronunciadas em corpos espessos e com elevado teor de água (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Após a secagem ocorre o processo de pirólise, que é o processo de queima dos componentes orgânicos do corpo cerâmico, como aglutinantes, ligantes e aditivos, e consiste em uma importante etapa antes da densificação do tubo que ocorre no processo de sinterização. A eliminação completa dos componentes orgânicos é complexa e combina fenômenos químicos

e de transferência de massa. O processo de pirólise é baseado em duas abordagens extremas: na primeira utiliza-se uma taxa de aquecimento lenta, baixa temperatura no patamar de aquecimento e um longo período de aquecimento; na segunda, o corpo cerâmico passa rapidamente da secagem para a termólise, que é realizada em altas temperaturas por curtos períodos de tempo para atingir a taxa máxima de perda de massa (determinada por análise termogravimétrica – TGA). Ambas as abordagens visam à remoção completa de ligantes e plastificantes, por decomposição em compostos orgânicos voláteis (COVs) e resíduos de carbono (GITIS; ROTHENBERG, 2016). A remoção incompleta do ligante e a pirólise descontrolada podem introduzir defeitos na membrana cerâmica e prejudicar o seu desempenho. A escolha adequada dos ligantes e o aquecimento controlado em uma atmosfera apropriada conduzem a um processo de termólise sem deformação e distorção, e sem a formação de rachaduras, trincas ou poros expandidos (DRIOLI; GIORNO, 2010; LI, 2007).

A sinterização é a última etapa da preparação de membranas cerâmicas, sendo considerada a etapa mais importante, uma vez que é o último momento do processo em que a microestrutura final pode ser alterada. Na sinterização utiliza-se a energia térmica para produzir materiais consolidados a partir de pós de cerâmica ou metal. Existem dois tipos de consolidação em corpos cerâmicos: a consolidação geral que fornece um sólido policristalino denso (compacto), e a consolidação local que afeta apenas um número limitado de grãos.

A sinterização é classificada em quatro categorias: estado sólido, fase líquida, sinterização viscosa e vitrificação, sendo a sinterização de estado sólido (sinterização convencional) a mais aplicada na preparação de membranas, por ser eficaz, simples e barata. Ela ocorre quando o corpo cerâmico é submetido a uma temperatura que varia da metade até dois terços da temperatura de fusão do material utilizado, visando à formação de um corpo consolidado (GITIS; ROTHENBERG, 2016; LI, 2007).

O processo de sinterização é descrito em três estágios: o estágio inicial, o estágio intermediário e o estágio final. Os movimentos das partículas têm características diferentes em cada estágio e são atribuídos à densidade total, ao crescimento dos grãos e ao fechamento dos poros, conforme descrito no Quadro 2.3 (DRIOLI; GIORNO, 2010; GITIS; ROTHENBERG, 2016; LI, 2007).

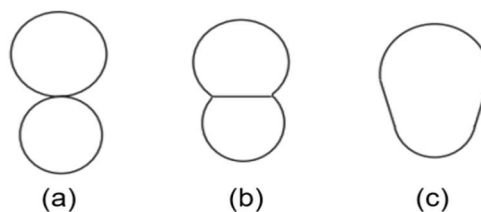
Quadro 2.3 - Principais alterações microestruturais observadas durante o processo de sinterização em estado sólido.

| ESTÁGIO DE SINTERIZAÇÃO | OBSERVAÇÕES |
|---|--|
| <u>Inicial</u> : crescimento rápido do pescoço por difusão, transporte de vapor, escoamento plástico e escoamento viscoso. | <ul style="list-style-type: none"> • Alisamento superficial das partículas • Crescimento do pescoço devido à formação dos grãos - Figura 2.16 (b) • Arredondamento de poros abertos interconectados • Porosidade diminui < 12 % • Retração linear de 3-5 % • Densidade até 0,65 do valor teórico |
| <u>Intermediário</u> : começa quando os poros atingem suas formas de equilíbrio, conforme ditado pelas tensões superficiais e interfaciais. Normalmente, representa a maior parte do processo de sinterização. O encolhimento é induzido pelo crescimento de grãos e uma mudança na geometria dos poros. Mais de um mecanismo de transporte de massa pode contribuir significativamente para as mudanças na microestrutura. | <ul style="list-style-type: none"> • Forma de poro equilibrada com porosidade contínua • Encolhimento de poros abertos intersectando limites dos grãos • Porosidade média diminui significativamente • Crescimento lento de grãos (redução de poros diferenciais, crescimento de grãos em material heterogêneo) • Densidade varia de 0,65 a 0,90 do valor teórico |
| <u>Final</u> : presume-se que os poros encolham continuamente e possam desaparecer completamente. | <ul style="list-style-type: none"> • Forma de poro equilibrada com porosidade isolada • Poros fechados cruzam limites dos grãos • Poros encolhem para um tamanho limitado ou desaparecem • Poros maiores que grãos encolhem de forma relativamente lenta • Grãos de tamanho muito maior aparecem rapidamente • Poros dentro de grãos maiores encolhem de forma relativamente lenta |

Fonte: adaptado de Li, 2007.

Na Figura 2.16 está exemplificado o mecanismo para o crescimento de grãos em materiais cerâmicos. O crescimento do pescoço produz uma ligação entre as partículas, fazendo com que a força das partículas consolidadas aumente durante a sinterização.

Figura 2.16 - Representação esquemática do mecanismo para o crescimento de grãos, onde (a) partículas de tamanho ligeiramente diferentes em contato, (b) crescimento do pescoço por difusão superficial entre as partículas e (c) crescimento de grãos e formação final.

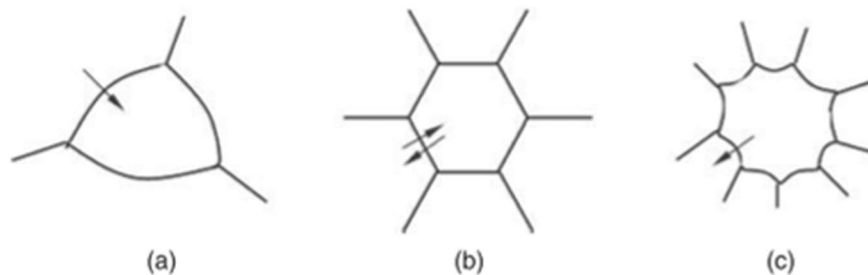


Fonte: adaptado de Li, 2007.

O termo crescimento de grãos é utilizado para descrever o aumento do grão de um sólido de fase única ou o tamanho do grão da matriz de um sólido contendo partículas de segunda fase a uma temperatura suficientemente alta, que varia de acordo com as características do material. Devido à conservação da matéria, a soma dos tamanhos de grãos individuais deve permanecer constante; sendo assim, o aumento no tamanho médio dos grãos é sempre acompanhado pelo desaparecimento de alguns grãos, geralmente os menores. A força motriz para o crescimento de grãos é a redução na energia de contorno de grãos, que resulta de uma redução na área de contorno dos grãos. Para membranas cerâmicas, o crescimento dos grãos é geralmente dividido em dois tipos: normal e anormal. No crescimento normal, os tamanhos e formas dos grãos caem dentro de um intervalo bastante estreito e a distribuição dos tamanhos dos grãos, em um momento posterior, é bastante similar àquela em um período inicial. No crescimento anormal alguns grãos grandes se desenvolvem e crescem rapidamente às custas dos menores. A distribuição do tamanho dos grãos pode mudar significativamente dependendo do tipo de crescimento envolvido. Outro termo utilizado para descrever o processo pelo qual os grãos e os poros crescem é “crescimento” (*coarsening*, em inglês) (DEJONGHE; RAHAMAN, 2007; LI, 2007).

Em estruturas estáveis, a energia no contorno do grão deve ser a mesma, sendo que os contornos dos grãos se encontram unidos com um ângulo de 120° . Considerando NA como o número de arestas no contorno, quando $NA = 6$, os limites de grãos são retos; grãos com $NA > 6$ apresentam limites côncavos e os grãos com $NA < 6$ têm limites convexos. Sendo que os limites migram em direção ao seu centro de curvatura, os grãos com $NA > 6$ tendem a crescer, enquanto aqueles com $NA < 6$ tendem a encolher. Assim, é perceptível que o poro apresentará modificações durante o processo de sinterização, que refletirá diretamente no desempenho final da membrana. No caso de um grão circundado por outros grãos, um poro é circundado pelo número N de grãos, também chamado de número de coordenação dos poros. O poro terá lados retos se $N = 6$, lados convexos para $N < 6$ e lados côncavos para $N > 6$, conforme ilustrado na Figura 2.17. Como a superfície do poro se move em direção ao seu centro de curvatura, o poro com $N < 6$ tende a encolher, enquanto aquele com $N > 6$ crescerá. O poro é metaestável para $N = 6$, e esse número é chamado de número crítico de coordenação de poros N_c . Para a preparação de membranas densas, os poros encolhíveis são favoráveis; sendo esse tipo de poro obtido pelo controle cuidadoso do empacotamento de partículas e o crescimento de grãos no processo de sinterização (BOCH; NIEPCE, 2007; DRIOLI; GIORNO, 2010; LI, 2007).

Figura 2.17 - Representação esquemática da estabilidade dos poros em duas dimensões para um diédrico de 120° , em (a) encolhimento dos poros, (b) poro metaestável e (c) poro crescendo.



Fonte: adaptado de Drioli; Giorno, 2010.

O transporte de massa durante o processo de sinterização ocorre por diferentes mecanismos: difusão superficial, difusão no reticulado a partir da superfície do grão, transporte de vapor, difusão do contorno de grão, difusão no reticulado a partir do contorno de grão, escoamento viscoso e escoamento plástico, responsáveis pelo crescimento do pescoço entre as partículas (GITIS; ROTHENBERG, 2016). Dentre os diversos mecanismos para o transporte de massa durante o processo de sinterização, apenas alguns levam ao encolhimento e à densificação da estrutura. A difusão superficial é um mecanismo de transporte geral que pode produzir o alisamento superficial, a junção de partículas e o arredondamento de poros, mas não produz redução de volume. Em materiais nos quais a pressão de vapor é relativamente alta, a sublimação e o transporte de vapor para superfícies de baixa pressão de vapor também produzem esses efeitos. A difusão ao longo dos limites dos grãos e a difusão através da rede dos grãos produzem tanto o crescimento do pescoço como a redução do volume (DRIOLI; GIORNO, 2010; LI, 2007).

Como mencionado, a sinterização em peças cerâmicas é um processo essencial na obtenção da estrutura desejada, uma vez que durante este processo algumas variáveis apresentam efeito direto na estrutura da membrana final formada. Essas variáveis podem ser divididas em dois grupos distintos: parâmetros de corpo verde e variáveis operacionais. Os parâmetros de corpo verde são responsáveis pela densificação no estágio intermediário da sinterização e incluem o tamanho, a forma e a distribuição do grão, o grau de aglomeração na suspensão, a porosidade inicial, a composição química do pó compactado, o grau de homogeneidade (presença de impurezas) e a quantidade de aditivos. As variáveis operacionais durante o processo de sinterização sem pressão, incluem a temperatura e o tempo. Estas variáveis devem ser estudadas e modificadas a fim de se obter a estrutura adequada para cada tipo de aplicação (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Kim et al. (2002) fabricaram tubos de Al_2O_3 pela técnica de *centrifugal casting* (velocidade de rotação de 2500 rpm) usando dois tamanhos médios de partículas distintos: 0,5 μm e 0,8 μm . O tamanho médio de poros para os suportes preparados com partículas de 0,5 μm permaneceu constante com o aumento da temperatura de sinterização. Comparando os suportes preparados com partículas de 0,8 μm e de 0,5 μm , e sinterizados na mesma temperatura, os suportes preparados com partículas de 0,8 μm apresentaram tamanho médio de poros superior, porém as porosidades foram idênticas. Os autores concluíram que a porosidade tem maior dependência com a temperatura de sinterização, enquanto o tamanho do poro depende mais do tamanho dos grãos utilizado para a fabricação do tubo cerâmico, uma vez que o tamanho dos grãos influencia no seu empacotamento e, conseqüentemente, na evolução do raio dos poros durante a sinterização.

Outro estudo similar foi realizado por Bissett, Zah e Krieg (2008) no desenvolvimento de membranas tubulares cerâmicas pelo método de *centrifugal casting* (velocidade de rotação: 17000 rpm). Estes autores utilizaram três diferentes matérias-primas comerciais com diferentes tamanhos médios de partículas 0,25; 0,31 e 0,61 μm , poli(metacrilato de amônio) como dispersante e diferentes temperaturas de sinterização. O diâmetro dos poros dos tubos produzidos pelos pós com tamanho médio de partículas de 0,31 e 0,61 μm diminuiu, enquanto que o dos pós com tamanho médio de partículas de 0,25 μm permaneceu constante (72 nm) com o aumento da temperatura de sinterização. Esse comportamento foi explicado levando em consideração a teoria do número de coordenação de partículas, uma vez que, durante o processo de centrifugação, o pó com tamanho de partícula de 0,25 μm foi disposto de tal maneira que cada poro ficou cercado por seis ou mais grãos, enquanto que para o pó com tamanho de partícula de 0,31 μm , suportou menos de seis grãos ao redor de cada poro e, ainda, menos grãos vizinhos cercaram o poro formado pelos grãos de 0,61 μm . O pó com tamanho de partícula de 0,61 μm , sinterizado na menor temperatura, resultou no suporte com maiores valores de porosidade e diâmetro de poros, porém com menores valores de resistência mecânica e retração linear. Os autores observaram uma diminuição no tamanho dos poros com aumento da temperatura de sinterização tanto para o tamanho de partícula de 0,31 μm quanto para o com 0,61 μm . Apenas para o tamanho de partícula de 0,25 μm foi verificada a independência do tamanho de poros em função da temperatura de sinterização. Essa diferença pode ter ocorrido devido aos suportes terem sido fabricados com diferentes velocidades de rotação, 2500 rpm e 17000 rpm, resultando em um empacotamento de partículas menos denso do que aqueles dos tubos preparados por Kim et al. (2002).

No Quadro 2.4 estão apresentados os trabalhos da literatura que empregaram a técnica de *centrifugal casting* na preparação de membranas tubulares cerâmicas. Observa-se que apesar desta técnica ser bastante promissora e resultar em uma estrutura assimétrica da membrana cerâmica, ainda existem poucos trabalhos publicados. Os principais artigos publicados descrevendo a preparação das membranas por esta técnica estão compreendidos entre os anos de 1998 até 2019, totalizando 14 artigos, conforme rigorosa pesquisa realizada na literatura.

Quadro 2.4 - Principais artigos publicados na área de preparação de membranas tubulares cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting*.

| AUTORES / ANO DE PUBLICAÇÃO | DIMENSÕES/CONDIÇÕES | REAGENTES | SECAGEM E SINTERIZAÇÃO |
|--|--|--|---|
| (NIJMEIJER et al., 1998) | $\varnothing_{\text{interno}}=20$ mm Espessura= 2 mm Comprimento= 6, 10 e 16 cm Velocidade= 20000 rpm Tempo= 20 min | AKP30 e AKP15 Aditivo: APMA | Secagem: 48 horas 30 °C com 60 % de umidade relativa Sinterização: 1150 °C |
| (MAARTEN BIESHEUVEL; NIJMEIJER; VERWEIJ, 1998) | $\varnothing_{\text{interno}}=$ variado Espessura= variado Comprimento= 6 e 10 cm Velocidade= variado Tempo= variado | AKP30 Aditivo: APMA | Secagem: 48 horas 30 °C com 60 % de umidade relativa Sinterização: 500 °C |
| (STEENKAMP et al., 2001) | $\varnothing_{\text{interno}}=16$ mm Espessura= 2 mm Comprimento= 6 cm Velocidade= 20000 rpm Tempo= 20 min | AKP30 e AKP15 Aditivos: APMA, Darvan C | Secagem: 24 horas 30 °C Sinterização: 1050, 1150 e 1200 °C |
| (BIESHEUVEL et al., 2001) | $\varnothing_{\text{interno}}=2$ cm Comprimento= 6 e 10 cm Velocidade= 3500 rpm Tempo= 2,5; 5, 7,5 e 10 min | AKP15 | Testes de simulação |
| (KIM et al., 2002) | $\varnothing_{\text{interno}}=8$ e 20 mm Comprimento= 160 e 100 mm Velocidade= 2500 rpm | AES11 E AES21 Aditivos: PVA e NH_4Cl | Sinterização: 1050 e 1200 °C |
| (STEENKAMP et al., 2002) | $\varnothing_{\text{interno}}=20$ mm Espessura= 2 mm Comprimento= 6 cm Velocidade= 20000 rpm Tempo= 20 min | AKP30 E AKP15 Aditivos: APMA, Darvan C | Secagem: 24 horas 30 °C Sinterização: 1050, 1150 e 1200 °C |
| (RAO et al., 2003) | $\varnothing_{\text{interno}}=45$ mm Comprimento= 115 mm Velocidade= 4000 rpm Tempo= 60 min | TM-DAR e TZ-3Y Aditivos: Shallol AH 103 P - defloculante | Secagem: 12 horas temperatura ambiente + 24 horas 40 °C Sinterização: 1300 e 1450 °C |
| (MERTINS; KRUIDHOF; BOUWMEESTER, 2005) | $\varnothing_{\text{interno}}=1,1$ cm Comprimento= 4 até 16 cm Velocidade= 20000 rpm Tempo= 20 min | 50-LSC Aditivos: Darvan C, ácido clorídrico ou hidróxido de amônio | Secagem: 48 horas 30 °C com 60 % de umidade Sinterização: 1150 e 1170 °C |
| (CHEN et al., 2005a) | $\varnothing_{\text{interno}}=20$ mm Comprimento= 70 mm Velocidade= 3000 rpm Tempo= 15 min | TM-D e AES12 Aditivos: Darvan C e Seruna D-305 e MgO Formador de poros: PMMA | Secagem: estufa à vácuo em 100 °C Sinterização: 1350 °C |
| (CHEN et al., 2005b) | $\varnothing_{\text{interno}}=30$ mm Comprimento= 54 mm Velocidade= 3000 rpm Tempo= 15 min | AES-12 Aditivos: MgO Formador de poros: PMMA | Secagem: estufa à vácuo em 100 °C Sinterização: 1600 °C |

Continuação do Quadro 2.4

| AUTORES / ANO DE PUBLICAÇÃO | DIMENSÕES/CONDIÇÕES | REAGENTES | SECAGEM E SINTERIZAÇÃO |
|-----------------------------------|--|---|--|
| (PATTERSON et al., 2006) | $\varnothing_{\text{interno}}=16$ mm Espessura= 2 mm Comprimento= 6 cm Velocidade= 20000 rpm Tempo= 20 min | AKP15 Aditivos: APMA, Darvan C | Secagem: - Sinterização: 1200 °C |
| (BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008) | $\varnothing_{\text{interno}}=20$ mm Comprimento= 6 cm Velocidade= 17000 rpm Tempo= 10 min | AKP15, AKP30 e AKP50 Aditivos: APMA, Darvan C | Secagem: 24 horas 25 °C Sinterização: 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C |
| (HARABI; BOUZERARA; CONDOM, 2009) | $\varnothing_{\text{interno}}=20$ mm Comprimento= 170 mm Velocidade= 6000 rpm Tempo= 8 min | Argila (50,56 % SiO ₂ ; 34,15 % Al ₂ O ₃ ; 1,15 % Fe ₂ O ₃ ; 0,02 % CaO; 0,31 % MgO; 0,28 %TiO ₂ ; 7,18 % K ₂ O; e 6,35 % perdidos na calcinação) Formador de poros: Amido | Secagem: 72 horas 20 °C com 50% de umidade Sinterização: 1000, 1150, 1200 e 1250 °C |
| (BERTOTTO et al., 2019) | $\varnothing_{\text{interno}}=10$ mm Comprimento= 170 mm Velocidade= 4000 rpm Tempo= 8 min | CT3000SG | Secagem: 48 horas 25 °C Sinterização: 1450 e 1500 °C |

*AKP30, AKP15, AKP50, AES11, AES12, AES21 (pós de alumina - Sumitomo Chemicals)

*CT3000SG (pó de alumina - Almatris)

*TM-D, TM-DAR (pós de alumina - Taimei Chemical Co)

*TZ-3Y (ZrO₂ (3 mol % Y₂O₃), 28 nm, Tosoh Co)

*50-LSC (peroviskita La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ})

*PMMA (poli(metil metacrilato)), APMA(poli(metacrilato de amônio)), PVA (poli(álcool vinílico)), NH₄Cl (cloreto de amônio), MgO (óxido de magnésio)

* Tempo: tempo de rotação do equipamento de *centrifugal casting*

No período de 1998 a 2009 foi possível verificar que os trabalhos publicados, e utilizados como base nesta tese, se concentram em poucos grupos de pesquisa e pesquisadores, que em sua maioria são de países como a África do Sul, a Holanda e a Alemanha. Nos últimos 10 anos, as publicações descrevendo a preparação de membranas cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting* são menos frequentes e mais espaçadas na literatura. Entre 2013 e 2019 os trabalhos publicados utilizando a técnica de *centrifugal casting* descrevem o seu uso para: (1) preparação de um suporte para posterior aplicação de um revestimento para tornar a membrana seletiva (DONG; LANDEROS; LIN, 2013); (2) a aplicação de um revestimento interno de zircônia em uma membrana tubular (BOUZERARA; BOULANACER; HARABI, 2015); (3) a preparação de uma membrana de matriz mista de Al₂O₃ e níquel (ZYGMUNTOWICZ et al., 2015, 2016); e (4) a preparação de membranas de α - Al₂O₃ para separação de gases (BERTOTTO et al., 2019).

2.7. Aplicação de membranas cerâmicas

A utilização industrial de sistemas com membranas exige, no que diz respeito à operação da planta, uma elevada estabilidade do processo, baixos requisitos de tratamento preliminar aliado à mínima necessidade de suporte e manutenção do sistema. Para aplicações tão exigentes, nas indústrias químicas e farmacêuticas ou no processamento de água e de águas residuais, as membranas cerâmicas se tornam a opção preferida devido à sua alta estabilidade química e física (térmica e mecânica), suas excelentes características de separação e sua longa vida útil (LUQUE; GO; ÁLVAREZ, 2008). A seguir serão descritos alguns trabalhos de aplicação de membranas cerâmicas preparadas com diferentes técnicas.

Saja et al. (2018) prepararam membranas cerâmicas planas pelo processo de prensagem uniaxial utilizando como matéria-prima perlita natural, visando à aplicação em tratamento de efluentes industriais. Os autores avaliaram a temperatura de sinterização numa faixa de 850 a 1050 °C. A porosidade da membrana otimizada (sinterizada a 950 °C) foi de 52 % com um tamanho médio de poro de 1,7 µm. A permeabilidade à água atingiu o valor de 1433 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ e a resistência mecânica à flexão foi de 22 MPa, além de apresentar boa resistência química tanto em meio ácido como básico. O desempenho da microfiltração foi avaliado utilizando dois efluentes industriais: agroalimentar e de curtume. Os resultados experimentais mostraram uma retenção de turbidez superior a 97 e 96 %, respectivamente, para efluentes agroalimentares e de curtume, permitindo a utilização da membrana preparada como um processo alternativo no tratamento de efluentes industriais.

Dilaver et al. (2018) estudaram a aplicação de membranas cerâmicas para recuperação de descargas da indústria têxtil. Foram utilizadas quatro membranas com diferentes massas molares de corte (300 kDa, 50 kDa, 15 kDa e 3 kDa) e testada a possibilidade de reutilização de três correntes de descarga: banhos de enxague da tinturaria, banho quente de enxague da tinturaria e descargas de água quente. A membrana com maior eficiência de remoção foi a com MMC de 3 kDa, que possibilitou a reutilização da corrente de descarga de água quente em outro processo interno da indústria e gerou redução no consumo total de água.

Cuo et al. (2018) prepararam membranas cerâmicas de mulita fibrosa porosa com diferentes teores de fibras pelo método de moldagem, visando a remoção de poeiras. Além da mulita fibrosa, foram utilizadas também como matérias-primas pós de caulim, feldspato, carboximetilcelulose (dispersante e espessante) e amido de milho (agente formador de poros).

Os autores obtiveram membranas com uma estrutura altamente porosa, com baixa massa específica (menor que $0,64 \text{ g cm}^{-3}$), alta porosidade (maior que 73 %), baixa retração linear (menor que 1 %) e baixa condutividade térmica (menor que $0,165 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). As membranas apresentaram elevada eficiência na remoção de poeiras, apresentando um percentual de remoção de quase 100 % para partículas de 3 a 10 μm , 97 % para partículas de 1,0 μm , 87 % para partículas de 0,5 μm e 82 % para partículas de 0,3 μm de diâmetro.

Li et al. (2018) utilizaram uma membrana cerâmica no processo de clarificação do caldo de cana buscando reduzir ou eliminar o uso de produtos químicos na indústria açucareira. Porém, a incrustação de membrana foi inevitável e, então, eles desenvolveram uma abordagem eficaz para regenerar as membranas. A limpeza da membrana foi realizada numa temperatura de 60°C e consistiu em lavagens sucessivas com água de abastecimento público e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1,0 % e hipoclorito de sódio (NaClO) a 0,5 %, seguida de uma solução de ácido nítrico (HNO_3) a 0,5 %. A recuperação de fluxo foi superior a 96 %, indicando a elevada repetibilidade, boa eficiência e a viabilidade do método de limpeza, demonstrando que o processo de clarificação utilizando membranas é um método promissor para a indústria alimentícia.

Dong, Landeros e Lin (2013) prepararam membranas tubulares assimétricas visando a separação de CO_2 utilizando altas temperaturas. As membranas foram preparadas com eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido o SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) e BYS ($\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$) pela técnica de *centrifugal casting* e sinterizadas na temperatura de 1120°C . As membranas preparadas estavam isentas de trincas e os resultados demonstraram que para uma mistura típica de gás de uma usina a carvão onde a concentração de CO_2 é de aproximadamente 15% a permeabilidade obtida foi elevada. Demonstrando que a utilização deste tipo de membranas pode ser promissora para a captura de CO_2 em alta temperatura.

2.8. Considerações finais

Diversas aplicações para as membranas cerâmicas vêm sendo estudadas nos últimos anos buscando expandir a sua utilização, principalmente em segmentos nos quais o uso das membranas poliméricas é predominante, ou que demandam membranas mais robustas e resistentes para aplicações que ocorrem em condições mais severas (elevadas temperaturas e amplas faixas de pH).

A revisão bibliográfica realizada permite constatar a necessidade do desenvolvimento de novas membranas cerâmicas que possuam uma boa retenção ou seletividade, aliada a um elevado fluxo de permeado. Este desenvolvimento deve ser explorado tanto para a aplicação em processos de tratamento de soluções aquosas ou não-aquosas, quanto para os processos de purificação de gases, tendo em vista todas as vantagens inerentes às membranas cerâmicas.

Durante a pesquisa, constatou-se a necessidade do aperfeiçoamento das tecnologias existentes e já difundidas para a preparação de membranas cerâmicas, em especial a técnica de *centrifugal casting*. Também se vislumbrou melhorar a compreensão dos mecanismos de formação das membranas cerâmicas utilizando o *centrifugal casting*, buscando fomentar a sua utilização na indústria.

Os trabalhos publicados recentemente utilizando *centrifugal casting* demonstram a necessidade de retomada desta técnica realizando mais pesquisas na área tanto para melhor compreender os fenômenos envolvidos na preparação das membranas, quanto para desenvolver membranas mais seletivas e isentas de defeitos para aplicações mais nobres. Visto que uma das principais vantagens desta técnica é a possibilidade de se obter membranas assimétricas em um única etapa, reduzindo o tempo e os custos de produção.

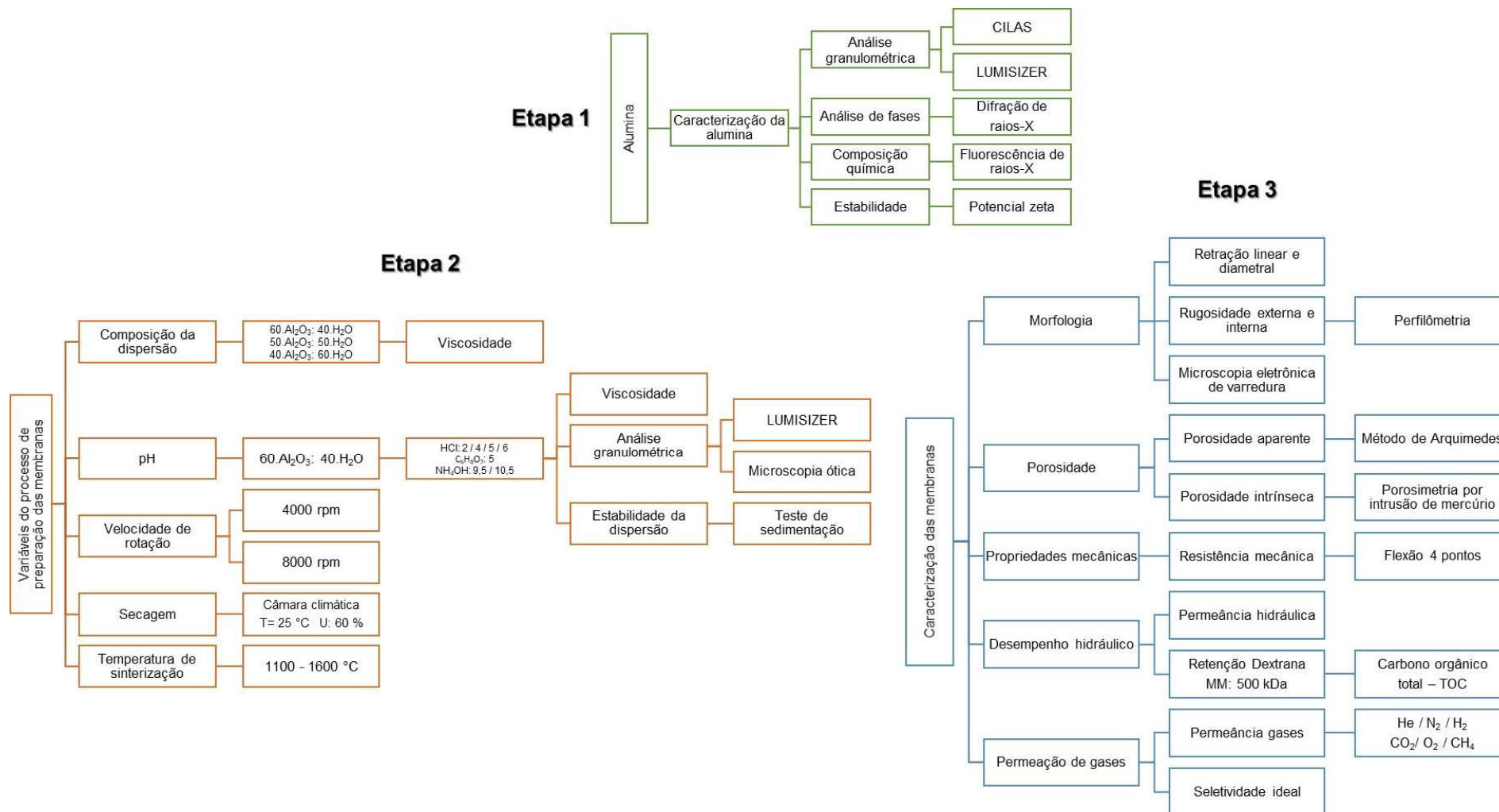
Neste contexto, este estudo visa contribuir técnica e cientificamente para o desenvolvimento de novas pesquisas e processos para a preparação de membranas cerâmicas a partir de uma técnica pouco explorada, o *centrifugal casting*. Este trabalho busca compreender como as principais variáveis atreladas ao processo de preparação de membranas cerâmicas por essa técnica, assim como a modificação das variáveis do processo de preparação (concentração de Al_2O_3 , viscosidade da suspensão, temperatura de sinterização, velocidade de rotação) influenciam na estrutura formada (morfologia, tamanho dos poros e a sua distribuição, porosidade) e no desempenho final das membranas (permeabilidade hidráulica, retenção, permeância gases puros e seletividade).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Nesse capítulo estão descritos os materiais e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, assim como as metodologias experimentais aplicadas para a preparação e caracterização das membranas cerâmicas. Visando melhorar o entendimento da sequência e da divisão do trabalho é apresentado um fluxograma na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma das principais etapas desenvolvidas no trabalho.



3.1. Testes preliminares

Previamente à realização dos experimentos e com base na revisão bibliográfica foram conduzidos alguns testes preliminares para determinar alguns parâmetros importantes que serão abordados durante o desenvolvimento deste trabalho. O desenvolvimento de grande parte desta etapa ocorreu durante o doutorado sanduiche realizado durante 1 ano na Université de Lille 1 na Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS).

A concentração da suspensão coloidal de Al_2O_3 comercial foi testada com 3 percentuais mássicos (% m/m): 40, 50 e 60. As suspensões contendo 40 % (m/m) e 50 % (m/m) apresentaram, inicialmente, melhor processabilidade sem a necessidade de adição de aditivos. Foram realizados testes experimentais com concentrações menores, e os tubos apresentaram uma espessura muito fina associada a uma baixa resistência mecânica, e em concentrações maiores a suspensão resultou em uma elevada viscosidade dificultando o processamento.

O tamanho dos moldes foi determinado a partir de um estudo de retração linear dos corpos sinterizados preparados com uma concentração de Al_2O_3 de 40 % (m/m), pois é necessário que os tubos, após a etapa de sinterização, apresentem um tamanho igual ou superior a 13,1 cm para que possam ser testados no sistema de permeação de bancada.

O tempo de rotação do equipamento (*centrifugal casting*) foi avaliado em 6, 8, 10 e 12 minutos com velocidade de 4000 rpm, sendo selecionado o tempo de 12 minutos por apresentar uma melhor separação do pó e do líquido.

Os dois equipamentos de *centrifugal casting* utilizados foram desenvolvidos no LASEM, um com velocidade de rotação máxima de 4000 rpm e o outro equipamento com rotação máxima de 10.000 rpm. Sendo assim foram realizados testes com duas velocidades de rotação distintas de 4000 rpm e de 8000 rpm.

A secagem dos corpos verdes no interior dos moldes foi testada utilizando diferentes métodos para definir a mais apropriada. Inicialmente os moldes foram dispostos na estufa na posição horizontal a diferentes temperaturas (40 °C, 50 °C e 60 °C), em seguida foi avaliada a secagem horizontal em dessecador com umidade controlada e temperatura ambiente (25 °C) durante diferentes períodos (1, 2, 3 e 4 dias). Também foi avaliada a secagem horizontal utilizando uma taxa de aquecimento constante até 100 °C em mufla, além da secagem em ângulo de 45 ° em capela, com exaustão ligada e em temperatura ambiente (25 °C). O método

que apresentou os melhores resultados de desmoldagem do corpo verde em relação ao menor tempo de secagem e menor frequência de trincas e rachaduras foi a condição em câmara climática utilizando temperatura de 25 °C, umidade relativa de 60 % e posição horizontal.

A temperatura de sinterização foi avaliada inicialmente em 850 °C e 1000 °C, porém nestas temperaturas os tubos não apresentaram resistência mecânica, sendo assim, a temperatura de 1100 °C foi utilizada.

Durante os testes preliminares foram preparados mais de 150 tubos cerâmicos no período de 11 meses. Esta fase foi imprescindível para que fosse possível desenvolver uma metodologia adequada e definir os parâmetros necessários para a preparação de tubos isentos de defeitos.

3.2. Materiais

Na preparação das membranas cerâmicas foi utilizada a Al_2O_3 comercial CT3000SG fornecida pela empresa Almatris (> 99 % de Al_2O_3), ácido clorídrico (HCl) (37 %, Vetel, BRA), hidróxido de amônio (NH_4OH) (27 %, Synth, BRA), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Dinâmica, BRA) e água destilada.

Para facilitar a desmoldagem dos tubos os moldes foram untados com uma solução de éter de petróleo ACS (Sigma-Aldrich, USA) e vaselina (Sigma-Aldrich, USA).

3.3. Caracterização da alumina

A primeira etapa deste estudo consistiu na caracterização da Al_2O_3 , conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.1. A distribuição granulométrica, as fases cristalinas predominantes, os elementos químicos presentes no material em pó e a estabilidade da suspensão foram avaliadas.

3.3.1. Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas de Al_2O_3 CT3000SG foi determinada através de duas técnicas distintas: difração a laser e tamanho de partícula por sedimentação.

A análise de difração a laser foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um analisador de tamanho de partículas modelo 1180 (CILAS, FRA) pelo princípio da difratometria a laser usando água como agente dispersante. O equipamento utiliza três lasers para varrer uma ampla faixa analítica de tamanhos que varia entre 0,04 – 2500 μm . O equipamento determina três diferentes valores: D10 que representa o diâmetro de partícula correspondente a 10 % da distribuição acumulada, D50 que determina o diâmetro de partícula correspondente a 50 % da distribuição acumulada e o D90 que representa o diâmetro de partícula correspondente a 90% da distribuição acumulada.

A análise de tamanho de partículas por sedimentação foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em um analisador de dispersões LUMisizer modelo 6110-87 (LUM GmbH, DEU). O equipamento é composto por uma centrífuga analítica de múltiplas amostras, que permite medir a intensidade da luz NIR transmitida em função do tempo e da posição, simultaneamente, em todo o comprimento da célula que contém a amostra. Os dados são exibidos em função da posição radial, como distância do centro de rotação. A forma e a progressão dos perfis de transmissão contêm as informações sobre a cinética do processo de sedimentação e permitem a caracterização de partículas, bem como a avaliação das interações partícula-partícula (LERCHE; SOBISCH, 2014). A capacidade de detecção está na faixa de 10 nm – 1000 μm . A suspensão coloidal de Al_2O_3 foi exposta à força centrífuga de 2000 rpm por 1 h a 25 °C, o intervalo de tempo de análise foi de 15 segundos.

3.3.2. Avaliação das fases cristalinas da alumina

A caracterização das fases cristalinas predominantes na Al_2O_3 CT3000SG foi realizada pela técnica de difração de raios-X. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um difratômetro de raios - X modelo X'Pert MDP (Phillips, tubo de raios X com radiação $\text{Cu K}\alpha$, CAN) equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operando a 40 kV e 30 mA, utilizando um passo de varredura de 0,05° na região de 2θ de 5° a 75°.

3.3.3. Quantificação dos elementos químicos

Para quantificar os elementos químicos presentes na Al_2O_3 CT3000SG utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. A espectroscopia de fluorescência de raios-X consiste na excitação da amostra utilizando raios-X policromáticos, gerados por um tubo de raios-X com alvo de ródio. A intensidade dos raios-X característicos dos elementos presentes na amostra é então comparada com uma curva de calibração, obtida com padrões semelhantes. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um espectrômetro modelo XRF1800 (Shimadzu, JPN).

3.3.4. Estabilidade da alumina

A estabilidade da Al_2O_3 foi avaliada através da análise do potencial zeta. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um potenciômetro zeta modelo NanoBrook ZetaPALS (Brookhaven, USA). As amostras foram preparadas na concentração de 1 % (m/m) de Al_2O_3 CT3000SG (1 g de Al_2O_3 em 99 mL de água destilada). Os pHs das suspensões avaliados foram 2, 4, 5, 6, 8, 9,5 e 10,5 ajustados com soluções de ácido clorídrico (2 M) e de hidróxido de amônio (2 M).

3.4. Preparação das suspensões

Foram preparadas suspensões com três diferentes concentrações de Al_2O_3 :

- a) 40 % (m/m) de CT3000SG e 60 % (m/m) de água destilada,
- b) 50 % (m/m) de CT3000SG e 50 % (m/m) de água destilada,
- c) 60 % (m/m) de CT3000SG e 40 % (m/m) de água destilada.

Após a suspensão da Al_2O_3 em água o sistema foi mantido sob agitação magnética ou mecânica durante 20 minutos à temperatura ambiente e, em seguida, os frascos foram colocados em um banho de ultrassom durante 10 minutos com o intuito de reduzir a formação de aglomerados e auxiliar na homogeneização.

As amostras preparadas com concentração de 60 % (m/m) de CT3000SG e 40 % (m/m) de água destilada também foram preparadas em diferentes pHs. Os pHs das suspensões testados

neste trabalho foram 2, 4, 5, 6, 8 (pH natural), 9,5 e 10,5 e foram ajustados utilizando soluções de ácido clorídrico (2 M) e de hidróxido de amônio (2 M). Além disso, para o pH 5, também foi testada a utilização do ácido cítrico (1 M) para comparar o efeito de diferentes tipos de ácidos (um inorgânico e outro orgânico) na estrutura da membrana. Para estes casos, após a suspensão da Al_2O_3 em água e do ajuste do pH, o sistema foi mantido sob agitação magnética ou mecânica durante 20 minutos à temperatura ambiente e, em seguida colocado em um banho de ultrassom durante 10 minutos para reduzir a formação de aglomerados e aumentar a homogeneização.

3.5. Caracterização das suspensões

3.5.1. Viscosidade aparente

As análises de viscosidade dinâmica foram realizadas para todas as suspensões com as mesmas condições previamente descritas em 3.4. As viscosidades foram avaliadas utilizando um viscosímetro de bancada modelo V21003 Smart Series (Fungilab S.A., Espanha) em temperatura ambiente (25 °C). Os valores de viscosidade foram coletados pelo período de 10 minutos. A cada segundo foi coletado um valor de viscosidade e o valor utilizado foi a média das 10 últimas leituras do equipamento. A análise foi realizada no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.5.2. Análise granulométrica

A análise de microscopia óptica foi utilizada para caracterizar os aglomerados de partículas presentes nas suspensões de 60 % (m/m) de CT3000SG e 40 % (m/m) de água destilada em diferentes pHs. A análise foi realizada em um microscópio óptico modelo B100 (Bioptika, BRA) no modo transmitância com aumento de 5x disponível no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram preparadas espalhando a suspensão em uma placa de vidro.

Para a análise de tamanho de partículas das suspensões foi utilizada a técnica de sedimentação, descrita no item 3.3.1. As suspensões de 60 % (m/m) de CT3000SG e 40 % (m/m) de água destilada em diferentes pHs foram submetidas à força centrífuga a 2000 rpm por 1 h a 25 °C, o intervalo de tempo de análise foi de 15 segundos. A análise foi realizada

no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.5.3. Estabilidade da suspensão

O teste de sedimentação foi realizado para as suspensões de 60 % (m/m) de CT3000SG e 40 % (m/m) de água destilada em diferentes pHs a fim de avaliar o grau de suspensão e a estabilidade das partículas de Al_2O_3 na suspensão aquosa em diferentes condições.

Os testes foram realizados utilizando provetas com um volume de 50 mL e a sedimentação foi observada durante 7 dias. Nas primeiras 12 horas o volume de sedimentado foi avaliado de hora em hora; em seguida, as avaliações foram realizadas em 24 horas e 7 dias. A metodologia aplicada foi baseada em trabalhos da literatura (SOARES, 2009).

3.6. Preparação das membranas

3.6.1. Preparação dos moldes

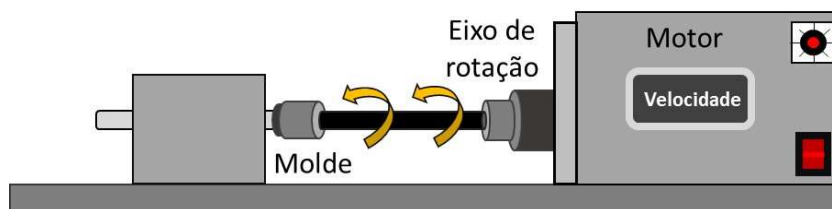
Para a preparação das membranas cerâmicas, foram utilizados moldes tubulares de aço inoxidável com comprimento de 150, 170 e 204 mm e diâmetro interno de 10,8 mm. Os moldes foram limpos previamente e, em seguida, uma solução de éter de petróleo e vaselina foi espalhada no seu interior para atuar como desmoldante e facilitar a remoção do tubo cerâmico verde.

3.6.2. *Centrifugal casting*

Após os moldes serem preenchidos com a suspensão de Al_2O_3 e suas extremidades fechadas, estes foram acondicionados no equipamento e submetidos à velocidade de rotação de 4000 rpm ou 8000 rpm durante 12 minutos. Este equipamento denominado *centrifugal casting* foi desenvolvido especialmente para esta finalidade no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) e está apresentado na Figura 3.2. Em um primeiro momento, os tubos foram rotacionados durante 10 minutos, então o molde foi aberto e o sobrenadante foi vertido;

fechou-se o molde novamente e este foi submetido à rotação por mais 2 minutos, com o intuito de garantir maior uniformidade nos tubos cerâmicos.

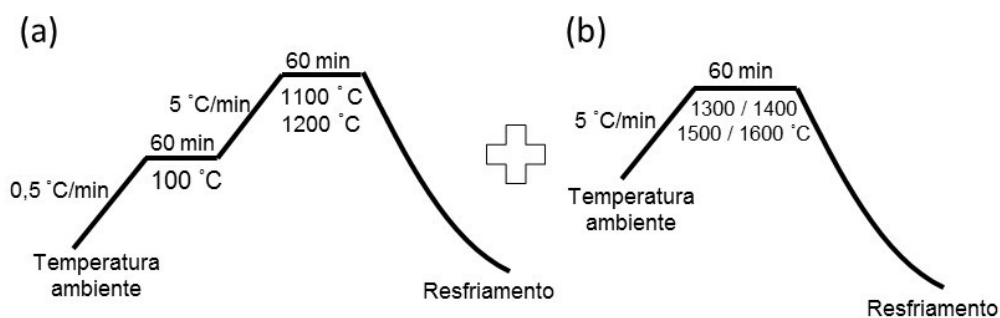
Figura 3.2 - Representação esquemática do equipamento *centrifugal casting* utilizado na preparação das membranas tubulares cerâmicas.



3.6.3. Secagem e sinterização

Os tubos cerâmicos foram secos em câmara climática à temperatura de 25 °C e umidade relativa de 60 % durante 48 horas na posição horizontal. Após a etapa de secagem os tubos cerâmicos verdes foram removidos do molde e submetidos ao processo de sinterização com taxa de aquecimento de 0,5 °C/min no intervalo de temperatura desde a ambiente (~25 °C) até 100 °C e mantidos nesta temperatura durante 60 minutos. Em seguida, utilizando a mesma taxa de aquecimento, os tubos foram aquecidos até 1100 °C ou 1200 °C e mantidos nesta temperatura durante 60 minutos, sendo então resfriados de forma natural até a temperatura ambiente. Para sinterização a temperaturas mais altas (1300 °C, 1400 °C, 1500 °C ou 1600 °C), após o resfriamento, os tubos foram resubmetidos a aquecimento, com taxa de aquecimento de 5 °C/min a partir da temperatura ambiente e mantidos na temperatura final de sinterização durante 60 minutos, sendo então resfriados de forma natural até a temperatura ambiente, conforme ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Protocolo de aquecimento utilizado na sinterização das membranas cerâmicas em (a) primeira rampa de aquecimento idêntica para todos os tubos e em (b) segunda rampa de aquecimento com diferentes temperaturas finais de sinterização.



3.7. Caracterização das membranas

3.7.1. Retração linear e retração diametral

A retração linear foi obtida pela relação da dimensão linear dos corpos-de-prova, ou seja, pelo comprimento inicial (L_i) e o comprimento final (L_f) das amostras. Para determinar a retração linear após a sinterização das membranas tubulares cerâmicas mediu-se com um paquímetro digital modelo PD150 (TMX, BRA), o comprimento do corpo-de-prova verde (L_i) obtido pela dimensão do molde e, em seguida, a mesma dimensão foi reavaliada após o processo de sinterização na membrana tubular (L_f). A determinação da retração linear (R_l) foi calculada utilizando a Equação (9) e o valor foi expresso em termos percentuais. As análises foram realizadas em triplicata.

$$R_l(\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (9)$$

A retração diametral foi obtida pela relação utilizando a dimensão diametral do corpo-de-prova, isto é, utilizando o diâmetro interno do molde de aço inoxidável (d_i) e o diâmetro externo da amostra após a sinterização (d_f). Um paquímetro digital modelo PD150 (TMX, BRA) foi utilizado para realizar as medições. A determinação da retração diametral (R_d) foi calculada utilizando a Equação (10) e o valor foi expresso em termos percentuais. As análises foram realizadas em triplicata (BORLINI et al., 2006).

$$R_d(\%) = \frac{d_i - d_f}{d_i} \times 100 \quad (10)$$

As análises foram realizadas no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.7.2. Rugosidade

A rugosidade da superfície externa e da superfície interna das membranas foi avaliada utilizando a técnica de perfilometria óptica. Esta técnica possibilita a criação de uma imagem a partir da interferência da luz, sem entrar em contato direto com a amostra durante a caracterização. O funcionamento do equipamento está baseado na interferência óptica, onde as informações relativas aos eixos x-y são obtidas a partir de um microscópio ótico e as relativas alturas são captadas pela interferência óptica. O padrão de interferência gerado pela diferença

entre os caminhos ópticos dos feixes é analisado por um detector gerando informações sobre a morfologia da superfície da amostra. Para a realização dos ensaios foi utilizado um perfilômetro ótico modelo Contour GT-K (Bruker, DEU) com resolução vertical de 0,1 nm. As imagens foram geradas utilizando o software Vision 64 e as análises foram realizadas em triplicata. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.7.3. Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) das membranas cerâmicas preparadas foi determinada pelo método de Arquimedes (imersão) utilizando água destilada, baseada na norma ISO 10545-3 e em trabalhos disponíveis da literatura (DUTRA; PONTES, 2002; GREGOROVÁ et al., 2010). As amostras foram previamente secas em uma estufa durante 24 horas na temperatura de 100 °C para remoção da umidade. Em seguida, após o resfriamento, as amostras foram pesadas em uma balança analítica, para a obtenção da massa seca (MS) da amostra. Na sequência, as amostras foram imersas em água destilada na temperatura de 100 °C durante 2 horas. Após o resfriamento, as amostras foram novamente pesadas, obtendo-se a massa da amostra úmida (MU) e da amostra submersa (MM). Em seguida, a porosidade aparente (PA) foi determinada, conforme a Equação (11).

$$PA (\%) = \frac{MU-MS}{MU-MM} \times 100 \quad (11)$$

Cabe ressaltar que este método mensura apenas a porosidade relativa aos poros abertos da estrutura da amostra, não medindo os poros fechados ou inativos.

3.7.4. Porosidade e tamanho médio de poros

A porosidade e o tamanho médio dos poros das membranas também foram determinados pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando um porosímetro modelo Pascal 140/440 (Porotec GmbH, DEU) A técnica baseia-se no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias, devido ao seu ângulo de contato apresentar um valor elevado (entre 112 ° e 142 °). Desta maneira ele não penetra espontaneamente nos pequenos poros ou fissuras dos materiais, a menos que se aplique

uma pressão sobre ele. Nesta análise a amostra é acondicionada num recipiente com um capilar, aplica-se vácuo sobre esta e preenche-se o recipiente e o capilar com mercúrio. Ao aumentar a pressão sobre o líquido, este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar juntamente com a pressão aplicada, obtém-se uma curva porosimétrica que informa o volume de poros do material que foi penetrado pelo mercúrio em uma dada pressão, identificando o tamanho médio de poros da amostra.

3.7.5. Morfologia

A morfologia da superfície externa, da superfície interna e da seção transversal das membranas cerâmicas, para cada composição testada, com diferentes pHs e nas diferentes temperaturas de sinterização, foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (energia aplicada: 10 kV e 15 kV, com recobrimento de ouro). As amostras foram fraturadas manualmente e acomodadas em *stubs* com uma fita de carbono. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6060 (JEOL, JPN).

3.7.6. Resistência mecânica

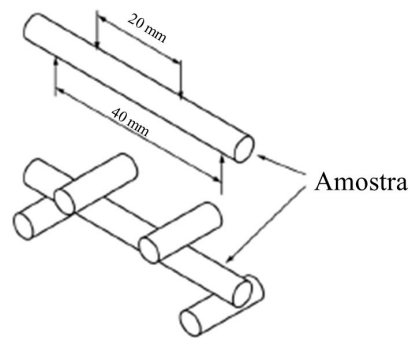
Os testes de resistência mecânica foram realizados pelo ensaio de flexão a 4 pontos. O ensaio utilizando 4 pontos minimiza o efeito das tensões de contato e expõe uma maior região ao momento fletor máximo, quando comparado ao ensaio de 3 pontos. Os ensaios foram realizados baseados no trabalho de Luiten-Olieman et al. (2011) e na norma ASTM C1684-18 (2018).

As amostras foram cortadas utilizando uma serra diamantada, modelo 650 (South Bay Technology Inc., USA), com 4,5 cm de comprimento. Os diâmetros, externo e interno, de cada amostra foram obtidos com um paquímetro digital modelo PD150 (TMX, BRA). Uma máquina universal de ensaios modelo 3369 (INSTRON, BRA) equipada com uma célula de carga de 2 kN foi utilizada. O ensaio foi realizado com uma taxa de deslocamento de 0,2 mm/min, espaçamento superior de 20 mm e inferior de 40 mm, conforme a Figura 3.4. Para calcular a resistência à flexão (σ MPa) das amostras foi utilizada a Equação (12).

$$\sigma = \frac{16 F k d_0}{\pi(d_0^4 - d_1^4)} \quad (12)$$

sendo F é a carga aplicada (N), k é a metade da diferença entre os dois espaçadores (mm), d_0 é o diâmetro externo (mm) e d_1 é o diâmetro interno da amostra (mm).

Figura 3.4 - Representação da distribuição das cargas na amostra durante o teste de resistência mecânica.



Para cada membrana cerâmica preparada foram utilizadas cinco amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.7.7. Avaliação do desempenho

As membranas cerâmicas foram caracterizadas quanto ao seu desempenho hidráulico e na permeação de gases. Os testes foram realizados com a corrente de alimentação pelo interior da membrana e a de permeado coletada pelo lado externo, sendo assim, a área de permeação foi calculada utilizando o diâmetro interno e o comprimento de cada amostra. Os testes foram realizados em duplicata.

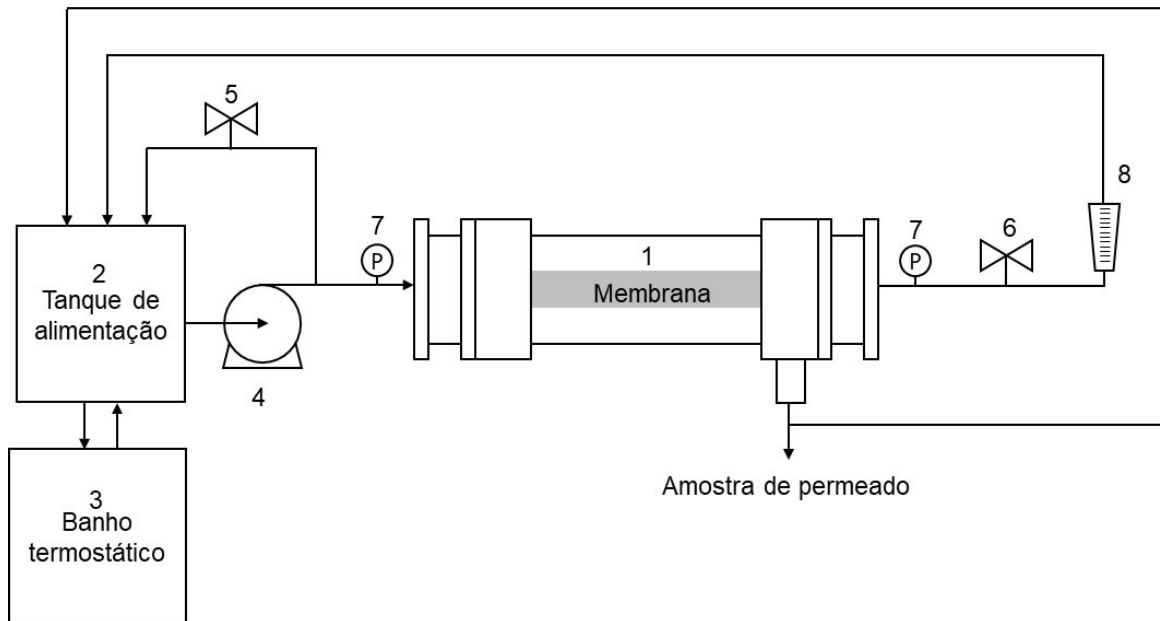
Desempenho hidráulico

Os testes de desempenho hidráulico foram realizados em uma unidade de permeação de bancada no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS. A unidade é composta por um módulo tubular de aço inoxidável 310, com quatro extremidades abertas, permitindo diferentes formas de

escoamento. Todos os experimentos foram realizados no modo reciclo total, isto é, as correntes de concentrado e de permeado retornaram para o tanque de alimentação.

Na Figura 3.5 está apresentado o fluxograma simplificado do sistema de permeação utilizado nos experimentos.

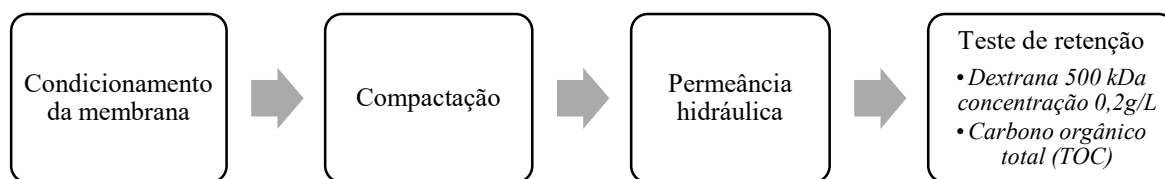
Figura 3.5 - Fluxograma simplificado da unidade de permeação de bancada.



Legenda: (1) módulo para membrana tubular, (2) tanque de alimentação de 1,5 L encamisado, (3) banho termostático, (4) bomba diafragma, (5) válvulas para controle da vazão das correntes de concentrado e de (6) recirculação, (7) dois manômetros para as medidas de pressão e (8) medidor de vazão.

O sistema conta com um módulo para membrana tubular, um tanque de alimentação de 1,5 L encamisado, um banho termostático para manter a temperatura do sistema, uma bomba diafragma, válvulas para controle da vazão das correntes de concentrado e de recirculação, dois manômetros para as medidas de pressão e um medidor de vazão. Em todas as extremidades do módulo foram utilizados *o-rings* de borracha a fim de evitar vazamentos.

Os testes de desempenho hidráulico foram realizados para as membranas sinterizadas nas temperaturas de 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C. A sequência das etapas utilizadas nos testes de permeação hidráulica das membranas cerâmicas está descrita na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Fluxograma simplificado das etapas utilizadas nos testes de desempenho hidráulico.

Previamente aos experimentos, realizou-se o condicionamento da membrana para limpeza e retirada de possíveis impurezas. Inicialmente durante 5 minutos as membranas foram submetidas ao processo de ultrassom com água destilada para remoção dos resíduos de alumina, e posteriormente já instaladas no módulo as membranas foram lavadas na ausência de pressão durante 20 minutos. Em seguida, iniciou-se uma etapa para verificar a ocorrência de compactação da membrana. Para membranas poliméricas é comum verificar a redução do fluxo permeado com a aplicação de pressão, ocasionada pelo adensamento da sua microestrutura.

A compactação foi realizada com pressão transmembrana de 3 bar e temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, a velocidade de escoamento foi mantida em 150 LPH, o fluxo permeado foi medido a cada 5 minutos até 30 minutos e, em seguida, a cada 10 minutos até se obter um fluxo constante. Quando o fluxo de permeado não apresentou uma diferença percentual superior a 5 % entre os três últimos valores de fluxo, com tempo de compactação de no mínimo 30 minutos, considerou-se que a membrana estava compactada.

O fluxo de permeado ($L m^{-2} h^{-1}$) representa a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Neste caso, o método consiste em calcular o fluxo de permeado (J) a partir da medida do tempo (t) que o permeado leva para preencher o volume fixo de uma proveta (V) após passar pela área de permeação do sistema (A), de acordo com a Equação (13). A área de permeação (A) foi determinada a partir do comprimento útil da membrana e do diâmetro interno. Para mensurar o diâmetro interno das membranas cerâmicas foram realizadas quatro medições no tubo, tomadas em cruz, em ambas as extremidades, sendo o valor da área de permeação calculada pela média destes valores medidos.

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (13)$$

Para cada pressão, após 15 minutos (tempo necessário para estabilização do sistema) foram realizadas três medidas consecutivas do tempo para recolher um determinado volume de permeado e, desta forma, calcular o fluxo.

A permeância hidráulica K ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$) da membrana foi determinada pela medição do fluxo permeado de água destilada para diferentes pressões transmembrana (3 até 1 bar), com temperatura de 25 ± 2 °C e velocidade de escoamento de 150 LPH. A permeância hidráulica corresponde ao coeficiente angular da reta obtida no gráfico do fluxo permeado *versus* a pressão de operação.

Na etapa de determinação da retenção, o sistema operou no modo reciclo total por um período de 60 minutos para manter a concentração da solução de alimentação de Dextrana 500 kDa (0,2 g/L) constante e, desta forma, minimizar o efeito do aumento de concentração e mudança das características da solução. O volume de permeado foi medido a cada 10 minutos, a velocidade de escoamento foi mantida em 150 LPH e a temperatura em 25 ± 2 °C. Ao final do experimento foram coletadas amostras do permeado e do concentrado para análise de carbono orgânico total (TOC) (Shimadzu, modelo VCSH-OCT, JPN) e posterior avaliação da retenção conforme a Equação (7).

Permeação de gases

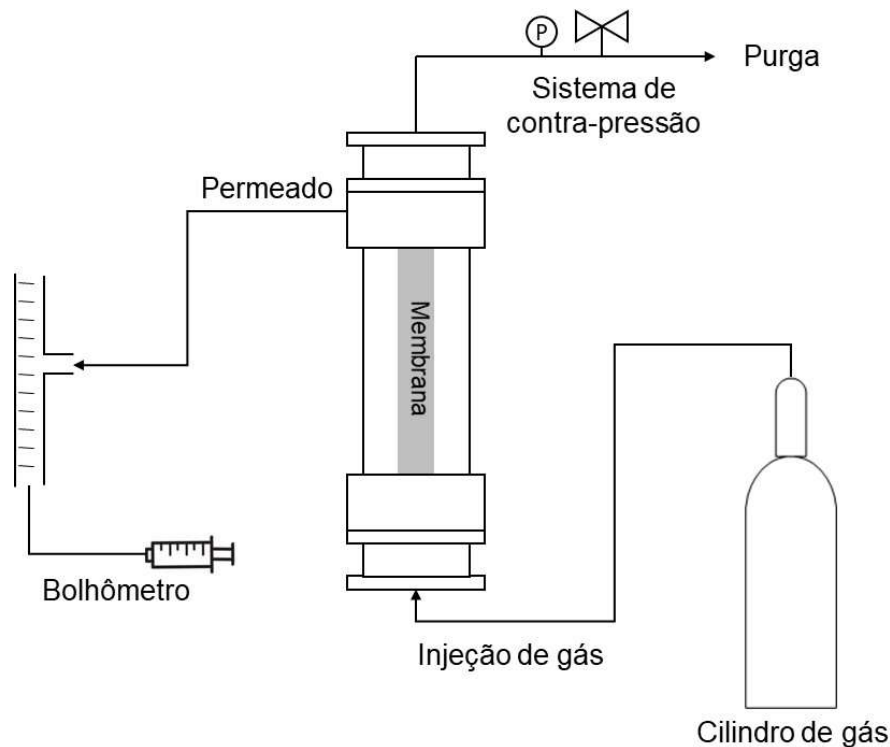
Os testes de permeação de gases foram realizados na unidade de permeação de gases no Laboratório de Separação por Membranas do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS (Figura 3.7). O módulo utilizado neste experimento é o mesmo utilizado nos testes de desempenho hidráulico. Na linha de saída do gás retido foi instalado um sistema de contrapressão composto por uma válvula agulha em aço inoxidável e um manômetro. Esse sistema de contrapressão permite manter a pressão dentro do módulo no valor desejado. Ainda, essa linha permite fazer a purga e o controle/alívio da pressão de entrada de gás, além de estar conectado a uma bomba de ultra vácuo (EDWARDS, modelo E2M5, GBR) que foi utilizada para remover previamente os gases da unidade e da membrana. Em todas as extremidades do módulo foram utilizados *o-rings* de borracha para prevenir possíveis vazamentos.

A pressão de alimentação do módulo de permeação de gases foi controlada pela da válvula reguladora de pressão, que permite um ajuste fino na faixa de pressão de 0 a 10 bar. Os testes com os gases puros (He, O₂, N₂, CO₂, CH₄) ocorreram de forma totalmente aleatória. A limpeza do sistema foi realizada através da purga com o gás de alimentação (para garantir a presença apenas do gás de interesse), após o sistema ser submetido a vácuo durante 20 minutos. Em seguida, o gás de interesse foi pressurizado de forma a se obter uma diferença de pressão

através da membrana. As medidas de permeância foram avaliadas por medidas de vazão volumétrica através de um bolhômetro com escala até 4 mL.

Para avaliar o desempenho das membranas preparadas e os efeitos da temperatura de sinterização, foram realizados testes de permeação de gases puros para as membranas sinterizadas nas temperaturas de 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C. As membranas testadas passaram pelo mesmo processo de limpeza utilizando o ultrassom e água destilada, porém em seguida foram submetidas ao processo de secagem em estufa (100 °C). para remoção da água. A faixa de pressão de alimentação das membranas foi de 5 até 1 bar e o tempo de permeação foi variável, levando em consideração o equilíbrio atingido para cada gás. A pressão do permeado, para ambos os gases, foi verificada pelo método diferencial. Os testes de permeação foram realizados em duplicata, ou seja, foram testadas 2 membranas de cada condição, e cada gás foi passado uma vez em cada uma das membranas utilizando temperatura ambiente (25 °C).

Figura 3.7 - Representação esquemática do sistema de bancada de permeação de gases.



Para calcular a permeância da membrana aos gases puros foi utilizada a Equação (14), que é um ajuste da Equação (6).

$$\frac{P_i}{l} = \frac{22.414}{RT} \frac{V}{tA} \frac{p_{atm}}{(p_2 - p_1)} \quad (14)$$

sendo que 22414 é o volume molar do gás ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($6236,56 \text{ cm}^3 \text{ cmHg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), V é o volume de gás (cm^3), t é o tempo (segundos), A é a área de permeação (cm^2), p_{atm} é a pressão atmosférica e $(p_2 - p_1)$ é a variação da pressão (cmHg). A área de permeação (A) foi determinada a partir do comprimento útil da membrana e do diâmetro interno, conforme descrito anteriormente. A seletividade ideal (α) entre dois gases puros (A e B) foi calculada em termos da razão entre os coeficientes de permeabilidade destes gases puros, conforme Equação (8).

3.8. Análise estatística

Os resultados obtidos a partir das caracterizações das suspensões e das membranas foram submetidos à análise estatística. As análises de variância entre as amostras e o Teste de Tukey foram realizados no software STATISTICA 10.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA) com nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho e a discussão dos resultados com base nos fundamentos teóricos e na revisão da literatura. Inicialmente, são relatados os resultados da caracterização da alumina comercial CT3000SG utilizada para a preparação das membranas cerâmicas. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das suspensões de alumina e os resultados de caracterização das membranas cerâmicas obtidas pela técnica de *centrifugal casting*. Nesta seção os resultados estão organizados de modo a avaliar a influência de cada parâmetro separadamente. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados dos testes de desempenho hidráulico e de permeação de gases das membranas cerâmicas.

Para facilitar o entendimento e a identificação durante a discussão dos resultados, no Quadro 4.1 está apresentado um resumo com as características das diferentes suspensões utilizadas na preparação das membranas e os diferentes métodos de análise utilizados para caracterizá-las em cada condição.

No Quadro 4.2 está apresentado um resumo indicando a composição de alumina e o pH das suspensões utilizadas para preparar as membranas, a velocidade de rotação utilizada no *centrifugal casting* e a temperatura final de sinterização. Também estão listadas as caracterizações realizadas para cada membrana.

Cabe salientar que, devido às limitações na disponibilidade de alguns equipamentos, não foram realizadas todas as análises propostas para todas as suspensões e membranas preparadas. Assim, foram selecionadas aquelas que apresentariam os resultados mais representativos. Vale ressaltar que todas as caracterizações foram realizadas pelo menos em duplicata e foram preparados um total de 160 tubos cerâmicos.

Quadro 4.1 - Concentração das suspensões de alumina e das caracterizações realizadas para cada condição.

| Alumina % (m/m) | pH | Viscosimetria | Microscopia óptica | Análise granulométrica | Sedimentação |
|-----------------|--|---------------|--------------------|------------------------|--------------|
| 40 | 8,0 | x | | | |
| 50 | 8,0 | x | | | |
| 60 | 2,0 - HCl | x | x | x | x |
| 60 | 4,0 - HCl | x | x | x | x |
| 60 | 5,0 - HCl | x | | | x |
| 60 | 5,0 - C ₆ H ₈ O ₇ | x | | | |
| 60 | 6,0 - HCl | x | x | x | x |
| 60 | 8,0 | x | x | x | x |
| 60 | 9,5 - NH ₄ OH | x | x | x | x |
| 60 | 10,5 - NH ₄ OH | x | x | x | x |

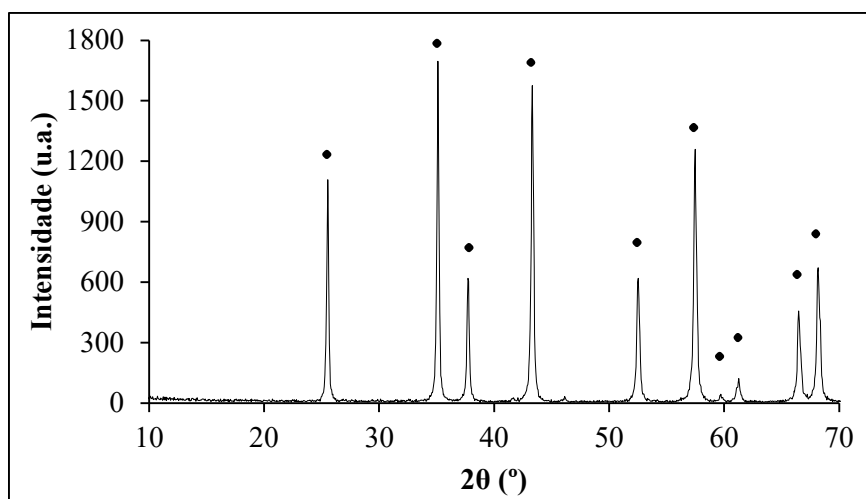
Quadro 4.2 - Resumo das membranas preparadas com diferentes concentrações, velocidade de rotação, pH, temperatura de sinterização e características avaliadas para cada condição.

| Alumina % (m/m) | Velocidade de rotação (rpm) | pH | Temperatura de sinterização (°C) | Características avaliadas | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|--|----------------------------------|---------------------------|--------------------|------------|------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------|------------------|---|
| | | | | Retração linear | Retração diametral | Rugosidade | Morfologia | Resistência mecânica | Porosidade aparente | Porosimetria mercúrio | Permeância hidráulica | Retenção | Permeância gases | |
| 40 | 4000 | 8,0 | 1100 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | |
| 40 | 4000 | 8,0 | 1200 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 40 | 4000 | 8,0 | 1300 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 40 | 4000 | 8,0 | 1400 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 40 | 4000 | 8,0 | 1500 | x | x | x | x | x | x | x | | | | x |
| 40 | 4000 | 8,0 | 1600 | x | x | x | x | x | x | | | | | |
| 40 | 8000 | 8,0 | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 50 | 4000 | 8,0 | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 50 | 4000 | 8,0 | 1400 | x | x | x | x | x | x | | | | | |
| 50 | 4000 | 8,0 | 1500 | x | x | x | x | x | x | | | | | x |
| 50 | 8000 | 8,0 | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 4000 | 8,0 | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 2,0 - HCl | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 4,0 - HCl | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 5,0 - HCl | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 5,0 - C ₆ H ₈ O ₇ | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 6,0 - HCl | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 8,0 | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 9,5 - NH ₄ OH | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |
| 60 | 8000 | 10,5 - NH ₄ OH | 1100 | x | x | x | x | x | x | | | x | x | |

4.1. Caracterização da alumina

A alumina comercial foi caracterizada quanto às fases, composição química e distribuição granulométrica. O difratograma de raios-X da alumina está apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Difratograma da amostra de alumina CT3000SG (• α - alumina).

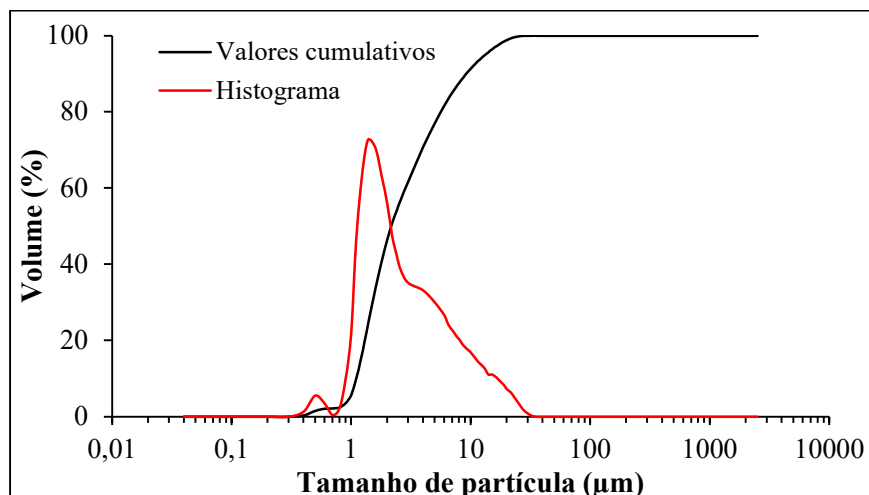


O aparecimento dos picos característicos identificados no difratograma na região de varredura de 10° a 70° (25° , 35° , 37° , 43° , 52° , 57° , 59° , 61° , 66° , 68°), permite inferir que a alumina comercial CT3000SG é composta essencialmente pela fase cristalina alfa (α). Contreras et al. (2006) e Martín-Ruiz et al. (2009) encontraram picos com os mesmos valores de ângulos, na mesma região de varredura, ao caracterizarem aluminas que também apresentavam fase cristalina do tipo α . A fase α da alumina é considerada uma das mais estáveis e com grandes possibilidades de aplicações devido às suas boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014).

Na Figura 4.2 está apresentado o resultado obtido para a caracterização da distribuição de tamanho das partículas da alumina CT3000SG. O D_{50} (diâmetro de partícula correspondente a 50 % da distribuição acumulada) encontrado para a amostra foi de $2,17 \mu\text{m}$, valor três vezes maior do que aquele indicado pelas especificações técnicas do fornecedor (tamanhos entre $0,3$ e $0,6 \mu\text{m}$). Soares (2009) caracterizou a alumina comercial CT3000SG utilizando a técnica de difratometria a laser, mesma utilizada neste trabalho, e encontrou resultados dentro da faixa reportada pelo fornecedor, indicando que o valor obtido neste estudo pode não refletir o valor real. A diferença encontrada pode ser atribuída à formação de aglomerados durante a realização

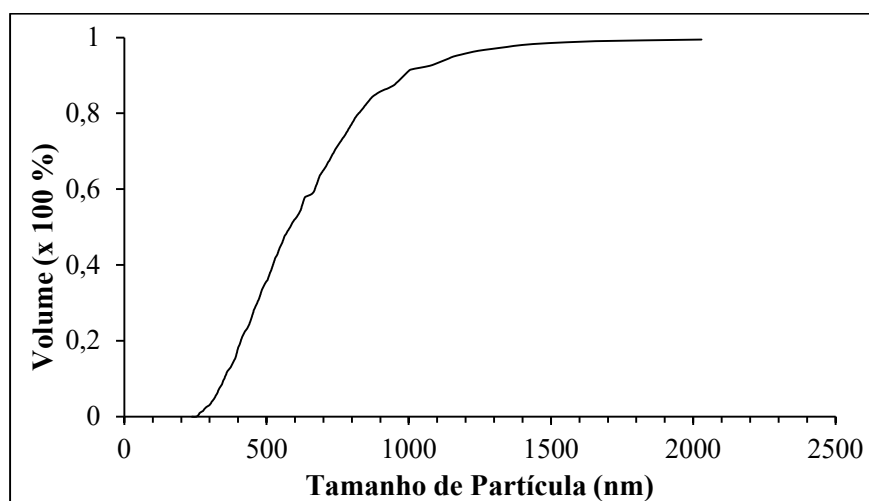
da análise, mesmo com todo o cuidado no preparo da amostra ao se utilizar o ultrassom para manter as partículas dispersas.

Figura 4.2 - Distribuição granulométrica da alumina CT3000SG obtida através de difratometria a laser - CILAS.



Para reavaliar o tamanho de partículas da alumina comercial CT3000SG foi utilizada a técnica de sedimentação utilizando o equipamento LUMisizer. Como observado na Figura 4.3 o valor de D_{50} foi de $0,58 \mu\text{m}$, dentro da faixa de tamanho informada pelo fornecedor (tamanhos entre $0,3$ e $0,6 \mu\text{m}$). O resultado obtido corrobora com a possibilidade de formação de aglomerados na suspensão quando se utilizou a técnica de difratometria a laser para avaliar o tamanho de partículas da alumina.

Figura 4.3 - Distribuição granulométrica da alumina CT3000SG obtida através da técnica de sedimentação - LUMisizer.



Na Tabela 4.1 está apresentado o resultado da análise química para a alumina CT3000SG obtida por fluorescência de raios-X. A alumina apresenta um elevado grau de

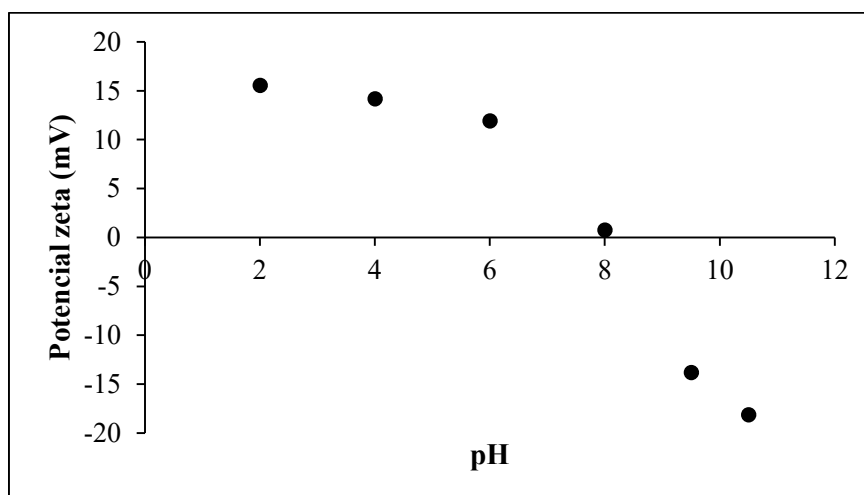
pureza (> 99 %) conforme reportado pelo fornecedor e por outros trabalhos da literatura que utilizaram a mesma alumina (ABREU, 2011; SOARES, 2009).

Tabela 4.1 - Análise química da alumina CT3000SG.

| Composto | Concentração % |
|--------------------------------|----------------|
| Al ₂ O ₃ | 99,03 |
| SiO ₂ | 0,56 |
| CaO | 0,19 |
| Na ₂ O | 0,14 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,05 |
| TiO ₂ | 0,03 |

A avaliação do potencial zeta é importante para determinar os parâmetros para dispersar eletrostaticamente a alumina. Neste sentido, uma análise sistemática de suspensões de alumina CT3000SG em água, a diferentes pHs, foi realizada e o resultado pode ser observado na Figura 4.4. Como pode ser observado, nos pHs mais extremos, 2 e 10,5, a suspensão apresentou os maiores valores em módulo de potencial zeta, 16 mV e 18 mV, respectivamente. As regiões mais afastadas do ponto isoelétrico, ou seja, do ponto de carga zero, são consideradas as regiões onde a suspensão apresenta uma maior estabilidade. O ponto isoelétrico da alumina CT3000SG em água destilada obtido está próximo do pH 8, valor encontrado em outros trabalhos da literatura para a alumina (LYCKFELDT; PALMQVIST; CARLSTRÖM, 2009; MANJULA et al., 2007; SOARES, 2009).

Figura 4.4 - Potencial zeta em função do pH para uma suspensão de 1 % (m/m) de alumina CT3000SG em água destilada, na temperatura de 25°C.



4.2. Caracterização das suspensões

4.2.1. Efeito da concentração de alumina

Viscosidade

Na Tabela 4.2 é possível verificar o efeito do aumento da concentração de alumina na viscosidade das suspensões em pH 8,0.

Tabela 4.2 - Efeito da concentração de alumina na viscosidade das suspensões (pH 8,0 e T= 25 °C).

| Concentração Al ₂ O ₃ % (m/m) | Viscosidade (cP) |
|---|-------------------------|
| 40 | 50 ± 1 ^b |
| 50 | 268 ± 7 ^b |
| 60 | 4459 ± 357 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Os resultados revelam que um aumento da carga de sólidos aumentou significativamente a viscosidade da suspensão o que pode favorecer a formação de aglomerados, conforme reportado na literatura (HUISMAN; GRAULE; GAUCKLER, 1995; ORTEGA et al., 1997). Uma alternativa para reduzir a formação de aglomerados e, conseqüentemente, reduzir a viscosidade da suspensão é alterar a carga superficial do meio pela utilização de agentes dispersantes (RAO et al., 2003), sendo este um artifício utilizado no presente trabalho e discutido a seguir. É importante salientar o impacto do aumento da viscosidade sobre a processabilidade das suspensões ao preparar os moldes a serem submetidos ao *centrifugal casting*. Quanto maior a viscosidade da suspensão, mais difícil foi realizar o preenchimento do molde.

4.2.2. Efeito do pH

Viscosidade

A alteração do pH das suspensões de alumina é capaz de alterar a carga superficial das partículas, este efeito impacta diretamente no comportamento reológico das suspensões. Com este objetivo, a suspensão contendo 60 % (m/m) de alumina foi submetida a alterações de pHs na faixa de 2 a 10,5. Na Tabela 4.3 é possível avaliar o efeito da variação do pH na viscosidade das suspensões. As maiores viscosidades foram encontradas para as suspensões preparadas nos pHs 10,5; 8 e 9,5, com valores de 5433 cP, 4459 cP e 3465 cP, respectivamente. Por outro lado, as menores viscosidades foram encontradas para os pHs 4, 5, 2 e 6 com valores de 5,4 cP,

5,1 cP, 10,1 cP e 56 cP respectivamente. Pode-se dizer que em pHs menores as suspensões estão mais dispersas, uma vez que nestas condições apresentam baixa viscosidade (de 5 a 10 cP) (OLIVEIRA et al., 2000).

Tabela 4.3 - Efeito da variação do pH na viscosidade das suspensões preparadas com concentração de 60 % (m/m) de alumina (T= 25 °C).

| pH da suspensão | Viscosidade (cP) |
|-----------------|-------------------------|
| 2,0 | 10,1 ± 0,1 ^d |
| 4,0 | 5,4 ± 0,1 ^d |
| 5,0 | 5,1 ± 0,1 ^d |
| 6,0 | 56 ± 2 ^d |
| 8,0 | 4459 ± 357 ^b |
| 9,5 | 3465 ± 115 ^c |
| 10,5 | 5433 ± 118 ^a |

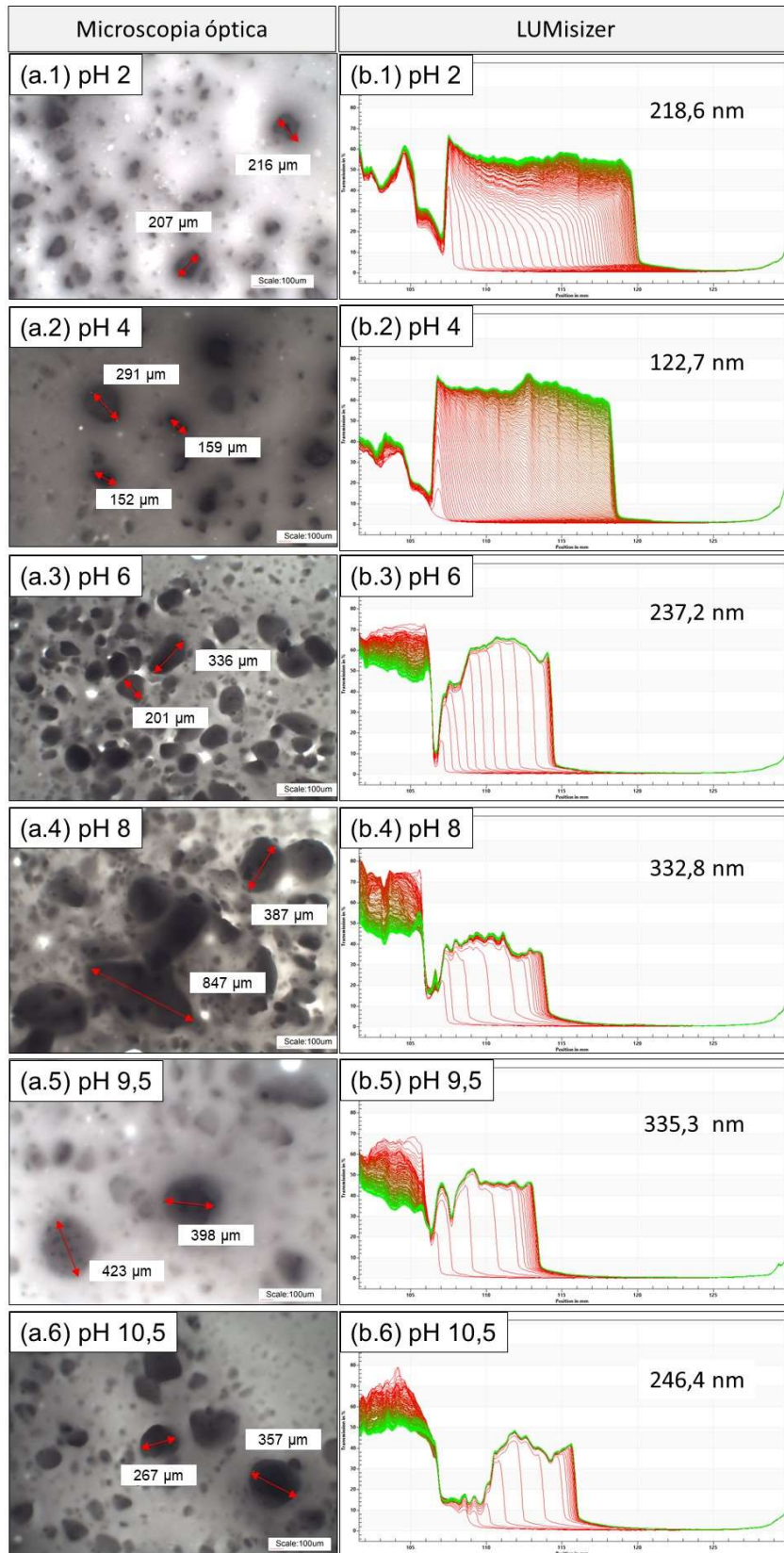
*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Hidber, Graule, Gauckler (1996) prepararam suspensões utilizando α - alumina com uma proporção de 70 % (m/m) e utilizaram ácido cítrico como agente dispersante. Os valores de viscosidade encontrados pelos autores sem a utilização do ácido cítrico como dispersante seguem a mesma tendência obtida no presente trabalho. Ou seja, valores baixos (entre 10 cP e 100 cP) em pHs abaixo do ponto isoelétrico, valores acima de 10.000 cP na região do ponto isoelétrico e valores abaixo de 1.000 cP acima do pH 11. Cabe salientar que os valores mais altos de viscosidade obtidos pelos autores, em comparação com os encontrados neste trabalho, podem ser atribuídos à maior concentração de alumina utilizada.

Análise granulométrica

As análises de microscopia óptica e a análise granulométrica utilizando o LUMisizer foram realizadas para avaliar a variação do tamanho dos aglomerados formados com a mudança do pH das suspensões preparadas. Na Figura 4.5 estão apresentadas as imagens de microscopia óptica obtidas utilizando o modo transmitância em ampliação de 5 x e os gráficos obtidos com a análise granulométrica no LUMisizer.

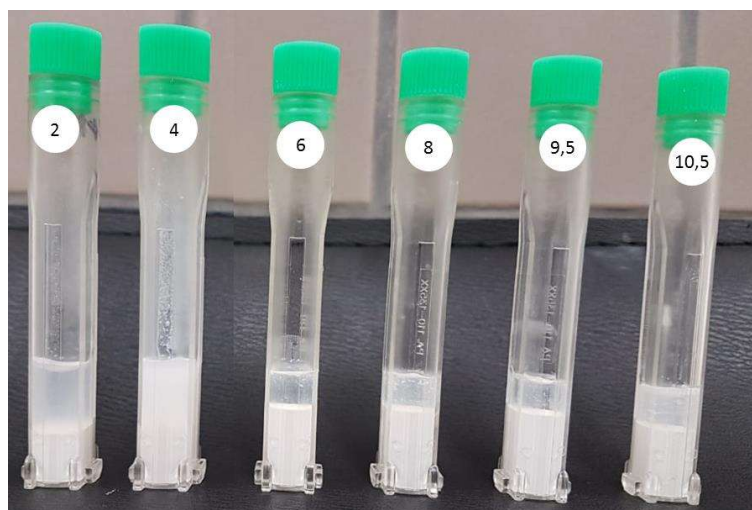
Figura 4.5 - Imagens de microscopia óptica (a) obtidas usando o modo de transmitância (ampliação de 5 x) e perfis de transmissão do LUMisizer (b) para (1) pH 2, (2) pH 4, (3) pH 6, (4) pH 8, (5) pH 9,5 e (6) pH 10,5 para suspensões preparadas com 60 % (m/m) de alumina.



É possível verificar o tamanho dos aglomerados de partículas formados nas diferentes suspensões de alumina preparadas. Ao analisar o tamanho dos aglomerados de partículas (pontos escuros) nas imagens da Figura 4.5 (a.x), observa-se que, para os valores de pHs ácidos, o tamanho das partículas é menor do que para os pHs básicos, confirmando os resultados de viscosidade, uma vez que o escoamento das suspensões com aglomerados maiores é dificultado. Além disso, pela análise da Figura 4.5 (a.4), suspensão da suspensão original sem ajustes (pH 8,0), é possível identificar uma suspensão não homogênea com aglomerados de diâmetros bem superiores às demais amostras, indicando que a adição de ácido ou de base para ajustar o pH pode modificar as cargas superficiais das partículas causando uma maior dispersão, favorecendo a formação de aglomerados com tamanhos menores (REED, 1995).

Ao analisar as curvas de transmissão na Figura 4.5 (b.x), é possível verificar um comportamento semelhante em pHs 2 e 4, nos quais as suspensões apresentaram os menores valores de viscosidade e estão mais dispersas sem a formação de grandes aglomerados. Nestes pHs foi observado que a altura do sedimento na cubeta utilizada no ensaio foi menor do que nos outros pHs testados, como mostra a Figura 4.6.

Figura 4.6 - Fotografia das cubetas após a realização do ensaio de sedimentação no LUMisizer para diferentes pHs com suspensões preparadas com 60 % (m/m) de alumina.



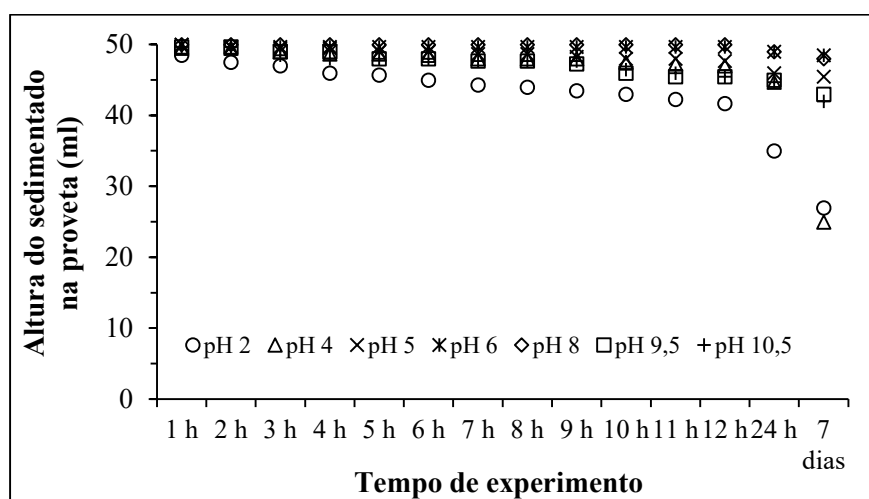
Para os demais pHs o comportamento nas curvas de transmissão é diferente, isso pode estar ocorrendo porque na suspensão estão presentes grandes aglomerados caracterizados pelos altos valores de viscosidade das suspensões. Nestes pHs, a altura do sedimento obtida é superior ao pH 2 e 4, indicando que a suspensão nessa faixa de pH era altamente instável, ou seja, com a presença de partículas aglomeradas (YOKOSAWA; PANDOLFELLI; FROLLINI, 2002). No

item a seguir estão apresentados os resultados dos experimentos de sedimentação, onde é possível visualizar esse efeito.

Estabilidade da suspensão

Para a preparação de membranas cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting*, é necessário que a suspensão apresente uma estabilidade e uma viscosidade adequadas que permitam um bom processamento do corpo verde tubular (MERTINS; KRUIDHOF; BOUWMEESTER, 2005). Para avaliar a sedimentação da suspensão pré-processamento, foi realizada uma análise considerando a sedimentação das suspensões por períodos de 12 horas, 24 horas e 7 dias. A altura do sedimentado na proveta para cada pH testado em função do tempo é apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Análise de sedimentação em função do tempo para as diferentes suspensões de alumina em cada pH.

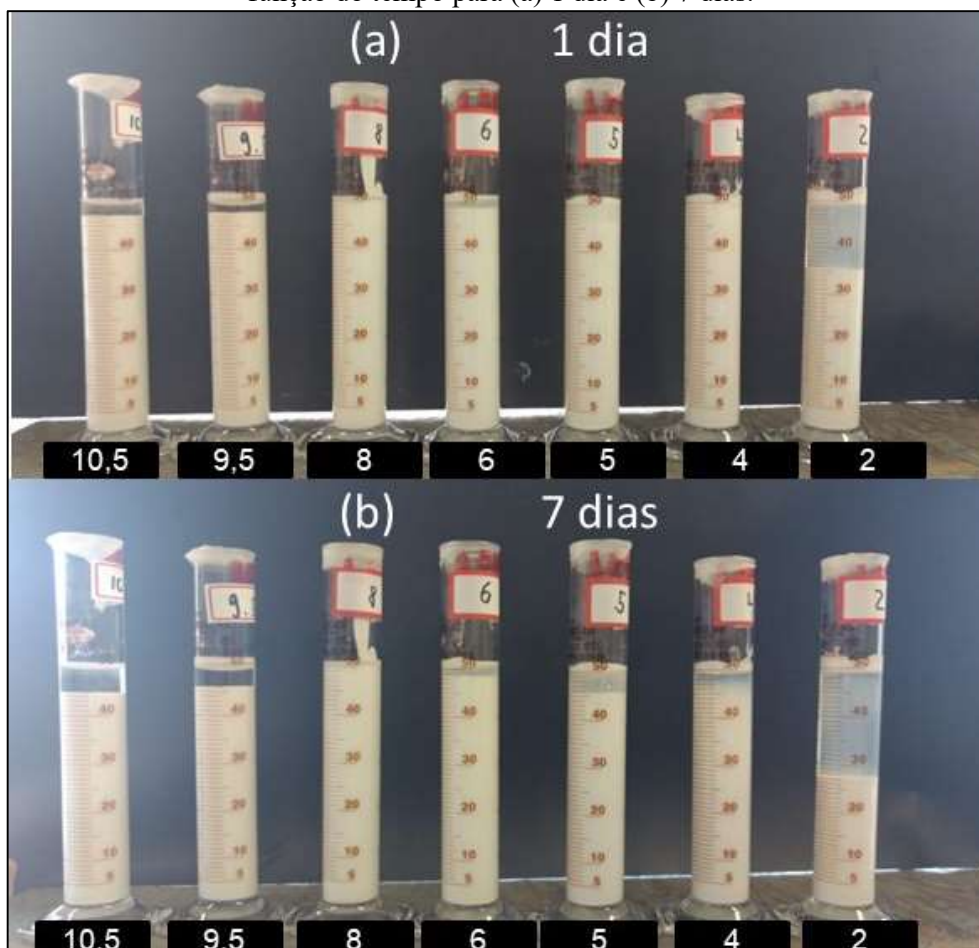


Como se pode verificar na Figura 4.7, a altura do sedimento diminuiu com o aumento do pH, isto é, no pH 2 e 4 a sedimentação foi mais expressiva do que nos pHs mais básicos.

Analisando as imagens do teste de sedimentação na Figura 4.8, pode-se observar que, após 1 dia e 7 dias, ocorreu sedimentação na forma defloculada com a presença de regiões com turbidez nos pHs ácidos 2, 4 e 5, ou seja no líquido ainda havia partículas de alumina dispersas. Nos pHs básicos, o líquido ficou clarificado, sem a presença de partículas visíveis, características de um sistema coagulado (OLIVEIRA et al., 2000; REED, 1995). A sedimentação de forma coagulada ocorreu nos pHs 6, 8, 9,5 e 10,5, provavelmente porque há o aprisionamento de partículas de água dentro dos aglomerados de alumina (YOKOSAWA;

PANDOLFELLI; FROLLINI, 2002). Esse fenômeno pode influenciar diretamente na formação dos poros da membrana cerâmica, pois quando a membrana é sinterizada, a água retida dentro dos aglomerados evapora e o espaço ocupado por ela torna a estrutura porosa (KIMURA et al., 1987).

Figura 4.8 - Imagens do teste de sedimentação das suspensões de alumina em diferentes pHs em função do tempo para (a) 1 dia e (b) 7 dias.



Mertins, Kruidhof e Bouwmeester (2005) utilizaram perovskita 50-LSC como pó de partida para preparar membranas cerâmicas pela técnica de *centrifugal casting* e avaliaram a estabilidade da suspensão alterando o pH com ácido clorídrico ou hidróxido de amônio em uma suspensão contendo água e 30 %(m/m) de sólidos. Com apenas 35 minutos de experimento os autores obtiveram a maior sedimentação para o pH próximo a 8, e as menores para os pHs 4 e 12. Apesar de o comportamento diferir do encontrado neste trabalho, o resultado é compreensível, uma vez que a matéria-prima apresenta uma composição diferente, e consequentemente um comportamento em suspensão distinto. Além disso demonstra que esta é uma técnica consolidada para avaliação da estabilidade de suspensões e corrobora com os resultados observados pela análise utilizando o LUMisizer.

4.2.3. Efeito do tipo de ácido em pH 5

Viscosidade

Na Tabela 4.4 é possível observar o efeito do tipo de ácido utilizado para alcançar o pH 5 da suspensão de alumina na viscosidade das suspensões. A adição de ácido clorídrico (HCl) na suspensão resultou em uma menor viscosidade do que quando utilizou-se ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) para reduzir o pH para 5.

Tabela 4.4 - Efeito do tipo de ácido em pH 5 na viscosidade das suspensões preparadas com concentração de 60 % (m/m) de alumina ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$).

| pH da suspensão | Viscosidade (cP) |
|-----------------|-----------------------------|
| HCl | 5,1 \pm 0,1 ^b |
| $C_6H_8O_7$ | 21,9 \pm 0,1 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

O ácido cítrico é considerado um dispersante de cadeia curta, capaz de deslocar o ponto isoelétrico do material para valores de pHs mais baixos, de acordo com a concentração em que for utilizado. Neste caso, este deslocamento do ponto isoelétrico pode ter provocado o leve aumento na viscosidade da suspensão, levando a uma melhor processabilidade da suspensão para a preparação de membranas utilizando a técnica de *centrifugal casting*, conforme reportado por outros autores que avaliaram efeito da adição de ácido cítrico como agente dispersante em soluções aquosas de alumina (HIDBER; GRAULE; GAUCKLER, 1996; OLIVEIRA et al., 2000).

4.3. Caracterização das membranas

4.3.1. Efeito da temperatura de sinterização

Retração linear, retração diametral e espessura

A retração linear é uma consequência direta dos processos de secagem e de sinterização que são caracterizados pelo agrupamento das partículas e densificação do corpo cerâmico. À medida que a água é eliminada e a temperatura de sinterização aumenta, a porosidade diminui, aumentando assim a densidade do material e, como consequência, diminui suas dimensões (MELCHIADES, FÁBIO G. QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados do efeito da temperatura de sinterização das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm e pH 8,0 na retração linear, na retração diametral e na espessura.

Tabela 4.5 - Efeito da temperatura de sinterização na retração linear, na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas com concentrações de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0).

| Temperatura de sinterização (°C) | Retração linear (%) | | Retração diametral (%) | | Espessura (mm) | |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ |
| 1100 | 8,2 ± 0,3 ^c | 8,9 ± 0,2 ^c | 12 ± 1 ^d | 13 ± 1 ^c | 2,3 ± 0,1 ^a | 3,4 ± 0,2 ^a |
| 1200 | 11,6 ± 0,3 ^d | | 16 ± 2 ^{c,d} | | 2,3 ± 0,1 ^a | |
| 1300 | 15,6 ± 0,4 ^c | | 17 ± 1 ^c | | 2,1 ± 0,1 ^{a,b} | |
| 1400 | 20,8 ± 0,2 ^b | 21,0 ± 0,1 ^b | 25 ± 1 ^b | 20 ± 2 ^b | 2,1 ± 0,1 ^{a,b} | 2,9 ± 0,1 ^{a,b} |
| 1500 | 27 ± 1 ^a | 25,7 ± 0,2 ^a | 28,1 ± 0,2 ^{a,b} | 31 ± 1 ^a | 1,9 ± 0,1 ^c | 2,6 ± 0,2 ^b |
| 1600 | 29 ± 1 ^a | | 31 ± 1 ^a | | 2,0 ± 0,1 ^{b,c} | |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

É possível verificar que dentro de uma mesma concentração de alumina a retração linear aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. Para a concentração de 40 % (m/m) de alumina as maiores retrações foram observadas para as temperaturas de 1500 °C e 1600 °C, enquanto que para a concentração de 50 % (m/m) de alumina a maior retração linear foi observada para a membrana sinterizada na temperatura de 1500 °C. Enquanto as menores retrações lineares foram observadas, em ambas as concentrações de alumina, para a temperatura de sinterização de 1100 °C.

Bissett, Zah e Krieg (2008) prepararam membranas cerâmicas utilizando diferentes aluminas através da técnica de *centrifugal casting*. Ao sinterizarem as membranas utilizando diferentes temperaturas também verificaram um aumento da retração linear com o aumento da temperatura e que o tamanho inicial das partículas influencia na retração linear do corpo cerâmico.

De acordo com os dados é possível verificar que, assim como ocorreu para a retração linear, o aumento da temperatura provocou um aumento na retração diametral das membranas tubulares. Os maiores valores de retração foram obtidos nas temperaturas de 1500 °C e 1600 °C para as duas concentrações avaliadas. Com relação às espessuras das membranas preparadas, foi possível verificar que o aumento da temperatura de sinterização provocou uma redução das espessuras das membranas para ambas as concentrações de alumina.

Borlini et al. (2006) prepararam corpos de provas cilíndricos pela da técnica de prensagem uniaxial utilizando uma massa cerâmica proveniente da preparação de telhas. Os autores também verificaram a retração diametral das amostras cilíndricas com o aumento da temperatura de sinterização, apesar da técnica de prensagem ser distinta da utilizada neste trabalho. A maior retração obtida pelos autores foi na temperatura de 1200 °C com um valor de aproximadamente 11 % de retração.

Rugosidade

A rugosidade foi avaliada na superfície externa e na superfície interna das membranas cerâmicas preparadas, algumas das imagens obtidas utilizando o perfilômetro ótico são apresentadas no Anexo 1.

Como pode ser observado na Tabela 4.6 são apresentados os resultados do efeito da temperatura de sinterização nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm no pH 8,0.

Tabela 4.6 - Efeito da temperatura de sinterização nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0).

| Temperatura de sinterização (°C) | Rugosidade interna (µm) | | Rugosidade externa (µm) | |
|----------------------------------|---|---|---|--|
| | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50% (m/m) Al ₂ O ₃ |
| 1100 | 2 ± 1 ^a | 3 ± 1 ^a | 10 ± 1 ^c | 20 ± 5 ^a |
| 1200 | 2,4 ± 0,4 ^a | | 15 ± 1 ^{a,b} | |
| 1300 | 3,7 ± 0,4 ^a | | 16 ± 1 ^a | |
| 1400 | 2,3 ± 0,3 ^a | 3 ± 1 ^a | 11,5 ± 0,2 ^{b,c} | 8 ± 1 ^a |
| 1500 | 3,0 ± 0,2 ^a | 2,7 ± 0,3 ^a | 12 ± 1 ^{b,c} | 10 ± 1 ^a |
| 1600 | 2,5 ± 0,4 ^a | | 10 ± 1 ^c | |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Para ambas as concentrações e para todas as temperaturas de sinterização é possível verificar que a rugosidade foi menor na superfície interna e maior na superfície externa. Os valores obtidos estão diretamente relacionados ao processo de *centrifugal casting*, que tem como característica classificar as partículas durante o processamento e produzir peças com baixa rugosidade na superfície interna (STEENKAMP et al., 2001). A superfície externa apresentou uma rugosidade mais elevada, provocado provavelmente pelo contato direto do tubo preparado com a superfície interna do molde com vaselina pelo assentamento diferencial

provocado pela técnica de preparação. Apesar dos valores de rugosidade externa apresentarem diferença estatística com a variação da temperatura, não se observa relação entre eles, sendo provável que estes valores tenham sido influenciados pelo procedimento experimental ao utilizar os moldes aleatoriamente e realizar o revestimento com vaselina no molde.

Porosidade aparente

A porosidade aparente das membranas cerâmicas foi determinada utilizando o método de Arquimedes. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.7 é possível verificar que a porosidade aparente das membranas cerâmicas diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 4.7 - Efeito da temperatura de sinterização na porosidade aparente das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0).

| Temperatura de sinterização (°C) | Porosidade aparente (%) | |
|-------------------------------------|---|---|
| | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ |
| 1100 | 37 ± 1 ^a | 34,3 ± 0,2 ^a |
| 1200 | 30,0 ± 0,1 ^b | |
| 1300 | 22,1 ± 0,4 ^c | |
| 1400 | 14,3 ± 0,4 ^d | 18 ± 1 ^b |
| 1500 | 2,1 ± 0,1 ^e | 2,9 ± 0,1 ^c |
| 1600 | 1,7 ± 0,1 ^e | |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

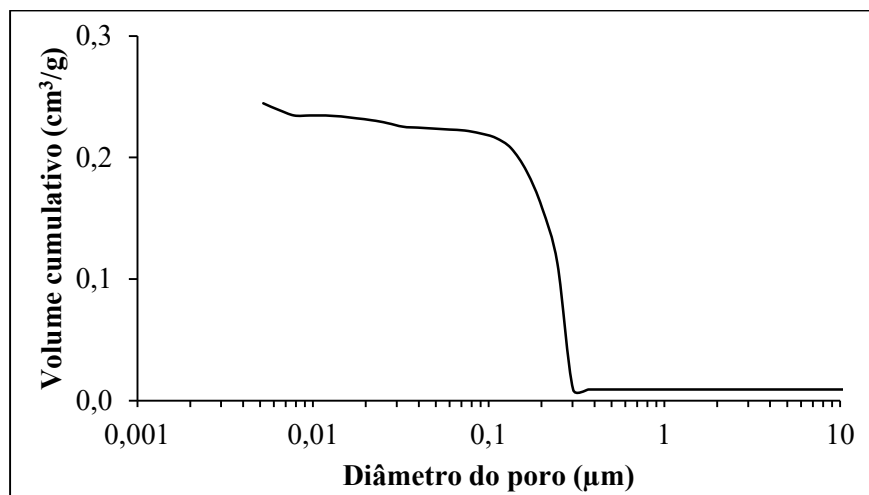
Comparando as membranas preparadas com composição de 40 % (m/m) de alumina, o aumento da temperatura de sinterização de 1100 °C para 1600 °C ocasionou uma diminuição na porosidade aberta de 37 % para 1,7 %. Este resultado foi observado para ambas as concentrações de alumina utilizadas na preparação das membranas e corroboram com resultados encontrados na literatura (KIM et al., 2002; QUEIROGA et al., 2017; STEENKAMP et al., 2001).

Porosimetria por intrusão de mercúrio

A avaliação da porosidade das membranas cerâmicas utilizando a técnica de intrusão de mercúrio foi realizada apenas para a concentração de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0,

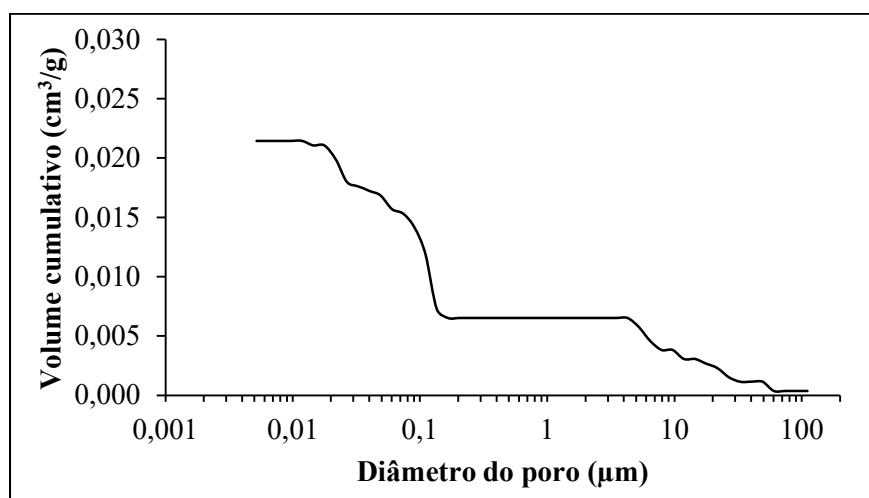
sinterizadas nas temperaturas de 1100 °C e 1500 °C, os resultados estão apresentados na Figura 4.9 e na Figura 4.10.

Figura 4.9 - Resultado da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio da membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) alumina, pH 8,0 e sinterizada na temperatura de 1100 °C: volume cumulativo de mercúrio em função do diâmetro dos poros.



O diâmetro de poros médio encontrado para a membrana sinterizada na temperatura de 1100 °C foi de 0,22 μm , apresentando uma porosidade total de 54,9 %, conforme apresentado na Figura 4.9.

Figura 4.10 - Resultado da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio da membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) alumina, pH 8,0 e sinterizada na temperatura de 1500 °C, volume de mercúrio cumulativo em função do diâmetro dos poros.



Para a membrana sinterizada na temperatura de 1500 °C, o diâmetro de poros médio encontrado foi de 0,10 µm, apresentando uma porosidade total de 7,3 %, de acordo com a Figura 4.10.

Os resultados encontrados na análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, apresentam a mesma tendência dos resultados encontrados para a porosidade aparente pelo método de Arquimedes, uma vez que foi possível verificar que o aumento de temperatura de sinterização resultou em uma redução na porosidade dos tubos. Além disso, apesar do método de Arquimedes ser uma técnica de análise de porosidade aparente menos precisa e mais rústica que a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, a mesma tendência foi observada para as demais membranas.

Steenkamp et al. (2002) prepararam membranas à base de alumina AKP-15 através da técnica de *centrifugal casting* utilizando diferentes temperaturas de sinterização 1050 °C, 1100 °C e 1200 °C e ao caracterizarem a porosidade das membranas, através de porosimetria por intrusão de mercúrio, obtiveram como resultados 41 %, 41 % e 36 %, respectivamente. De acordo com os autores, o aumento da temperatura de sinterização provocou um processo de difusão na região do contorno de grão resultando na diminuição do volume de poros e, conseqüentemente, a redução da porosidade das membranas.

Morfologia

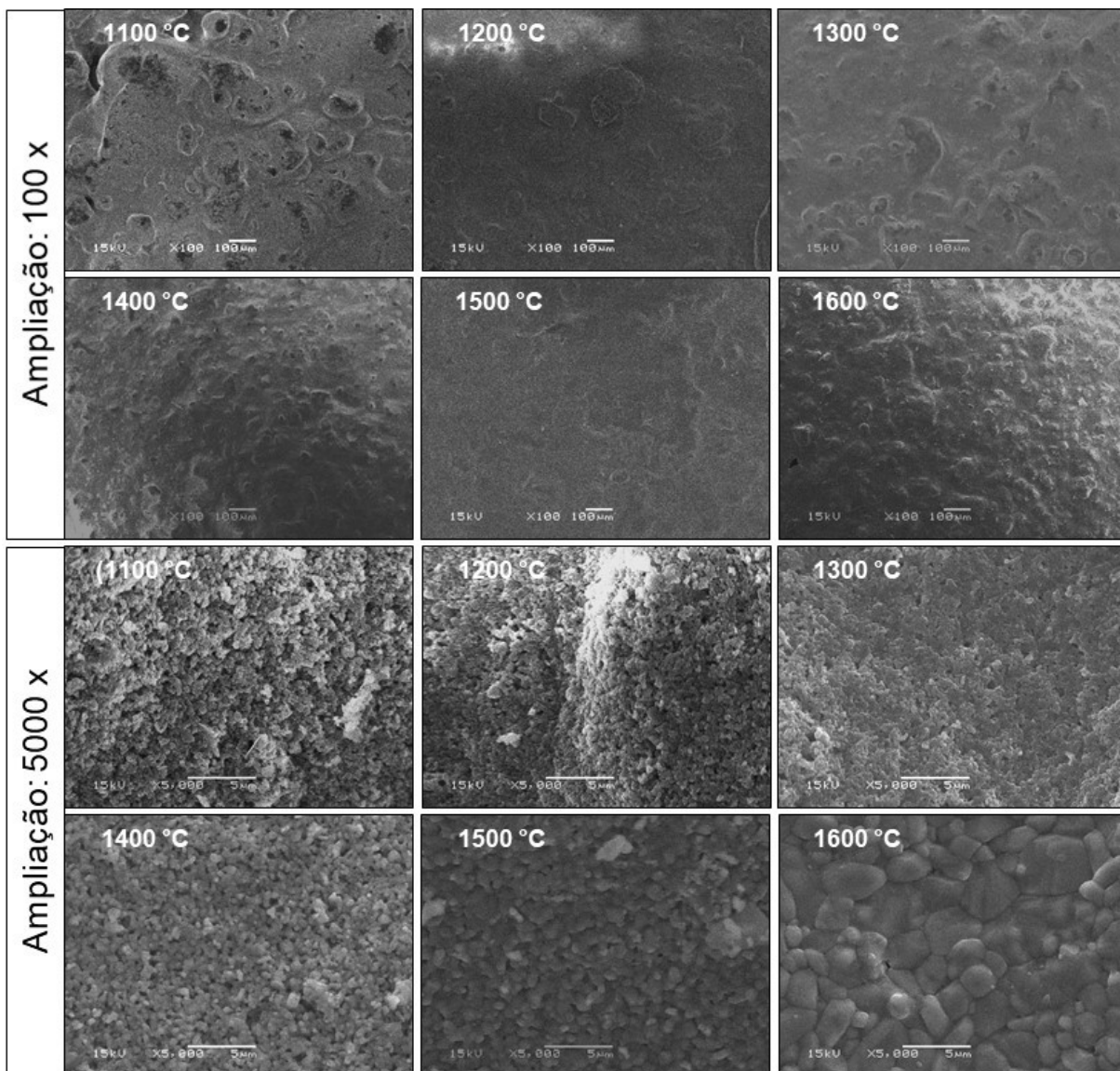
As membranas cerâmicas preparadas com diferentes concentrações, em diferentes pHs e sinterizadas em diferentes temperaturas tiveram a superfície externa, a superfície interna e a seção transversal caracterizadas por MEV, imagens das membranas preparadas são apresentadas no Anexo 2.

A morfologia das membranas preparadas a partir da concentração de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, com velocidade de rotação de 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas estão apresentadas nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13. Na Figura 4.11 são apresentadas as micrografias da superfície externa das membranas cerâmicas tubulares.

Analisando as imagens apresentadas na Figura 4.11 com magnificação de 100 x é possível verificar que a superfície externa não é lisa e uniforme. As irregularidades presentes na superfície das membranas, provavelmente, são geradas pelo contato direto entre o tubo sendo

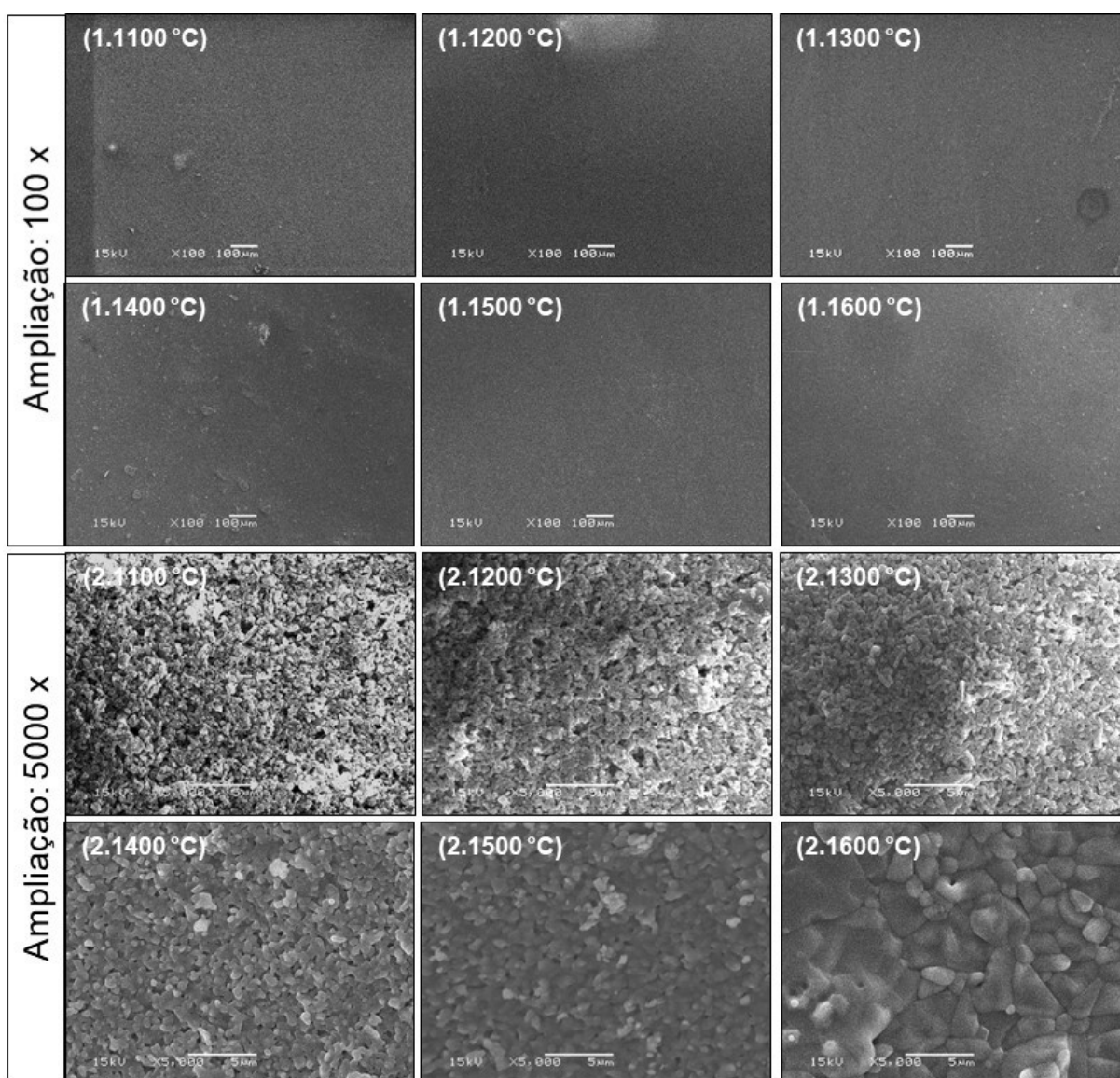
formado e o molde de aço inoxidável. Além disso, como a centrifugação é uma operação que classifica por tamanhos, é possível que os aglomerados maiores presentes na suspensão de alumina tenham passado para a superfície externa com mais facilidade do que as partículas menores. Ao ampliar a imagem em 5000 x na mesma região percebe-se que há diferença nos tamanhos dos grânulos formados com o aumento da temperatura de sinterização. Ainda, nota-se que os grãos das membranas sinterizadas a temperaturas mais elevadas são maiores e mais interconectados. Os resultados observados nas imagens corroboram com os resultados obtidos na análise de rugosidade externa das membranas.

Figura 4.11 - Micrografias da superfície externa das membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x.



As morfologias da superfície interna das membranas cerâmicas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e sinterizadas em diferentes temperaturas estão apresentadas na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Micrografias da superfície interna das membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x.



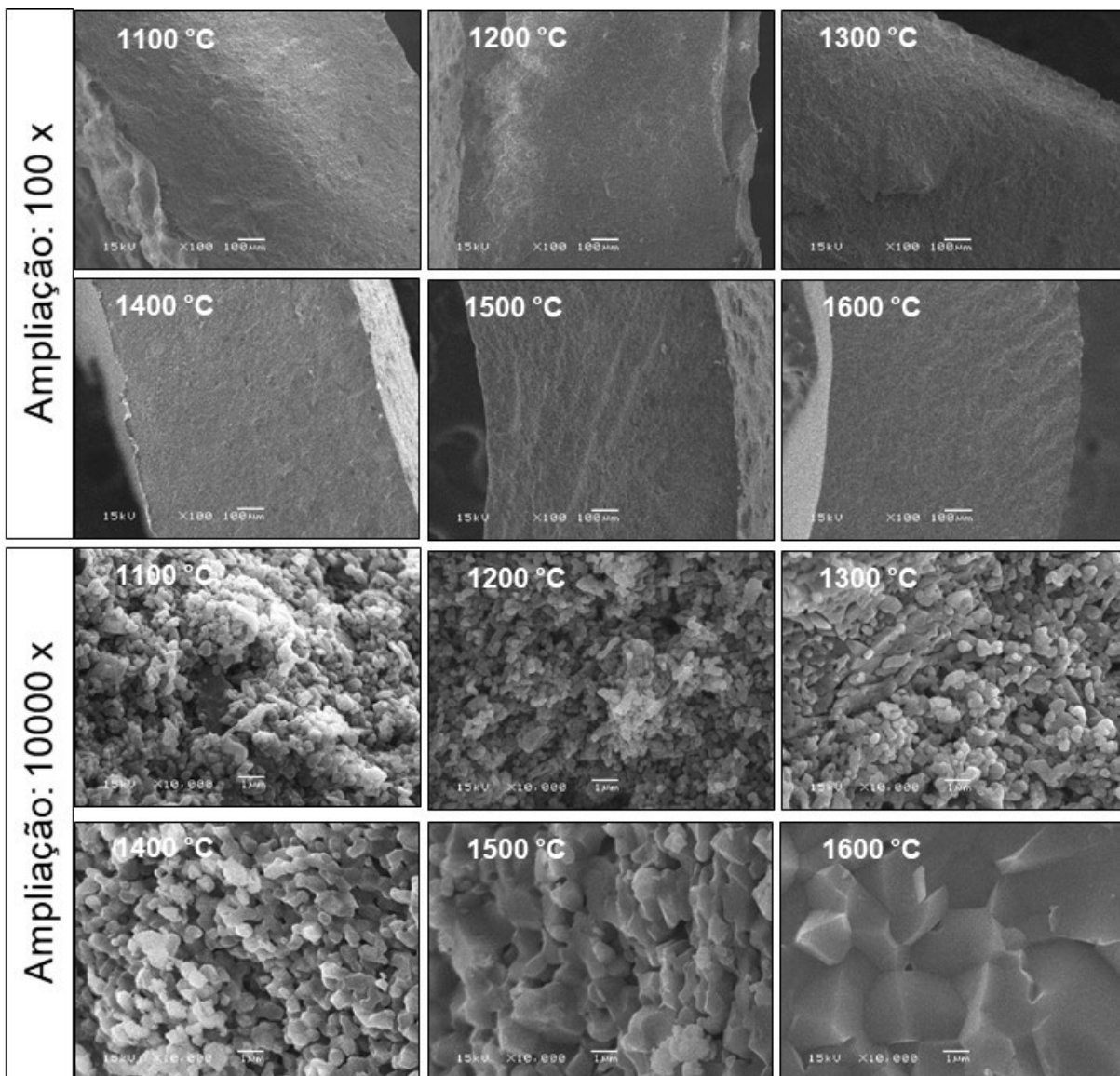
Ao observar as micrografias das membranas com uma ampliação de 100 x é possível verificar que a região é lisa, uniforme e homogênea, diferente da região externa das membranas apresentadas anteriormente (Figura 4.11), corroborando com os resultados obtidos na análise de rugosidade de superfície interna. Isso indica que partículas menores ficaram no lado interno do tubo ou que as partículas ficaram melhor organizadas na estrutura. Além disso, ao comparar a ampliação de 5000 x da face interna com a ampliação da face externa (Figura 4.11), nota-se

que a estrutura é bastante similar no que diz respeito à distribuição de tamanhos de grãos para uma mesma temperatura de sinterização.

Steenkamp et al. (2001) e Bissett, Zah, Krieg (2008) utilizaram alumina e a técnica de *centrifugal casting* para preparar membranas e obtiveram tubos cerâmicos com superfície interna regular e lisa, como as encontradas neste estudo.

Na Figura 4.13 pode ser observada a morfologia da seção transversal das membranas cerâmicas.

Figura 4.13 - Micrografias da seção transversal das membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 10000 x.



As imagens de micrografia da seção transversal evidenciam que, para todas as temperaturas de sinterização testadas, as membranas apresentaram uma morfologia simétrica e homogênea ao longo da espessura. As imagens também demonstram uma boa dispersibilidade das partículas na massa inicial e uma densificação na estrutura gerada pelo processo de *centrifugal casting* (HARABI; BOUZERARA; CONDOM, 2009).

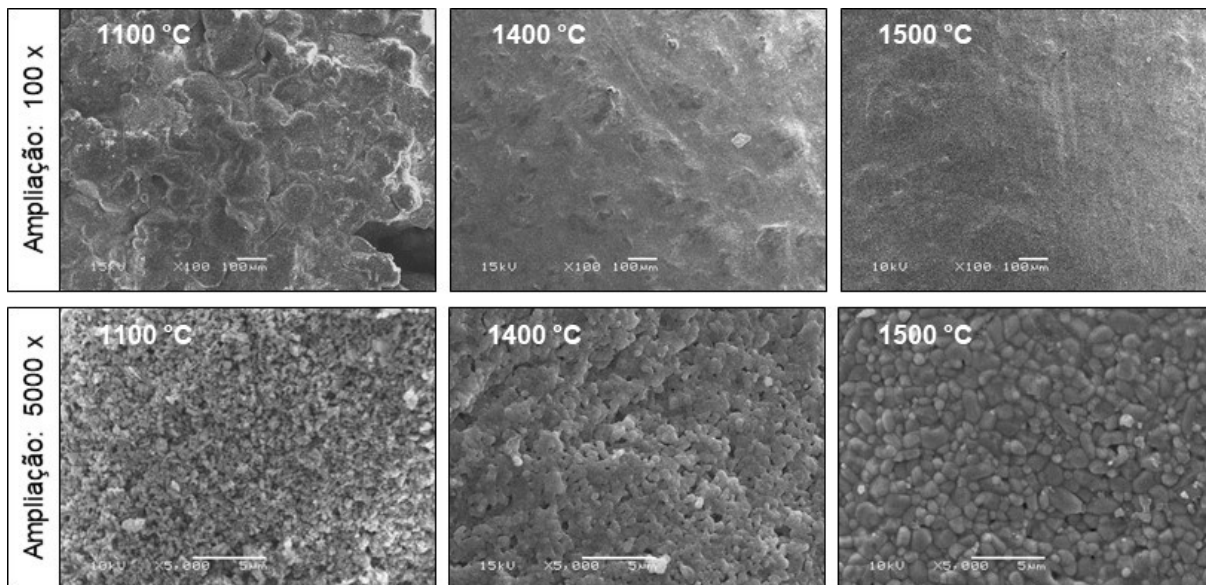
É possível verificar que o aumento da temperatura de sinterização resultou em um aumento na densificação da estrutura da membrana formada, conforme reportado na literatura (DEJONGHE; RAHAMAN, 2007; KIM et al., 2002). Ou seja, comparando as imagens da membrana sinterizada na temperatura de 1100 °C com a membrana sinterizada na temperatura de 1600 °C é possível notar que ocorreu o processo de crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização, reduzindo, visualmente, a porosidade e aumentando a densificação da estrutura da membrana, como também observado pelos valores de retração.

Bissett, Zah, Krieg (2008) prepararam membranas cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting* com diferentes temperaturas de sinterização. Os autores verificaram um ligeiro aumento no tamanho das partículas entre 1000 °C e 1100 °C, e um crescimento rápido acompanhado de densificação em temperaturas acima de 1100 °C. O ligeiro aumento no tamanho do grão entre 1000 °C e 1100 °C ocorreu devido à densificação limitada e ao crescimento do pescoço entre as partículas individuais, pois nessas temperaturas mais baixas, a difusão superficial é dominante, resultando em um leve decréscimo na porosidade. Em temperaturas mais altas, o papel da difusão do limite de grão aumenta, levando ao rápido crescimento de grãos e à densificação do corpo cerâmico, explicando a rápida redução da porosidade e a diminuição da quantidade de poros à medida que a temperatura de sinterização aumentou.

A morfologia das membranas preparadas a partir da concentração de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, com velocidade de rotação de 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas estão apresentadas nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

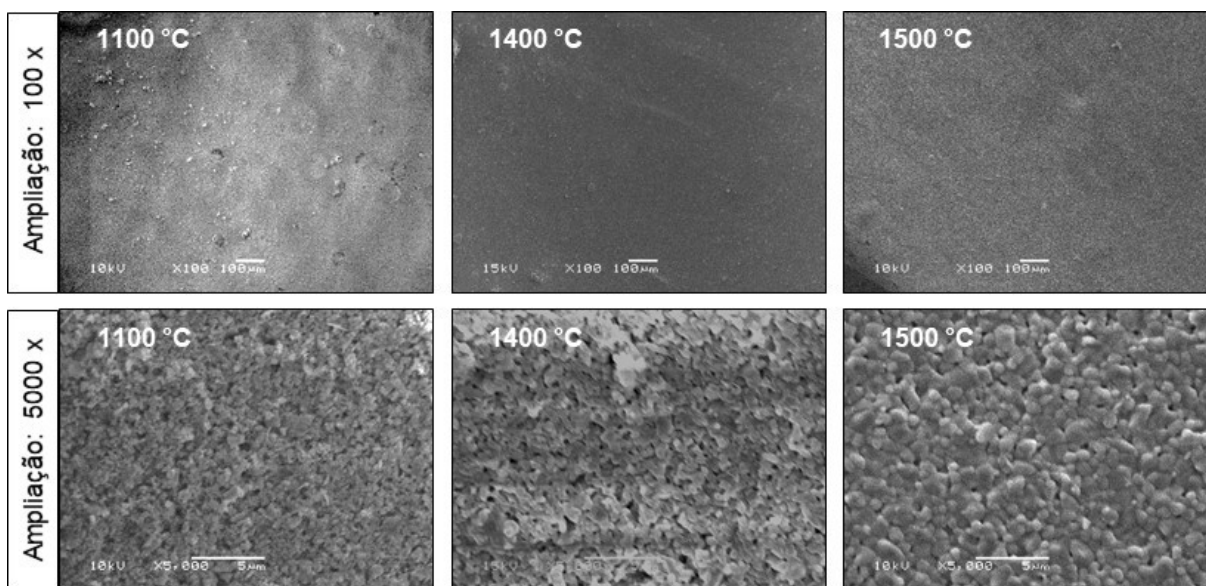
Na Figura 4.14 são apresentadas as micrografias da superfície externa das membranas cerâmicas. É possível perceber a mesma aparência observada nas membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) de alumina, uma superfície externa, visualmente, rugosa. Porém, quando ocorre uma ampliação de 5000 x na região à estrutura se mostra uniforme.

Figura 4.14 - Micrografias da superfície externa das membranas com composição de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x.



A morfologia da superfície interna das membranas cerâmicas é apresentada na Figura 4.15. Novamente o comportamento encontrado para as membranas com concentração de 40 % (m/m) de alumina se repetiu para as membranas preparadas com concentração de 50 % (m/m), uma vez que a superfície interna do tubo se mostrou mais lisa e homogênea.

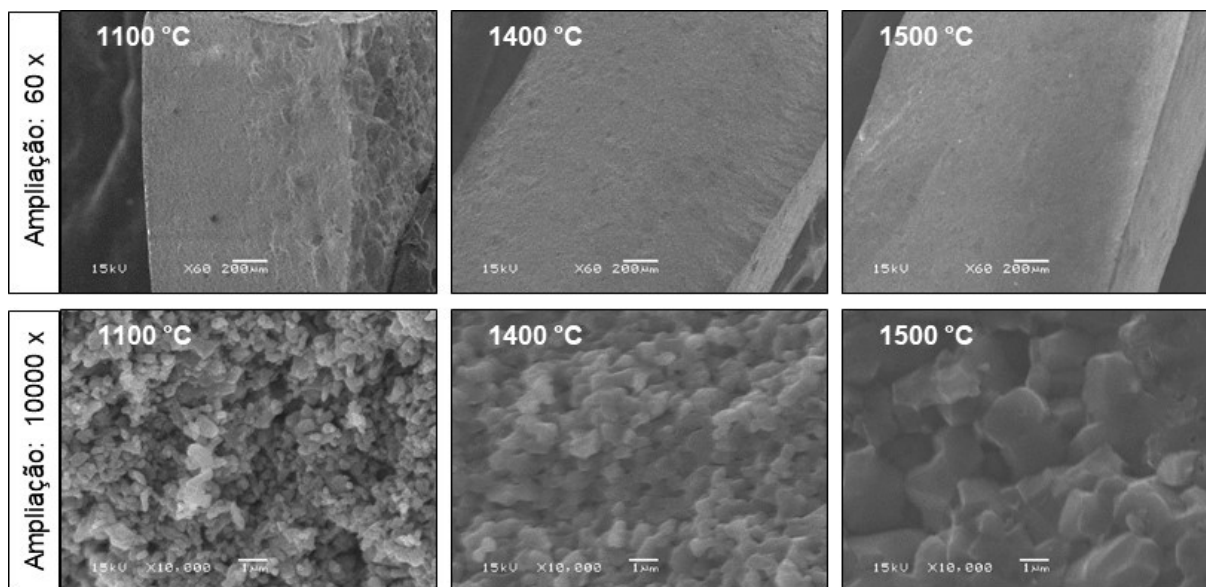
Figura 4.15 - Micrografias da superfície interna das membranas com composição de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 5000 x.



A morfologia da seção transversal das membranas cerâmicas pode ser visualizada na Figura 4.16. O aumento da concentração de alumina não alterou a formação da estrutura

simétrica das membranas cerâmicas. Além disso, o mesmo comportamento de densificação da estrutura pôde ser observado com o aumento da temperatura de sinterização.

Figura 4.16 - Micrografias da seção transversal das membranas com composição de 50 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas em diferentes temperaturas com ampliação de 100 x e 10000 x.



Resistência mecânica

O efeito da temperatura de sinterização na tensão de ruptura para as membranas preparadas com concentrações de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm é apresentado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Efeito da temperatura de sinterização na tensão de ruptura para as membranas preparadas com concentrações de 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0).

| Temperatura de sinterização (°C) | Tensão de ruptura (MPa) | |
|----------------------------------|--|--|
| | 40% (m/m) Al ₂ O ₃ | 50% (m/m) Al ₂ O ₃ |
| 1100 | 3,0 ± 0,4 ^c | 6 ± 1 ^c |
| 1200 | 8,5 ± 0,4 ^c | |
| 1300 | 21 ± 1 ^c | |
| 1400 | 47 ± 5 ^{b,c} | 33 ± 2 ^b |
| 1500 | 80 ± 4 ^b | 103 ± 8 ^a |
| 1600 | 364 ± 30 ^a | |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

A resistência mecânica, representada neste trabalho pela tensão de ruptura, aumentou com o aumento da temperatura de sinterização para ambas as concentrações de alumina, conforme reportado na literatura (BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008). Este comportamento está diretamente relacionado ao processo de densificação sofrido pela estrutura da membrana com o aumento da temperatura de sinterização, e corroboram com os resultados encontrados para a porosidade aparente, uma vez que as membranas mais porosas apresentaram uma tensão de ruptura menor do que as membranas menos porosas (CHEN et al., 2005c).

Desempenho hidráulico

O desempenho hidráulico das membranas cerâmicas foi avaliado pela da determinação da permeância hidráulica e de testes de retenção para uma solução de dextrana com MMC de 500 kDa. As membranas, previamente submetidas a uma pressão constante de 3 bar durante pelo menos 30 minutos, não apresentaram nenhum efeito de adensamento da estrutura.

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados obtidos para as membranas com composição de 40 % (m/m) de alumina (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C) e 50 % (m/m) alumina (1100 °C e 1400 °C); para as demais temperaturas de sinterização não foram realizados os testes de desempenho hidráulico, pois as membranas se mostraram praticamente impermeáveis, i.e., não apresentavam fluxo de permeado para as condições testadas.

Tabela 4.9 - Efeito da temperatura de sinterização na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) e 50 % de alumina com velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0).

| Temperatura de sinterização (°C) | Permeância hidráulica (L/m ² h bar) | | Retenção de dextrana 500 kDa (%) | |
|----------------------------------|--|---|---|---|
| | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ |
| 1100 | 106,2 ± 0,1 ^a | 81 ± 3 ^a | 6 ± 1 ^b | 70 ± 3 ^a |
| 1200 | 79 ± 6 ^b | | 12 ± 1 ^b | |
| 1300 | 59 ± 4 ^c | | 10,0 ± 0,4 ^b | |
| 1400 | 25 ± 2 ^d | 21,1 ± 0,1 ^b | 29 ± 4 ^a | 64 ± 4 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa (p < 0,05) no parâmetro avaliado.

Como esperado, o fluxo de água aumentou com o aumento de pressão transmembrana para todas as membranas preparadas, conforme Anexo 3. Avaliando as membranas produzidas com uma mesma concentração, nota-se que o aumento na temperatura de sinterização reduziu a permeância hidráulica, indicando um aumento da resistência à passagem de água destilada. Esse aumento da resistência pode estar relacionado a diversos fatores, tais como, redução da porosidade e aumento na densificação das membranas. Desta maneira, ocorreu uma redução na

permeância hidráulica das membranas com o aumento da temperatura de sinterização, conforme apresentado na Tabela 4.9 independente da concentração de alumina.

Avaliando os resultados obtidos para retenção a Dextrana 500 kDa, foi possível verificar que o aumento da temperatura de sinterização provocou um aumento na retenção apenas para a concentração de 40 % (m/m) de alumina. No entanto, os valores de retenção encontrados foram inferiores a 90 %, valor utilizado como referência na literatura para classificar a Massa Molar de Corte (MMC) de membranas e, conseqüentemente, a sua faixa de retenção em processos de separação. Neste caso, devido aos baixos valores de retenção encontrados para a dextrana e ao tamanho de poros encontrados na análise de porosimetria de mercúrio (0,22 μm para a membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) de alumina, pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizada em 1100 °C), podem-se classificar as membranas preparadas nestas condições como de microfiltração.

Steenkamp et al. (2001) utilizaram a alumina AKP15 (0,62 μm) para preparar tubos cerâmicos pela técnica de *centrifugal casting*. A permeância hidráulica obtida pelos autores foi de 44 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, 38 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ e 28 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ ao utilizarem as temperaturas de sinterização de 1050 °C, 1150 °C e 1200 °C, respectivamente. Os valores são menores dos que os encontrados neste estudo. E esta diferença pode ser atribuída as distintas metodologias de preparação das suspensões, tais como concentração de sólidos, adição de aditivos e alteração de pH, parâmetros estes que influenciam na estrutura final dos corpos cerâmicos.

Desempenho na permeação de gases

Os testes de permeação de gases foram realizados para as membranas preparadas com concentrações de 40 % (m/m) de alumina e de 50 % (m/m) de alumina sinterizadas na temperatura de 1500 °C. As membranas sinterizadas em temperaturas mais baixas não se mostraram apropriadas para a permeação de gases por apresentarem tamanhos de poros maiores do que o tamanho dos gases testados, resultando em um processo que não apresenta seletividade.

Para a membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 4000 rpm e sinterizada em 1600 °C não houve permeação de gases durante o tempo de experimento (30 min) na pressão de 5 bar para todos os gases testados, demonstrando

que nesta temperatura de sinterização, a membrana apresenta estrutura muito densificada e impede a permeação de gases. Este resultado corrobora com as análises realizadas para esta membrana, já que ela apresentou uma das maiores retrações (linear e diametral), uma das menores porosidade aparente e a maior resistência mecânica.

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados da permeação dos gases He, N₂, O₂, CO₂ e CH₄ para as membranas com composição 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina sinterizadas na temperatura de 1500 °C.

Tabela 4.10 - Resultados da permeação dos gases He, N₂, O₂, CO₂ e CH₄ para as membranas com composição 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina, pH 8,0, sinterizadas na temperatura de 1500 °C (T= 25 °C).

| Gás puro | Permeância (GPU) | |
|-----------------|---|---|
| | 40 % (m/m) Al ₂ O ₃ | 50 % (m/m) Al ₂ O ₃ |
| He | 130 ± 8 ^{a,B} | 345 ± 16 ^{a,A} |
| N ₂ | 73 ± 8 ^{a,b,B} | 158 ± 3 ^{c,A} |
| O ₂ | 63 ± 9 ^{b,B} | 142 ± 5 ^{c,A} |
| CO ₂ | 61 ± 11 ^{b,B} | 124 ± 2 ^{c,A} |
| CH ₄ | 105 ± 15 ^{a,b,B} | 223 ± 13 ^{b,A} |

*Letras minúsculas diferentes nas colunas e letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) dentro de um mesmo parâmetro.

Os resultados apresentam relação direta com a porosidade aparente das membranas preparadas, conforme apresentado na Tabela 4.11, uma vez que a porosidade da membrana preparada com 50 % (m/m) de alumina apresentou uma porosidade maior que a preparada com menor concentração. Os fluxos dos gases testados aumentaram com o aumento da pressão de alimentação do sistema, o que está de acordo com a teoria e com outros trabalhos encontrados na literatura (PATTERSON et al., 2006).

Tabela 4.11 - Comparativo dos resultados de retração linear, retração diametral e porosidade aparente obtidos para as membranas com composição 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina, pH 8,0, velocidade de rotação 4000 rpm e sinterizadas na temperatura de 1500 °C.

| Concentração de Al ₂ O ₃ % (m/m) | Retração linear (%) | Retração diametral (%) | Porosidade aparente (%) |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 40 | 27 ± 1 ^a | 28,1 ± 0,2 ^a | 2,1 ± 0,1 ^b |
| 50 | 25,7 ± 0,2 ^a | 31 ± 1 ^a | 2,9 ± 0,1 ^a |

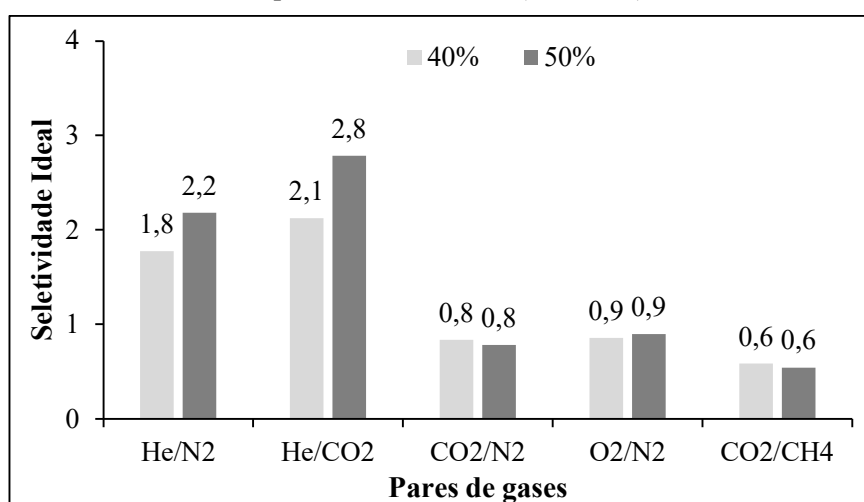
*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Chen et al. (2005b) obtiveram resultados similares aos obtidos neste trabalho, preparando membranas cerâmicas à base de alumina e utilizando a técnica de *centrifugal*

casting. Os autores utilizaram agentes formadores de poros com diferentes tamanhos de partículas (3 μm e 10 μm), a velocidade de rotação utilizada foi de 3000 rpm e o processo de sinterização foi realizado na temperatura de 1600 $^{\circ}\text{C}$. Eles verificaram que a permeância ao ar aumentava gradualmente com o aumento da porosidade aberta das membranas, além disso, eles também verificaram que a permeância dependia do grau de porosidade das membranas, tamanho e forma dos poros e tortuosidade da rede de poros.

Na Figura 4.17 são apresentados os resultados de seletividade ideal para os gases testados. A seletividade ideal foi comparada com a seletividade de Knudsen. A seletividade de Knudsen é calculada a partir da raiz quadrada do inverso da massa molar de dois gases ($\text{He}/\text{N}_2= 2,6$, $\text{He}/\text{CO}_2= 3,3$, $\text{CO}_2/\text{N}_2= 0,8$, $\text{O}_2/\text{N}_2= 0,9$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0,6$) (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Figura 4.17 - Resultados da seletividade aos pares de gases He/N_2 , He/CO_2 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 , CO_2/CH_4 para as membranas com concentração de 40 % (m/m) e de 50 % (m/m) de alumina sinterizadas na temperatura de 1500 $^{\circ}\text{C}$ ($T= 25$ $^{\circ}\text{C}$).



Analisando o resultado da seletividade ideal para os pares de gases CO_2/N_2 , O_2/N_2 e CO_2/CH_4 os valores obtidos para ambas as concentrações de alumina podem ser comparados com a seletividade ideal de Knudsen. Já para os pares de gases He/N_2 e He/CO_2 as seletividades obtidas foram menores que as de Knudsen. Estes resultados indicam mecanismos de transporte paralelos como a difusão superficial e a difusão de Knudsen. Os mecanismos podem ocorrer simultaneamente devido a diversas razões, tais como: a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros da membrana que geralmente não são uniformes, ou ainda quando os poros da

membrana são grandes e a membrana mostra uma forte afinidade pelas moléculas do gás transportado (LI, 2007).

4.3.2. Efeito da concentração e da velocidade de rotação

Retração linear, retração diametral e espessura

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados do efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na retração linear, na retração diametral e na espessura das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C.

Tabela 4.12 - Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na retração linear das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0).

| Concentração de Al ₂ O ₃ % (m/m) | Retração linear (%) | | Retração diametral (%) | | Espessura (mm) | |
|--|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 4000 rpm | 8000 rpm | 4000 rpm | 8000 rpm | 4000 rpm | 8000 rpm |
| 40 | 8,2 ± 0,3 ^{a,A} | 8 ± 1 ^{a,A} | 12 ± 1 ^{a,A} | 12 ± 1 ^{a,A} | 2,3 ± 0,0 ^{c,A} | 2,3 ± 0,1 ^{c,A} |
| 50 | 8,9 ± 0,2 ^{a,A} | 7,8 ± 0,2 ^{a,B} | 13 ± 1 ^{a,A} | 9 ± 1 ^{b,B} | 3,4 ± 0,2 ^{b,A} | 3,1 ± 0,1 ^{b,A} |
| 60 | 8,4 ± 0,2 ^{a,A} | 6,2 ± 0,2 ^{a,B} | 12,1 ± 0,4 ^{a,A} | 8,2 ± 0,4 ^{b,B} | 4,9 ± 0,0 ^{a,A} | 4,6 ± 0,0 ^{a,B} |

*Letras minúsculas diferentes nas colunas e letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) dentro de um mesmo parâmetro.

Analisando os dados é possível verificar que o aumento da concentração de alumina não provocou alterações significativas na retração linear das membranas dentro de uma mesma velocidade de rotação. Porém, ao avaliar cada concentração separadamente nas diferentes velocidades é possível verificar que as membranas preparadas com 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina o aumento da velocidade de rotação do equipamento provocou uma redução na retração linear das membranas. Isto pode ter ocorrido devido à maior compactação das partículas durante o processo de centrifugação na preparação das membranas, uma vez que a viscosidade destas duas suspensões era maior do que para a suspensão preparada com concentração de 40 % (m/m) de alumina.

De acordo com os dados obtidos para a retração diametral é possível verificar que o aumento da concentração de alumina para a velocidade de 4000 rpm não provocou alterações significativas nos valores obtidos. No entanto, para a velocidade de 8000 rpm ocorreu uma redução da retração diametral com o aumento da concentração de alumina. Este comportamento

pode ser atribuído aos efeitos combinados da viscosidade das suspensões e da velocidade de rotação.

Avaliando os valores de espessura das membranas, o aumento da concentração provocou um aumento na espessura das membranas para ambas as velocidades de rotação, conforme esperado. Ao comparar a membrana preparada com concentração de 40 % (m/m) com a de 50 % (m/m) sinterizada na temperatura de 1100 °C é possível verificar uma diferença de mais de 1 mm. Com relação as membranas preparadas com a mesma concentração, mas em velocidades diferentes, apenas as preparadas com concentração de 60 % (m/m) de alumina apresentaram diferença estatística. A membrana preparada na velocidade de 8000 rpm apresentou uma espessura menor do que a membrana preparada com velocidade de 4000 rpm; novamente, esta diferença pode ser atribuída aos efeitos combinados da viscosidade da suspensão com a velocidade de rotação do equipamento.

Rugosidade

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados do efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação nas rugosidades interna e externa das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C.

Tabela 4.13 – Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na rugosidade interna e externa das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0).

| Concentração de Al ₂ O ₃ % (m/m) | Rugosidade interna (µm) | | Rugosidade externa (µm) | |
|--|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | 4000 rpm | 8000 rpm | 4000 rpm | 8000 rpm |
| 40 | 2 ± 1 ^{b,A} | 1,6 ± 0,1 ^{b,A} | 10 ± 1 ^{a,A} | 9,4 ± 0,1 ^{a,b,A} |
| 50 | 3 ± 1 ^{b,A} | 2,0 ± 0,2 ^{b,A} | 20 ± 5 ^{a,A} | 8 ± 1 ^{b,A} |
| 60 | 26 ± 1 ^{a,A} | 7,5 ± 0,3 ^{a,B} | 10 ± 2 ^{a,A} | 12 ± 1 ^{a,A} |

*Letras minúsculas diferentes nas colunas e letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) dentro de um mesmo parâmetro.

Não há variação estatística para rugosidade interna das membranas com o aumento da concentração de alumina de 40 % (m/m) para 50 % (m/m) e nem com o aumento da velocidade de rotação. Ao avaliar a concentração de 60 % (m/m) alumina é possível verificar que a rugosidade interna foi maior para ambas as velocidades de rotação utilizadas. Este resultado pode estar atrelado à elevada viscosidade da suspensão nesta concentração e a maior dificuldade

de assentamento das partículas durante o processamento das membranas, principalmente utilizando a menor velocidade de rotação.

A rugosidade externa apresentou valores próximos entre si, causados provavelmente pelo contato entre o tubo formado e o molde, característico do processo de preparação das membranas e pela distribuição das partículas que ocorre devido ao movimento centrífugo. Além disso, os valores da rugosidade externa foram superiores aos encontrados para as rugosidades internas, exceto para a concentração de 60 % (m/m) de alumina na qual a rugosidade interna apresentou valores elevados, provavelmente devido a maior viscosidade desta suspensão quando comparada as demais concentrações.

Porosidade aparente

Na Tabela 4.14 são apresentados os resultados do efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na porosidade aparente das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C.

Tabela 4.14 - Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na porosidade aparente das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0).

| Concentração de Al ₂ O ₃ % (m/m) | Porosidade aparente (%) | |
|---|---------------------------|---------------------------|
| | 4000 rpm | 8000 rpm |
| 40 | 37 ± 1 ^{a,A} | 35,2 ± 0,4 ^{a,A} |
| 50 | 34,3 ± 0,2 ^{a,A} | 34,8 ± 0,3 ^{a,A} |
| 60 | 36,1 ± 0,3 ^{a,A} | 35,0 ± 0,3 ^{a,A} |

*Letras minúsculas diferentes nas colunas e letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) dentro de um mesmo parâmetro.

O aumento da concentração de alumina e a variação na velocidade de rotação não resultaram em variações estatísticas na porosidade aparente das membranas preparadas. Esperava-se que o aumento da velocidade de rotação promovesse uma maior densificação do corpo cerâmico reduzindo assim a porosidade aparente. Apesar dos resultados obtidos não suportarem esta hipótese, eles são condizentes com os resultados de retração e espessura.

Morfologia

A morfologia das membranas preparadas a partir da concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0, com velocidade de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm e sinterizadas na temperatura de 1100 °C está apresentada nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20. Na Figura 4.18 são apresentadas as micrografias da superfície externa e na Figura 4.19 são apresentadas as micrografias da superfície interna das membranas cerâmicas tubulares.

Analisando as micrografias das membranas não é possível identificar diferenças entre a morfologia da superfície externa e da superfície interna com o aumento da concentração de alumina nas diferentes velocidades de rotação avaliadas. Exceto para a membrana preparada com 60 % (m/m) de alumina na velocidade de 4000 rpm, as imagens corroboram com os resultados de rugosidade, apresentando uma superfície interna mais rugosa. Este resultado pode estar relacionado com a elevada viscosidade da suspensão e com a conseqüente formação de aglomerados. Como a velocidade de rotação não é alta o suficiente para mover os aglomerados para a parede externa do molde, a superfície interna apresentou uma aparência menos lisa e homogênea, tal como as superfícies externas de todas as membranas.

Figura 4.18 - Micrografias da superfície externa das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0 e velocidades de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm (ampliação de 100 x).

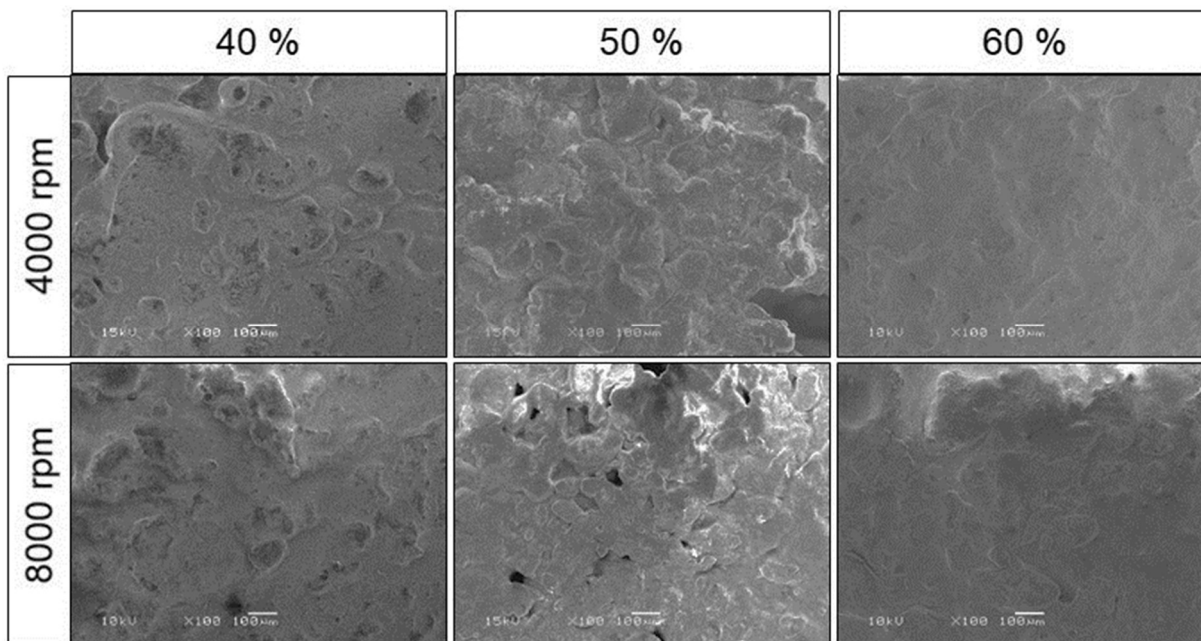
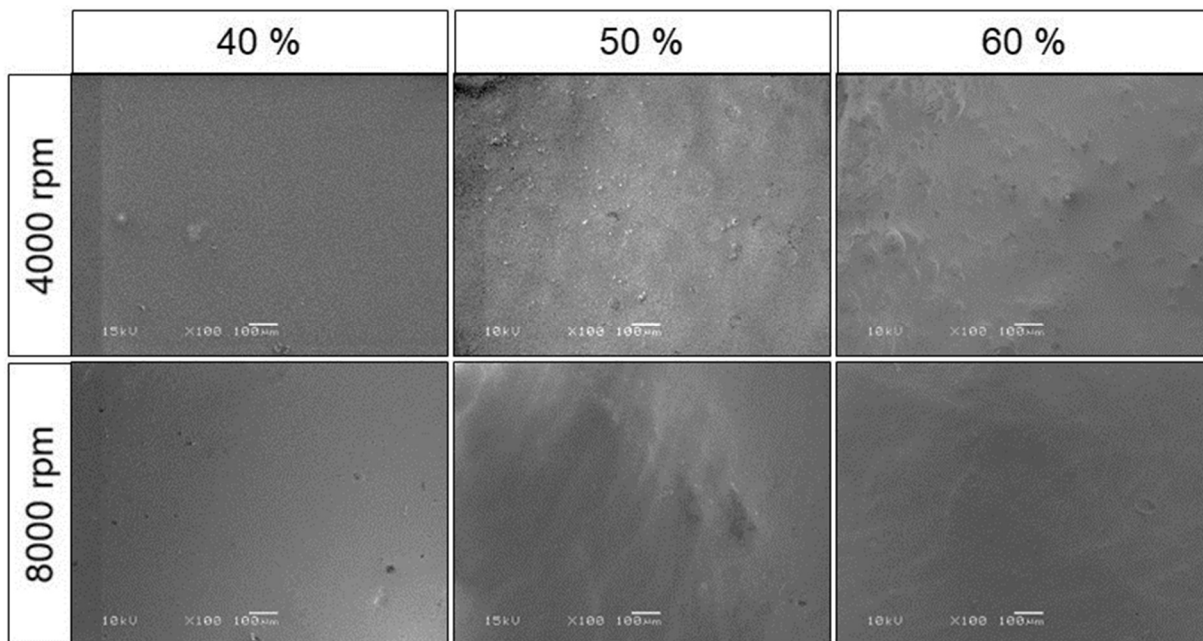
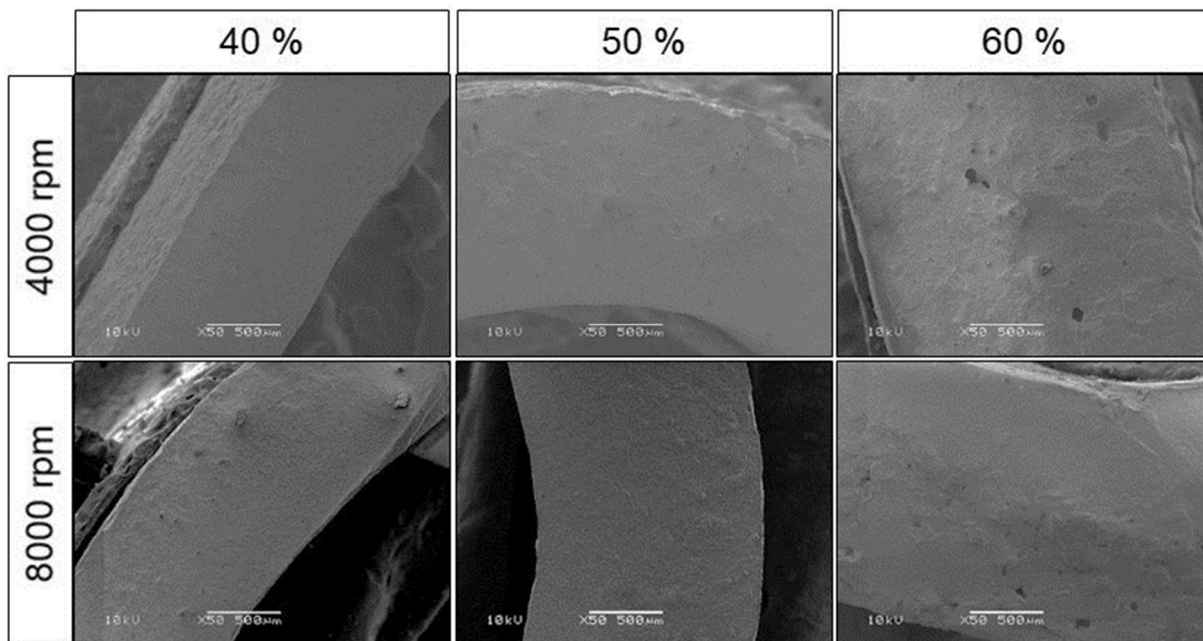


Figura 4.19 – Micrografias da superfície interna das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0 e velocidades de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm (ampliação de 100 x).



Na Figura 4.20 estão apresentadas as micrografias da seção transversal das membranas preparadas a partir da concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, com velocidade de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm e sinterizadas na temperatura de 1100 °C.

Figura 4.20 – Micrografias da seção transversal das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina, no pH 8,0 e velocidades de rotação de 4000 rpm e 8000 rpm (ampliação de 50 x).



Observando as imagens das membranas preparadas com velocidade de rotação de 4000 rpm é possível observar que a seção transversal apresenta uma estrutura simétrica ao longo da superfície. No entanto ao analisar as imagens apresentadas das membranas preparadas utilizando a velocidade de rotação de 8000 rpm é possível verificar que a morfologia apresenta uma estrutura assimétrica ao longo da espessura. A presença desta estrutura hierárquica demonstra a versatilidade da técnica de *centrifugal casting* para a preparação de membranas cerâmicas, uma vez que a obtenção de membranas assimétricas é essencial para a maioria das aplicações industriais. Neste caso o aumento da velocidade de rotação foi capaz de promover uma maior separação das partículas da suspensão durante o processamento, formando assim tal estrutura.

Resistência mecânica

O aumento da concentração de alumina de 40 % (m/m) para 50 % (m/m) e 60 % (m/m) aumentou a resistência mecânica das membranas, independente da velocidade de rotação utilizada, como pode-se verificar na Tabela 4.15.

Apesar da porosidade das membranas apresentarem os mesmos valores estatisticamente, as membranas apresentaram um aumento da espessura com o aumento da concentração de alumina. Este aumento da espessura pode ter influenciado no aumento da tensão de ruptura das membranas, pois o diâmetro da amostra é uma das variáveis utilizadas para mensurar a resistência mecânica.

Tabela 4.15 – Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na tensão de ruptura das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C (pH 8,0).

| Concentração de Al ₂ O ₃ % (m/m) | Tensão de ruptura (Mpa) | |
|--|--------------------------|--------------------------|
| | 4000 rpm | 8000 rpm |
| 40 | 3,0 ± 0,4 ^{b,A} | 3,0 ± 0,4 ^{b,A} |
| 50 | 6 ± 1 ^{a,A} | 6,1 ± 0,4 ^{a,A} |
| 60 | 6 ± 1 ^{a,A} | 5,4 ± 0,3 ^{a,A} |

*Letras minúsculas diferentes nas colunas e letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) dentro de um mesmo parâmetro.

Desempenho hidráulico

Na Tabela 4.16 são apresentados os efeitos da concentração de alumina e da velocidade de rotação na permeância hidráulica e na retenção de dextrana das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C.

Tabela 4.16 – Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação na permeância hidráulica e na retenção de dextrana das membranas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 °C.

| Concentração de Al ₂ O ₃ % (m/m) | Permeância hidráulica (L/m ² h bar) | | Retenção de dextrana 500 kDa (%) | |
|--|--|------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | 4000 rpm | 8000 rpm | 4000 rpm | 8000 rpm |
| 40 | 106,2 ± 0,1 ^{a,A} | 102,1 ± 0,1 ^{a,b,B} | 6 ± 1 ^{c,A} | 5 ± 1 ^{c,A} |
| 50 | 81 ± 3 ^{b,A} | 77 ± 2 ^{b,A} | 70 ± 3 ^{b,A} | 38 ± 4 ^{b,B} |
| 60 | 70 ± 1 ^{c,B} | 116 ± 8 ^{a,A} | 97 ± 1 ^{a,A} | 64 ± 1 ^{a,B} |

*Letras minúsculas diferentes nas colunas e letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) dentro de um mesmo parâmetro.

Com relação as membranas preparadas com velocidade de 4000 rpm, o aumento da concentração de alumina provocou um aumento na espessura das membranas e como consequência provocou uma redução na permeância hidráulica acompanhada de um aumento na retenção, i.e., ocorreu uma diminuição no tamanho dos poros da camada seletiva. Comparando a permeância hidráulica da membrana preparada com 40 % (m/m) de alumina com a preparada com 60 % (m/m) de alumina observa-se uma redução na permeância hidráulica superior à 30 %, enquanto a retenção a dextrana apresentou um aumento superior a 16 vezes.

Apesar da retenção a dextrana ter aumentando com o aumento da concentração da alumina, a permeância hidráulica para as membranas preparadas na velocidade de 8000 rpm não apresentou a mesma tendência observada na menor velocidade para as diferentes concentrações de alumina, uma vez que as maiores permeâncias hidráulicas foram obtidas para as concentrações de 40 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina.

Para a membrana preparada com 40 % (m/m) de alumina observa-se que a permeância hidráulica diminuiu enquanto a retenção se manteve estatisticamente igual com o aumento da velocidade de rotação. Nesta concentração as partículas tendem a ficar mais dispersas apresentando menor viscosidade, como reportado anteriormente, com melhor distribuição de tamanhos sob ação do campo centrífugo. A partir deste resultado é possível sugerir que a distribuição de faixa de tamanho da alumina é tal que não influenciou na porosidade nem no tamanho de poros da membrana.

As membranas preparadas com velocidades de 4000 rpm apresentaram retenções superiores às preparadas com velocidade de 8000 rpm. O que pode justificar este resultado é um arranjo diferente dos poros na estrutura (tortuosidade, tamanho, interconectividade) em virtude das diferentes velocidades de rotação. Esta teoria pode ser relacionada com as diferentes retrações obtidas em uma mesma concentração ao se utilizar diferentes velocidades de rotação. Neste caso, tanto a retração linear quanto a retração diametral para as membranas preparadas com concentrações de 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina apresentaram valores estatisticamente maiores na velocidade de 4000 rpm, e, como a porosidade foi estatisticamente igual para ambas as concentrações, é possível sugerir que neste caso ocorreu uma redução no tamanho dos poros da estrutura.

4.3.3. Efeito da variação do pH

Retração linear, retração diametral e espessura

Na Tabela 4.17 são apresentados os resultados do efeito da variação do pH na retração linear, na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.17 - Efeito da variação do pH na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| pH da suspensão | Retração linear (%) | Retração diametral (%) | Espessura (mm) |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 2 | 3,2 ± 0,1 ^{b,c} | 2,1 ± 0,3 ^c | 2,9 ± 0,1 ^c |
| 4 | 2,4 ± 0,2 ^c | 2,2 ± 0,4 ^c | 3,0 ± 0,1 ^c |
| 5 | 3,6 ± 0,2 ^b | 3,0 ± 0,3 ^{b,c} | 3,7 ± 0,1 ^b |
| 6 | 4,0 ± 0,1 ^b | 4,3 ± 0,1 ^b | 3,6 ± 0,2 ^b |
| 8 | 6,2 ± 0,2 ^a | 8,2 ± 0,4 ^a | 4,6 ± 0,1 ^a |
| 9,5 | 6,7 ± 0,2 ^a | 7,1 ± 0,4 ^a | 4,6 ± 0,1 ^a |
| 10,5 | 6,7 ± 0,2 ^a | 7,4 ± 0,4 ^a | 4,4 ± 0,1 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

De acordo com os dados é possível verificar que as maiores retrações lineares ocorreram nos pHs 8, 9,5 e 10,5, e as menores nos pHs 2 e 4. A menor retração nos pHs ácidos se deve à forma como ocorre a suspensão da alumina neste meio, ou seja, de forma dispersa e isenta de aglomerados que retêm água no seu interior e evaporam durante o processo de secagem e sinterização (REED, 1995).

Com relação a retração diametral é possível verificar que o aumento do pH da suspensão aumentou a retração diametral e a espessura das membranas. Estes resultados estão diretamente relacionados aos tamanhos de partículas presentes na suspensão. As suspensões preparadas nos pHs 2 e 4 apresentavam o menor tamanho de partículas de acordo com a análise realizada no LUMisizer, e além disso encontravam-se na forma dispersa. Isso resultou em membranas mais densificadas durante a preparação através da técnica de *centrifugal casting*, e, conseqüentemente, a espessura destas membranas também foi menor.

Rugosidade

Na Tabela 4.18 são apresentados os resultados do efeito da variação do pH nas rugosidades interna e externa para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.18 - Efeito da variação do pH nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| pH da suspensão | Rugosidade interna (μm) | Rugosidade externa (μm) |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 2 | $1,3 \pm 0,1^c$ | $6,0 \pm 0,2^d$ |
| 4 | $1,2 \pm 0,1^c$ | $9,4 \pm 0,3^{c,d}$ |
| 5 | $2 \pm 1^{d,e}$ | $6,7 \pm 0,3^d$ |
| 6 | $3,7 \pm 0,4^{c,d}$ | $11 \pm 1^{a,b,c}$ |
| 8 | $7,5 \pm 0,3^a$ | $12 \pm 1^{a,b,c}$ |
| 9,5 | $7 \pm 1^{a,b}$ | $15 \pm 1^{a,b}$ |
| 10,5 | $4,8 \pm 0,4^{b,c}$ | 16 ± 3^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

As suspensões preparadas com pHs 2 a 5 apresentaram os menores valores tanto de rugosidade interna quanto de rugosidade externa. A maior estabilidade destas suspensões e os menores tamanhos de partículas presentes corroboram com estes resultados. A rugosidade interna apresentou os maiores valores para os pHs 8 e 9,5, próximos ao ponto isoelétrico da alumina utilizada neste estudo. Estes resultados estão de acordo com as viscosidades encontradas nestes pHs, que aumentam significativamente devido a formação de aglomerados maiores durante a preparação da suspensão. Cabe salientar que a superfície interna das membranas preparadas com suspensões nos pHs mais ácidos 2, 4 e 5 apresentavam uma superfície interna brilhosa e isenta de defeitos, diferentemente dos demais pHs.

Porosidade aparente

Na Tabela 4.19 são apresentados os resultados do efeito da variação do pH na porosidade aparente para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.19 - Efeito da variação do pH na porosidade aparente para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| pH da suspensão | Porosidade aparente (%) |
|-----------------|---------------------------|
| 2 | 21,8 ± 0,3 ^c |
| 4 | 24 ± 1 ^c |
| 5 | 31,4 ± 0,3 ^b |
| 6 | 37 ± 1 ^a |
| 8 | 35,0 ± 0,3 ^{a,b} |
| 9,5 | 38 ± 2 ^a |
| 10,5 | 36,8 ± 0,3 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

As menores porosidades foram obtidas nos pHs 2 e 4, devido à maior densificação destes corpos durante o processamento, causado pela menor viscosidade destas suspensões e ao fato das partículas estarem em suspensão de forma dispersa e não aglomerada ou floculada.

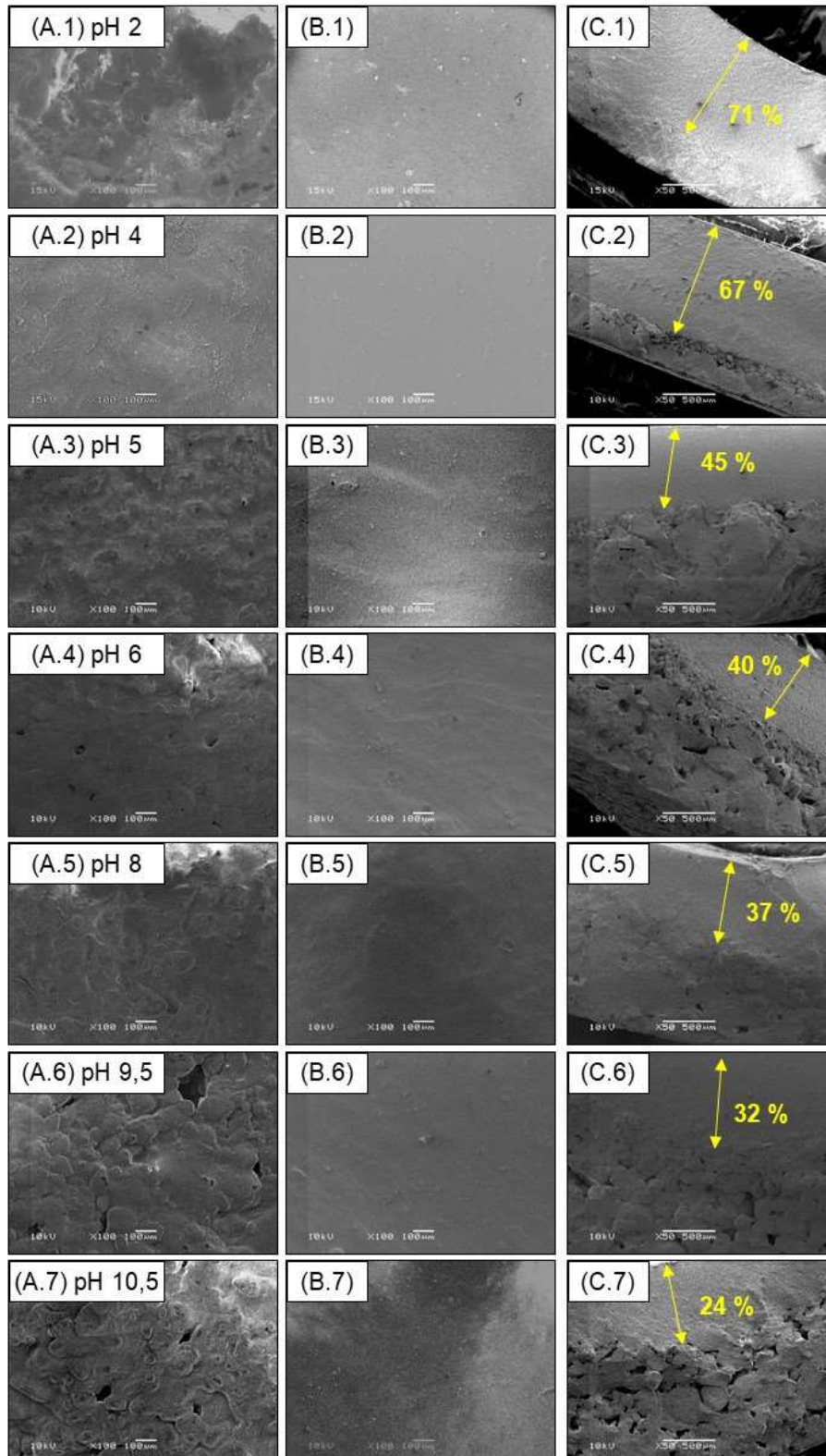
As maiores porosidades foram obtidas para os pHs acima de 6, resultados que podem ser justificados pelas características destas suspensões, tais como a viscosidade, tamanho das partículas e pela forma de sedimentação que ocorre na suspensão com a presença de aglomerados.

Morfologia

A morfologia das membranas preparadas a partir da concentração de 60 % (m/m), de alumina, com velocidade de rotação de 8000 rpm, sinterizadas na temperatura de 1100 °C variando o pH da suspensão estão apresentadas na Figura 4.21. Na Figura 4.21 (A) são apresentadas as micrografias da superfície externa das membranas preparadas com diferentes pHs. Analisando as imagens é possível verificar que os resultados confirmam os resultados obtidos na análise de rugosidade externa, apresentando uma morfologia mais uniforme nos pHs

2, 4 e 5, devido às propriedades encontradas para estas suspensões, como por exemplo a baixa viscosidade.

Figura 4.21 - Micrografias das membranas preparadas com 60 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C: (A) superfície externa (ampliação de 100 x), (B) superfície interna (ampliação de 100 x) e (C) seção transversal (ampliação de 50 x).



Na superfície interna, Figura 4.21 (B), as micrografias também corroboram com os resultados obtidos para a rugosidade interna, sendo que os menores valores também foram obtidos nas amostras com pHs mais ácidos 2, 4 e 5, nos quais a suspensão se encontrava mais dispersa.

Avaliando a seção transversal das membranas na Figura 4.21 (C) é possível verificar uma morfologia com estrutura assimétrica para todos os pHs testados. É possível identificar duas zonas distintas nestas imagens, uma mais compacta (em direção à superfície interna) e outra menos compacta (em direção à superfície externa). Além disso, percebe-se um aumento da zona menos compacta com o aumento do pH. A formação desta camada, aparentemente mais porosa, ocorreu devido à velocidade de rotação utilizada para preparar estas membranas, 8000 rpm, enquanto a espessura desta mesma camada está relacionada com o tamanho e com a quantidade dos aglomerados de partículas presentes nas suspensões. Quanto mais alcalino o pH, maior o tamanho dos aglomerados em suspensão, e menor o percentual da espessura compactada em relação à espessura total (dimensão da zona compactada sobre a espessura total), corroborando com os resultados de porosidade aparente que aumentaram com o aumento do pH da suspensão. Paralelamente, quanto maior a velocidade de centrifugação maior é a força para empurrar as partículas mais densas (aglomerados) para a superfície externa do molde, contribuindo para a formação desta estrutura assimétrica.

Resistência mecânica

O efeito da variação do pH na tensão de ruptura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C é apresentado na Tabela 4.20.

A variação do pH da suspensão influenciou na resistência mecânica das membranas cerâmicas preparadas. Os pHs mais ácidos 2 e 4 apresentaram as maiores tensões de ruptura entre as amostras avaliadas. Neste caso, apesar destas membranas terem apresentado espessuras menores do que as demais amostras a porosidade delas foi menor, justificando a maior resistência mecânica para esta condição.

Tabela 4.20 - Efeito da variação do pH na tensão de ruptura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| pH da suspensão | Tensão de ruptura (MPa) |
|-----------------|----------------------------|
| 2,0 | 9 ± 1 ^a |
| 4,0 | 6 ± 1 ^b |
| 5,0 | 3,4 ± 0,2 ^e |
| 6,0 | 3,5 ± 0,3 ^{d,e} |
| 8,0 | 5,4 ± 0,3 ^{b,c} |
| 9,5 | 3,9 ± 0,2 ^{c,d,e} |
| 10,5 | 5 ± 1 ^{b,c,d} |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Desempenho hidráulico

Na Tabela 4.21 são apresentados os efeitos da variação do pH na permeância hidráulica e na retenção de dextrana das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.21 - Efeito da variação do pH na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| pH da suspensão | Permeância hidráulica (L/m ² h bar) | Retenção de dextrana 500 kDa (%) |
|-----------------|--|----------------------------------|
| 2 | 27,4 ± 0,1 ^c | 96,9 ± 0,1 ^a |
| 4 | 28 ± 1 ^c | 91 ± 1 ^a |
| 5 | 62 ± 6 ^b | 93 ± 1 ^a |
| 6 | 83 ± 7 ^b | 62 ± 8 ^b |
| 8 | 116 ± 8 ^a | 64 ± 1 ^b |
| 9,5 | 85 ± 5 ^b | 91 ± 2 ^a |
| 10,5 | 72 ± 5 ^b | 90 ± 6 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

A permeância hidráulica foi menor para as membranas preparadas nos pHs 2 e 4, pois nestes pHs as membranas formadas estavam com uma estrutura mais densificada e menos porosa. O pH que resultou na maior permeabilidade hidráulica foi o de 8, em virtude das membranas preparadas nesse pH terem apresentado também uma elevada porosidade e uma estrutura menos densificada devido à presença de aglomerados na suspensão inicial.

Bissett, Zah e Krie (2008) prepararam membranas cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting* com a alumina AKP 15. A suspensão foi preparada no pH 4 e a temperatura

de sinterização foi de 1100 °C. A permeância hidráulica obtida pelos autores para a membrana preparada foi de $57 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

A retenção de dextrana foi superior a 90 % para as membranas preparadas nos pHs 2, 4, 5, 9,5 e 10,5, o que pode indicar que as membranas possuem tamanho de poros na faixa de ultrafiltração (0,01 a 0,1 μm).

Observa-se que as maiores permeâncias e retenções foram obtidas para os pHs 5, 9,5 e 10,5, provavelmente devido aos efeitos combinados de viscosidade (Tabela 4.2), velocidade de sedimentação (Figura 4.7) e estabilidade da suspensão.

4.3.4. Efeito do tipo de ácido em pH 5

Retração linear, retração diametral e espessura

Na Tabela 4.22 são apresentados os resultados do efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na retração linear, na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.22 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na retração diametral e na espessura para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| Ácido utilizado na suspensão | Retração linear (%) | Retração diametral (%) | Espessura (mm) |
|----------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------|
| HCl | $3,6 \pm 0,2^a$ | $3,0 \pm 0,3^a$ | $3,7 \pm 0,1^a$ |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | $3,9 \pm 0,3^a$ | 5 ± 1^a | $3,5 \pm 0,1^a$ |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Apesar da viscosidade da suspensão utilizando ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ser maior que a da suspensão preparada com HCl, o que indicaria uma maior retração da membrana ao se utilizar ácido cítrico, a alteração do tipo de ácido para atingir o pH 5 não mostrou ter efeito sobre a retração linear das membranas.

Da mesma forma a alteração do ácido não influenciou significativamente na retração diametral e nem na espessura das membranas preparadas. No entanto, a processabilidade das membranas foi melhorada com a utilização do ácido cítrico, uma vez que a remoção do corpo

verde do molde após a secagem foi realizada mais facilmente do que quando se utilizou o ácido clorídrico.

Rugosidade

Na Tabela 4.23 são apresentados os resultados do efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na preparação de membranas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C na rugosidade interna e externa.

Tabela 4.23 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 nas rugosidades interna e externa das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| Ácido utilizado na suspensão | Rugosidade interna (μm) | Rugosidade externa (μm) |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| HCl | 2 ± 1^a | $6,7 \pm 0,3^b$ |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | 3 ± 1^a | $7,6 \pm 0,1^a$ |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Novamente, a alteração do tipo de ácido para atingir o pH 5 não gerou diferenças estatísticas entre os valores de rugosidade interna e externa, apesar da processabilidade das membranas preparadas com ácido cítrico ser melhor.

Porosidade aparente

Na Tabela 4.24 estão apresentados os resultados do efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na porosidade aparente das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.24 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na porosidade aparente das membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| Ácido utilizado na suspensão | Porosidade aparente (%) |
|----------------------------------|-------------------------|
| HCl | $31,4 \pm 0,3^a$ |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | $28,6 \pm 0,4^b$ |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

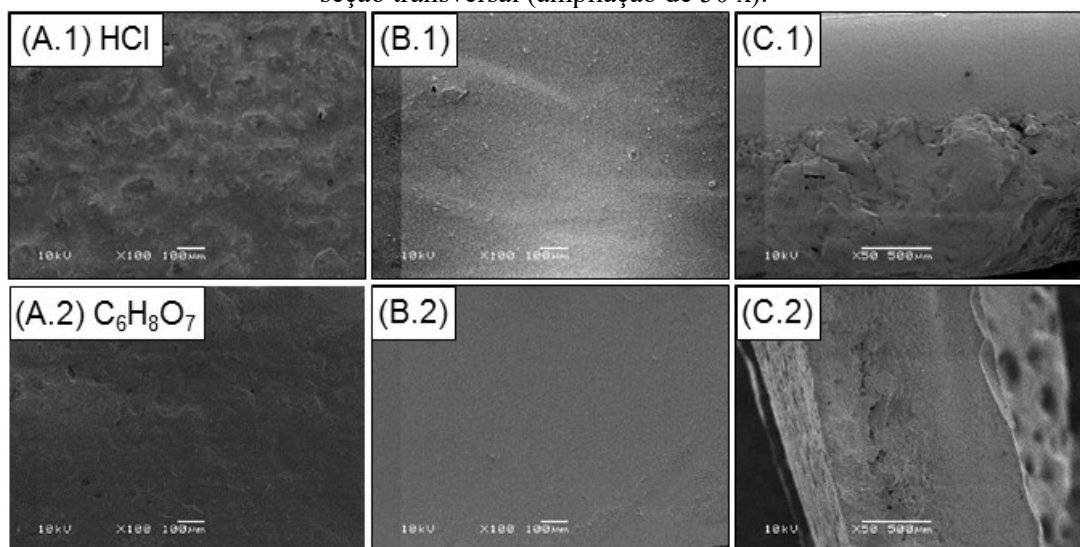
Apesar da diferença estatística entre os valores de porosidade obtidos ao se utilizar diferentes ácidos para atingir o pH 5, é possível verificar que os valores foram muito próximos 31,4 % e 28,6 % para o ácido clorídrico e para o ácido cítrico, respectivamente.

Morfologia

Na Figura 4.22 são apresentadas as micrografias das membranas preparadas utilizando HCl e $C_6H_8O_7$ para atingir o pH 5 na preparação de membranas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Apesar de se observar visualmente que a utilização do ácido cítrico melhorou a processabilidade na formação do tubo uma vez que apresentava uma viscosidade mais elevada, não foi possível identificar diferenças na superfície externa, interna e na seção transversal das membranas, na magnitude utilizada, ao se variar o tipo de ácido.

Figura 4.22 - Micrografias das membranas preparadas com 60 % (m/m) de alumina com velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C utilizando diferentes ácidos para o pH=5,0: (A) superfície externa (ampliação de 100 x), (B) superfície interna (ampliação de 100 x) e (C) seção transversal (ampliação de 50 x).



Resistência mecânica

Na Tabela 4.25 são apresentados os resultados do efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na tensão de ruptura para as membranas preparadas utilizando a concentração de

60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.25 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na tensão de ruptura das membranas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| Ácido utilizado na suspensão | Tensão de ruptura (MPa) |
|--|-------------------------|
| HCl | 3,4 ± 0,2 ^a |
| C ₆ H ₈ O ₇ | 9 ± 1 ^b |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

A alteração do HCl pelo C₆H₈O₇ aumentou a tensão de ruptura das amostras. O ácido cítrico quando foi utilizado como dispersante ao ser dissociado em água pode ter interagido de tal maneira com a alumina, que resultou em um aumento na resistência mecânica da membrana, uma vez que a sua dissociação em meio aquoso origina diferentes espécies (HIDBER; GRAULE; GAUCKLER, 1996).

Desempenho hidráulico

Na Tabela 4.26 são apresentados os efeitos do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

Tabela 4.26 - Efeito do tipo de ácido utilizado para atingir o pH 5 na permeância hidráulica e na retenção de dextrana para as membranas preparadas utilizando a concentração de 60 % (m/m) de alumina, velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização de 1100 °C.

| Ácido utilizado na suspensão | Permeância hidráulica (L/m ² h bar) | Retenção de dextrana 500 kDa (%) |
|--|--|----------------------------------|
| HCl | 62 ± 6 ^a | 93 ± 1 ^a |
| C ₆ H ₈ O ₇ | 50 ± 1 ^a | 96 ± 1 ^a |

*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

A utilização de diferentes ácidos para a preparação das suspensões e consequente preparação das membranas não apresentou diferenças significativas nos resultados de permeância hidráulica e retenção. Esse resultado sugere que ambos os ácidos poderiam ser aplicados para preparar a suspensão e reduzir a formação de aglomerados.

Conclusões

Com base nos objetivos propostos, os estudos conduzidos nesta tese permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- membranas cerâmicas foram produzidas pela técnica de *centrifugal casting* utilizando diferentes concentrações de alumina, pHs, velocidades de rotação e temperaturas de sinterização;
- a preparação de suspensões com diferentes concentrações e pHs demonstrou que a alteração nestes parâmetros é capaz de modificar a viscosidade, a distribuição granulométrica e a estabilidade das suspensões, afetando diretamente nas características das membranas obtidas. O aumento da concentração das suspensões de alumina resultou em um aumento das viscosidades. Para a concentração de 60 % (m/m) de alumina, a variação de pH teve grande influência na viscosidade das suspensões, aumentando consideravelmente para os pHs básicos. A influência do pH na distribuição de tamanho de partículas resultou em tamanhos menores para pHs ácidos comparados a pHs mais básicos, devido à formação de aglomerados.
- a alteração nos parâmetros de preparação das membranas (concentração de alumina, velocidade de rotação, pH da suspensão inicial e temperatura de sinterização) afetou as características estruturais das membranas, tornando possível a obtenção de membranas com estruturas simétricas ou assimétricas com porosidades e propriedades mecânicas diferentes, de acordo com os parâmetros utilizados. A morfologia das membranas obtidas foi principalmente afetada pela variação do pH, possibilitando a formação de estruturas assimétricas, sendo que para pHs mais básicos um menor percentual de espessura compactada em relação à espessura total foi observado. A retração (linear e diametral), a porosidade aparente e a resistência mecânica sofreram uma forte influência da temperatura de sinterização, que promoveu uma maior densificação resultando num aumento nos valores destas características. A maior

velocidade de rotação promoveu a formação de estruturas assimétricas, enquanto a menor velocidade formou estruturas simétricas;

- as diferentes condições de preparação das membranas avaliadas afetaram os resultados obtidos tanto na permeância hidráulica quanto na retenção a dextrana (500 kDa). O aumento da concentração de alumina na suspensão promoveu um aumento na retenção de Dextrana (500 kDa), sendo que o melhor resultado foi obtido para a membrana preparada com concentração de 60 % (m/m) de alumina, pH 8,0 e velocidade de rotação de 4000 rpm que apresentou uma retenção superior a 90 %. As membranas preparadas com temperaturas de sinterização maiores apresentaram permeâncias hidráulicas menores e retenções inferiores a 90 %. A alteração do pH, para a maior concentração de alumina, resultou em retenções superiores a 90 %, sendo que os melhores resultados de permeância e retenção foram obtidos para as membranas preparadas com pH 5, 9,5 e 10,5;
- a permeação de gases puros He, O₂, N₂, CO₂, CH₄ foi realizada para as membranas sinterizadas na temperatura de 1500 °C com concentração de alumina de 40 % (m/m) e 50 % (m/m), demonstrando que as condições de preparação afetaram a estrutura formada. Apesar da membrana preparada com maior concentração apresentar permeâncias maiores, provavelmente, devido a maior porosidade e as seletividades foram iguais para ambas as concentrações de alumina indicando que a faixa de tamanhos de poros é semelhante; e
- é possível preparar membranas tubulares cerâmicas utilizando a técnica de *centrifugal casting* com estruturas e características distintas para as mais diversas aplicações modificando as condições de preparação.

Referências

- ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α -Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Rede Temática em Engenharia de Materiais: Minas Gerais, 2011.
- ACHIOU, B. et al. Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination. **Desalination**, v. 419, n. June, p. 181–187, 2017.
- ALEM, A.; SARPOOLAKY, H.; KESHMIRI, M. Titania ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 4, p. 629–635, 2009.
- ASTM C1684-18. **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature—Cylindrical Rod Strength**ASTM International, 2018.
- BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 42–69, 2006.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. California: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- BERTOTTO, R. C. T. et al. Influence of sintering temperature on the development of alumina membrane shaped by centrifugal casting for gas separation. **Cerâmica**, v. 65, p. 99–103, 2019.
- BHATTACHARJEE, C.; SAXENA, V. K.; DUTTA, S. Fruit juice processing using membrane technology: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 43, n. April, p. 136–153, 2017.
- BIESHEUVEL, P. M. et al. Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3517–3525, 2001.
- BISSETT, H.; ZAH, J.; KRIEG, H. M. Manufacture and optimization of tubular ceramic membrane supports. **Powder Technology**, v. 181, n. 1, p. 57–66, 2008.
- BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications**. 1. ed. EUA e Grã-Bretanha: ISTE Ltd, 2007.
- BORLINI, M. C. et al. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 4, p. 433–441, 2006.
- BOSE, S.; DAS, C. Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a pore-former. **Materials Letters**, v. 110, p. 152–155, 2013.
- BOUZERARA, F. et al. Elaboration and properties of zirconia microfiltration membranes. **Procedia Engineering**, v. 33, n. 2011, p. 278–284, 2012.
- BOUZERARA, F.; BOULANACER, S.; HARABI, A. Shaping of microfiltration (MF) ZrO₂

membranes using a centrifugal casting method. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 5159–5163, 2015.

BUEKENHOUDT, A. Stability of Porous Ceramic Membranes. In: MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. (Eds.). **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications**. 1. ed. Espanha: Elsevier B.V., 2008. v. 13p. 1–31.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CARO, J. Hierarchy in inorganic membranes. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3468–3478, 2016.

CASTRICUM, H. L. et al. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability. **Journal of Membrane Science**, v. 324, n. 1–2, p. 111–118, 2008.

CAUSSERAND, C. et al. Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention. **Journal of Membrane Science**, v. 238, n. 1–2, p. 177–190, 2004.

CHEN, C. H. et al. Fabrication on porous alumina tube by centrifugal molding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 14, p. 3257–3264, 2005a.

CHEN, C. H. et al. Homogenous alumina tube with controlled pore morphology. **Materials Science and Engineering A**, v. 407, n. 1–2, p. 167–173, 2005b.

CHEN, C. H. et al. Fracture behavior of cylindrical porous alumina with pore gradient. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 4, p. 385–391, 2005c.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration: Handbook**. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1998.

CONTRERAS, C. A. et al. A New Production Method of Submicron Alumina Powders. **Azo Journal of Materials Online**, v. 2, n. June, p. 1–7, 2006.

CUO, Z. et al. Highly porous fibrous mullite ceramic membrane with interconnected pores for high performance dust removal. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11778–11782, 2018.

DA SILVA BIRON, D.; DOS SANTOS, V.; ZENI, M. **Ceramic Membranes Applied in Separation Processes**. 1. ed. Caxias do Sul: Springer, 2017.

DAVID, E.; KOPAC, J. Development of palladium / ceramic membranes for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 7, p. 4498–4506, 2011.

DEJONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. In: **Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties**. v. 1p. 187–264.

DELE-AFOLABI, T. T. et al. Research trend in the development of macroporous ceramic components by pore forming additives from natural organic matters: A short review. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1633–1649, 2017.

- DILAVER, M. et al. Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 220–233, 2018.
- DONG, X.; LANDEROS, J. O.; LIN, Y. S. An asymmetric tubular ceramic-carbonate dual phase membrane for high temperature CO₂ separation. **Chemical Communications**, n. 49, p. 9654–9656, 2013.
- DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive membrane science and engineering**. 1. ed. Oxford: Elsevier B.V., 2010.
- DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. DE A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223–230, 2002.
- GITIS, V.; ROTHENBERG, G. **Ceramic membranes: New opportunities and practical applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2016.
- GREGOROVÁ, E. et al. Porous alumina ceramics prepared with wheat flour. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 14, p. 2871–2880, 2010.
- GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent. **Ceramics International**, v. 33, n. 7, p. 1385–1388, 2007.
- HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAMM, J. B. S. et al. Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 39, p. 24830–24845, 2017.
- HARABI, A.; BOUZERARA, F.; CONDOM, S. Preparation and characterization of tubular membrane supports using centrifugal casting. **Desalination and Water Treatment**, v. 6, n. 1–3, p. 222–226, 2009.
- HE, Z. et al. Ceramic-based Membranes for Water and Wastewater Treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 578, n. May, p. 123513, 2019.
- HIDBER, P. C.; GRAULE, T. J.; GAUCKLER, L. J. Citric Acid - A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. **Journal of American Ceramic society**, v. 79, n. 7, p. 1857–1867, 1996.
- [HTTP://WWW.MRL.UCSB.EDU/~DSHOE/218/](http://www.mrl.ucsb.edu/~dshoe/218/). **VESTA structures**.
- HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, n. September 2017, p. 4538–4560, 2017.
- HUISMAN, W.; GRAULE, T.; GAUCKLER, L. J. Alumina of high reliability by centrifugal casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 9, p. 811–821, 1995.
- JEDIDI, I. et al. Elaboration of new ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash applied to waste water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 152–158, 2009.

- JULBE, A.; ROUESSAC, V.; DURAND, J. Microporous Silica Membrane : Basic Principles and Recent Advances. In: MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. (Eds.). . **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications**. [s.l.] Elsevier B.V, 2008. v. 13p. 33–79.
- KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Germany: Springer, 2008.
- KIM, K. H. et al. Centrifugal casting of alumina tube for membrane application. **Journal of Membrane Science**, v. 199, n. 1, p. 69–74, 2002.
- KIMURA, T. et al. Effects of agglomerates on the sintering of alpha-Al₂O₃. **Ceramics International**, v. 13, n. 1, p. 27–34, 1987.
- LERCHE, D.; SOBISCH, T. Evaluation of particle interactions by in situ visualization of separation behaviour. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 440, p. 122–130, 2014.
- LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995–2012, 2005.
- LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. 1. ed. Londres: WILEY, 2007.
- LI, L.; QI, H. Gas separation using sol-gel derived microporous zirconia membranes with high hydrothermal stability. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 8, p. 1300–1306, 2015.
- LI, P. et al. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 130–168, 2015.
- LI, W. et al. Ceramic membrane fouling and cleaning during ultrafiltration of limed sugarcane juice. **Separation and Purification Technology**, v. 190, n. July 2017, p. 9–24, 2018.
- LORENTE-AYZA, M. M. et al. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 8, p. 2333–2341, 2015a.
- LORENTE-AYZA, M. M. et al. Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 41, p. 13064–13073, 2015b.
- LORENTE-AYZA, M. M. et al. On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18944–18954, 2016.
- LOWELL, S. et al. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density**. Boynton Beach: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- LUITEN-OLIEMAN, M. W. J. et al. Porous stainless steel hollow fiber membranes via dry-wet spinning. **Journal of Membrane Science**, v. 370, n. 1–2, p. 124–130, 2011.
- LUQUE, S.; GO, D.; ÁLVAREZ, J. R. Industrial Applications of Porous Ceramic Membranes (Pressure-Driven Processes). In: MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. (Eds.). . **Membrane Science and Technology**. Elsevier B.V., 2008. v. 13.

- LYCKFELDT, O.; PALMQVIST, L.; CARLSTRÖM, E. Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 6, p. 1069–1076, 2009.
- MAARTEN BIESHEUVEL, P.; NIJMEIJER, A.; VERWEIJ, H. Theory of batchwise centrifugal casting. **AIChE Journal**, v. 44, n. 8, p. 1914–1922, 1998.
- MANJULA, S. et al. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 121–127, 2007.
- MARTÍN-RUIZ, M. M. et al. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2111–2117, 2009.
- MELCHIADES, FÁBIO G. QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva da greisificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4–5, p. 31, 1996.
- Membrane element - tubular ceramic membrane.** Disponível em: <<http://www.guochukeji.com/em/view.php?aid=4312>>. Acesso em: 22 nov. 2019a.
- Membrane element - tubular ceramic membrane.**
- MENDIA, U.; COTERILLO, C. C.; MARI, A. Pervaporation and Gas Separation Using Microporous Membranes. In: MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. (Eds.). . **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications**. Elsevier B.V, 2008. v. 13p. 217–253.
- MERTINS, F. H. B.; KRUIDHOF, H.; BOUWMEESTER, H. J. M. Centrifugal casting of tubular perovskite membranes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 11, p. 3003–3007, 2005.
- MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G.; SARAVANAN, P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 29, n. 5, p. 357–383, 2013.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- NIJMEIJER, A. et al. Centrifugal casting of tubular membrane supports. **The American Ceramic Society Bulletin**, v. 77, p. 95–98, 1998.
- NIJMEIJER, A. **Hydrogen-selective Silica Membranes for Use in Membrane Steam Reforming**. 1999, 159 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Twente: Países Baixos, 1999.
- NISHIHORA, R. K. et al. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 988–1001, 2018.
- OCKWIG, N. W.; NENOFF, T. M. Membranes for hydrogen separation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 4078–4110, 2007.
- OLIVEIRA, I. R. DE et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. 1. ed. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III : Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina. **Cerâmica**, v.

43, n. 1, p. 112–118, 1997.

OUN, A. et al. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 126–133, 2017.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications**. 2. ed. CRC Press, 2015.

PATTERSON, V. A. et al. Direct synthesis of a titania membrane on a centrifugally casted tubular ceramic support. **Journal of Membrane Science**, v. 285, n. 1–2, p. 1–3, 2006.

QUEIROGA, J. A. et al. Microstructural investigation and performance evaluation of slip-cast alumina supports. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3824–3830, 2017.

RAO, P. et al. Centrifugal casting of Al₂O₃-15 wt.%ZrO₂ ceramic composites. **Ceramics International**, v. 29, n. 2, p. 209–212, 2003.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.

SAJA, S. et al. Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 451–458, 2018.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108–116, 2014.

SAZALI, N. et al. Matrimid-based carbon tubular membrane: Effect of carbonization environment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 167–171, 2015.

SCHNEIDER, R.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água, esgoto e água de reúso**. São Paulo: ABES, 2001.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 276–282, 2006.

SOARES, V. F. DE. **Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**. 2009. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais: Minas Gerais, BH, 2009.

SONG, Z. et al. TiO₂ nanofiltration membranes prepared by molecular layer deposition for water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 72–78, 2016.

STEENKAMP, G. C. et al. Centrifugal casting of ceramic membrane tubes and the coating with chitosan. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1–3, p. 407–413, 2001.

STEENKAMP, G. C. et al. Copper(II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 197, n. 1–2, p. 147–156, 2002.

ULBRICHT, M.; SUSANTO, H. **Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection**. 1. ed. Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

VAN GESTEL, T. et al. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: Preparation, characterization and chemical stability. **Journal of Membrane Science**, v. 207, n. 1, p. 73–89, 2002.

VERWEIJ, H. Inorganic membranes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 156–162, 2012.

YOKOSAWA, M. M.; PANDOLFELLI, V. C.; FROLLINI, E. Influence of pH and time on the stability of aqueous alumina suspensions containing sodium polyacrylates: A revisited process. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, n. 6, p. 827–836, 2002.

ZYGMUNTOWICZ, J. et al. Alumina matrix ceramic-nickel composites formed by centrifugal slip casting. **Processing and Application of Ceramics**, v. 9, n. 4, p. 199–202, 2015.

ZYGMUNTOWICZ, J. et al. Structural and mechanical properties of graded composite Al₂O₃/Ni obtained from slurry of different solid content. **Procedia Structural Integrity**, v. 1, p. 305–312, 2016.

Anexo 1 - Perfilômetria óptica

Na realização da análise de perfilometria óptica foram obtidas 3 imagens para cada amostra para avaliar a rugosidade de superfície externa e da superfície interna. A seguir serão apresentadas algumas das imagens obtidas nesta análise para as membranas preparadas para ilustrar os resultados numéricos.

Figura A.1.1 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

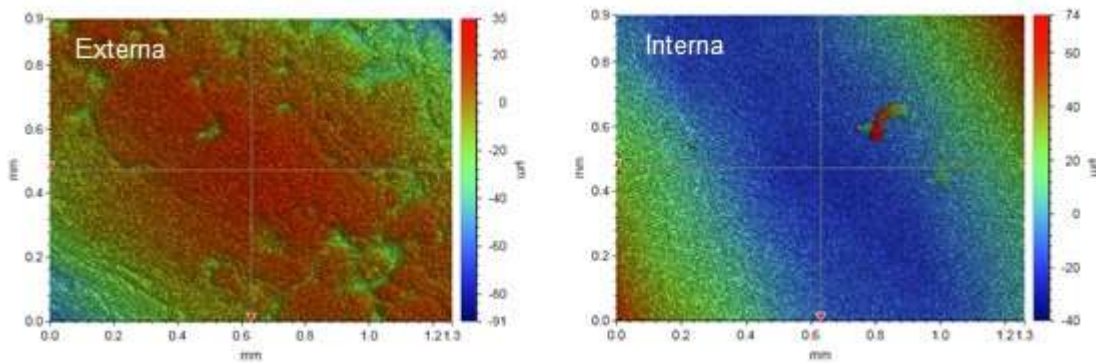


Figura A.1.2 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 40 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1500 °C.

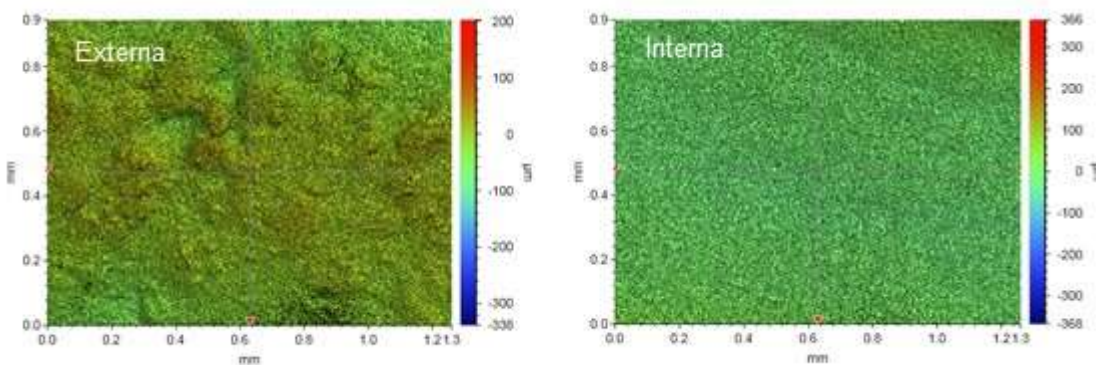


Figura A.1.3 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 50 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

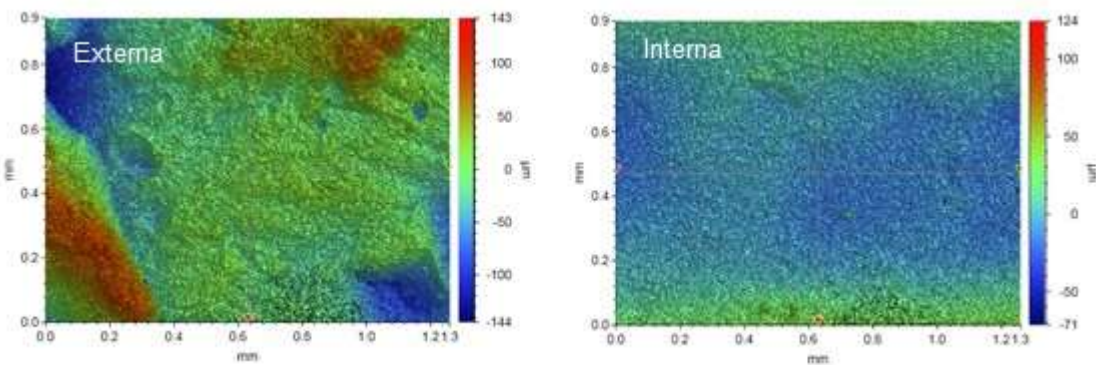


Figura A.1.4 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 50 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

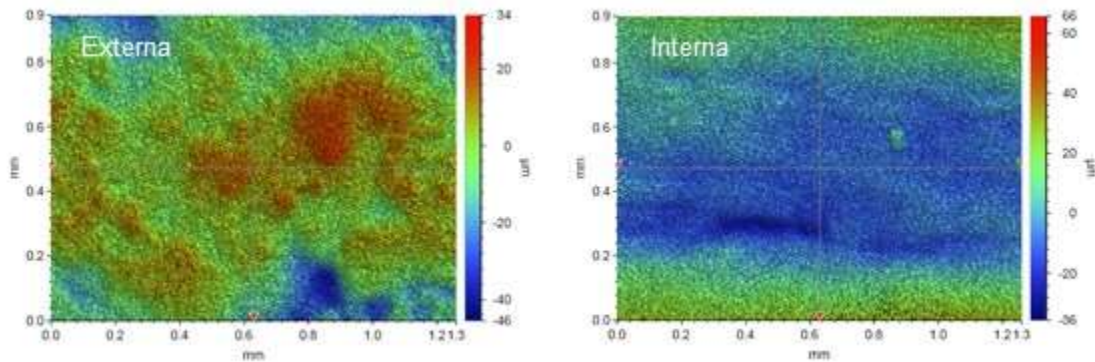


Figura A.1.5 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 60 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

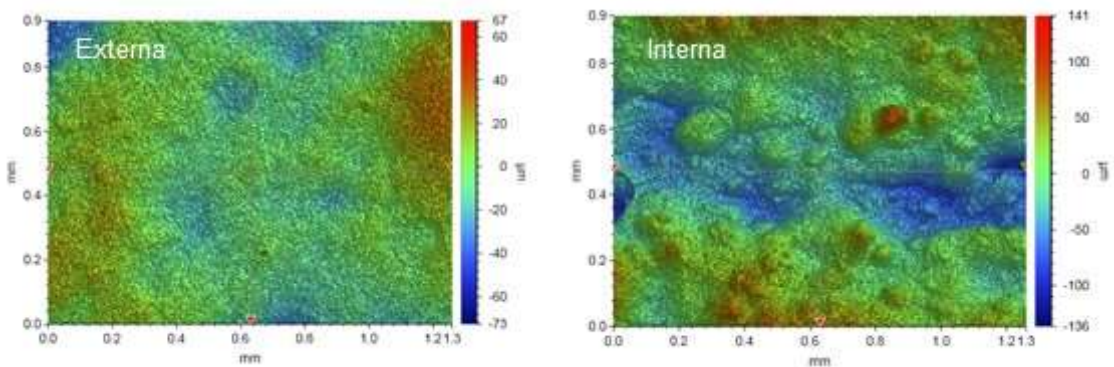


Figura A.1.6 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 60 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm (pH 2,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

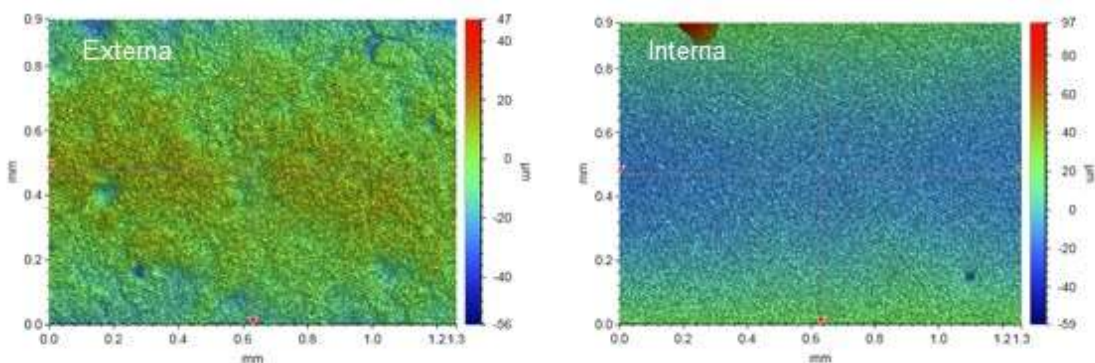
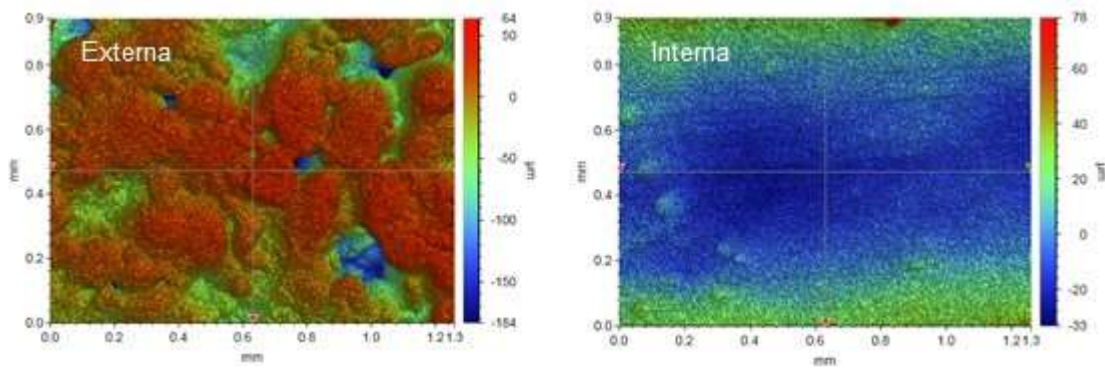


Figura A.1.7 - Rugosidades da superfície externa e interna das membranas preparadas com concentração de 60 % (m/m) utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm (pH 10,5) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

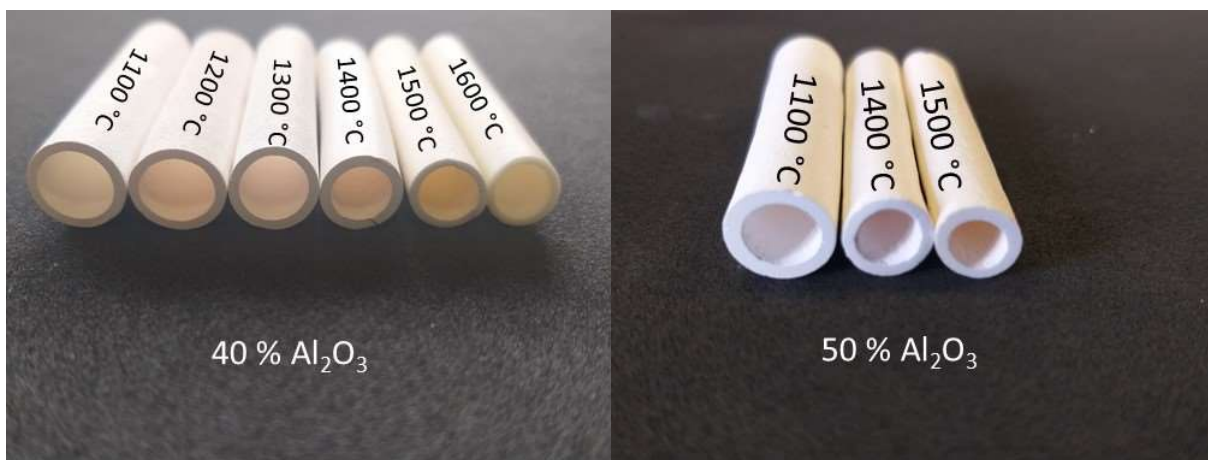


Anexo 2 - Imagens das membranas preparadas

A seguir serão apresentadas algumas imagens das membranas preparadas durante o desenvolvimento deste trabalho, nelas é possível identificar algumas diferenças como por exemplo no diâmetro, na espessura e mesmo na coloração, de acordo com os diferentes parâmetros de preparação utilizados.

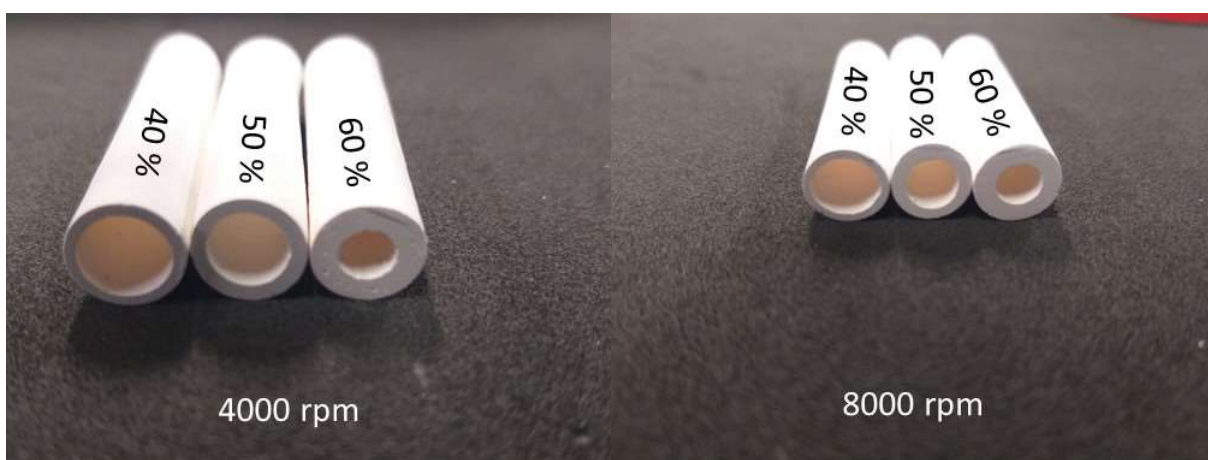
Efeito da temperatura de sinterização

Figura A.2.1 - Imagens das membranas preparadas com 40 % (m/m) e 50 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e diferentes temperaturas de sinterização.



Efeito da concentração de alumina e da velocidade de rotação

Figura A.2.2 - Imagens das membranas preparadas com diferentes concentrações de alumina e diferentes velocidades de rotação com pH 8,0 e temperatura de sinterização de 1100 °C.



Efeito da variação do pH

Figura A.2.3 - Imagens das membranas preparadas com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm, temperatura de sinterização de 1100 °C e diferentes pHs.

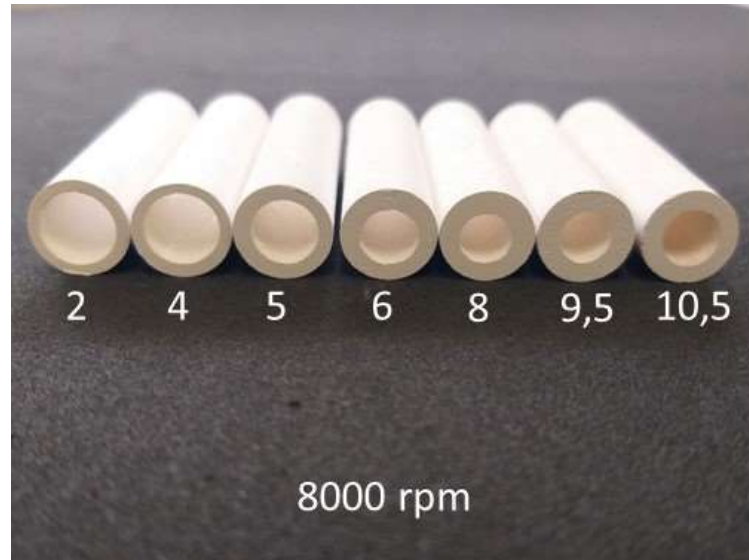
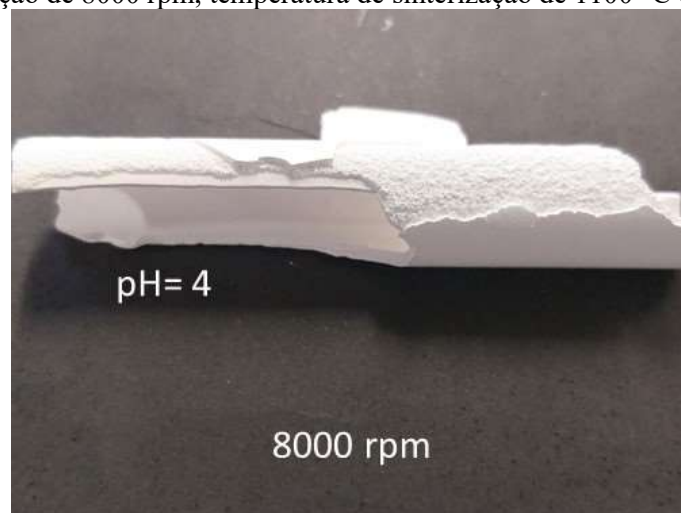
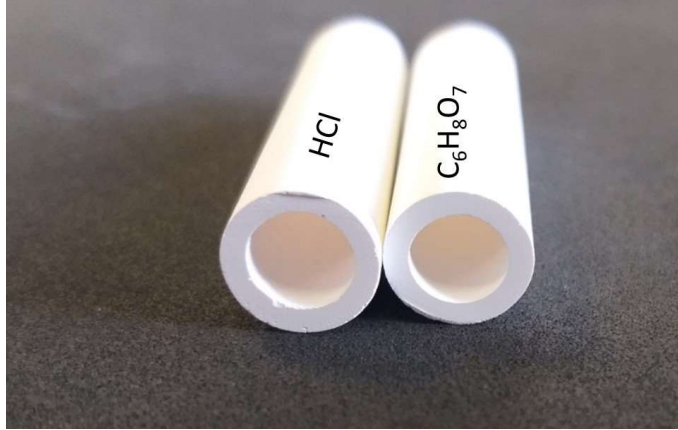


Figura A.2.4 - Imagens da membrana preparadas com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm, temperatura de sinterização de 1100 °C e pH 4,0.



Efeito do tipo de ácido em pH 5

Figura A.2.5 - Imagens da membrana preparadas com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 8000 rpm, temperatura de sinterização de 1100 °C, pH 5,0 e diferentes ácidos.



Anexo 3 - Desempenho hidráulico das membranas

Neste anexo estão apresentados os resultados em forma de gráficos com o comportamento de algumas membranas preparadas com relação ao aumento da pressão durante os experimentos de permeação hidráulica.

Figura A.3.1 - Permeância hidráulica para uma membrana preparada com 40 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

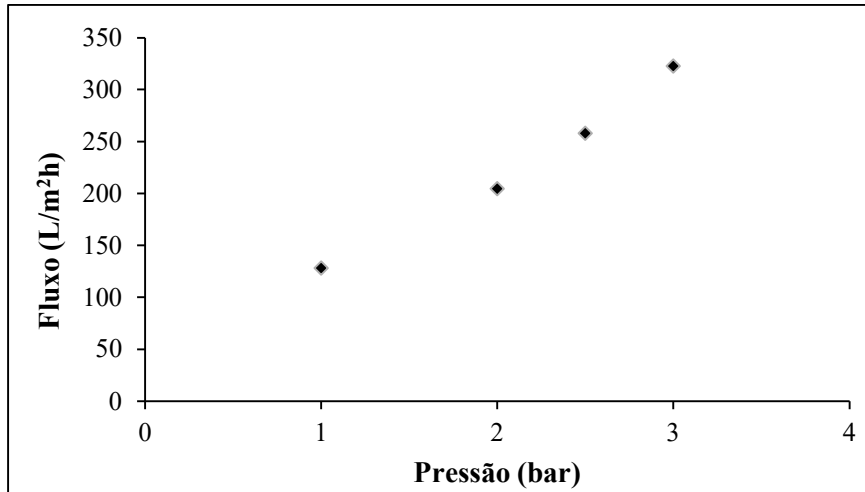


Figura A.3.2 - Permeância hidráulica para uma membrana preparada com 50 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

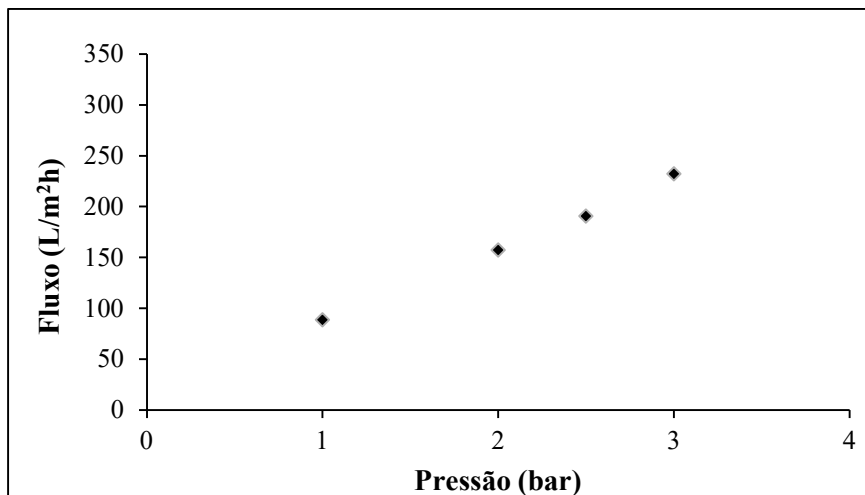


Figura A.3.3 - Permeância hidráulica para uma membrana preparada com 60 % (m/m) de alumina utilizando velocidade de rotação de 4000 rpm (pH 8,0) e temperatura de sinterização de 1100 °C.

