



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Avaliação da estabilidade de dispersões de alumina para a preparação de membranas cerâmicas tubulares**

*Vinicius Aumond*

*Orientadores: Prof. Isabel Cristina Tessaro*

*Prof. Alan Ambrosi*

*Co-orientadora: Renata de Carvalho Teles Bertoto*

Porto Alegre, dezembro 2018

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais e irmão, por todos conselhos, incentivos e apoio emocional.

Agradeço a Pamella, por toda parceria, apoio incondicional durante esses anos e, claro, pela paciência nas semanas de prova.

Aos meus familiares e amigos que sempre estiveram presentes na minha vida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos seus professores, que permitiram a ampliação do meu conhecimento técnico.

Aos meus orientadores Isabel C. Tessaro, Alan Ambrosi e Renata de Carvalho Teles Bertoto pelo auxílio, pela dedicação, pelos ensinamentos e pela compreensão.

A todos do LASEM e LATEM, pela ajuda prestada sempre que precisei.

Ao laboratório Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM), ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (DEQUI), pelo auxílio e disponibilidade para a realização dos meus experimentos.

Enfim, a todos que contribuíram para a minha formação pessoal e profissional ao longo desses anos, fica o meu agradecimento

## Resumo

A técnica de *centrifugal casting* vem recebendo atenção de pesquisadores por tornar possível a preparação de membranas cerâmicas com elevado empacotamento de partículas e assimetria axial, características que podem melhorar o desempenho dos processos de separação. A estabilidade da dispersão cerâmica utilizada para preparar as membranas tem influência direta nas suas características. Neste contexto, foi realizado um estudo experimental sobre a estabilidade de dispersões de alumina para a preparação de membranas cerâmicas pela técnica de *centrifugal casting*. A carga superficial das partículas interfere diretamente na formação de aglomerados, assim dispersões foram preparadas em diferentes pHs, visando a modificação destas cargas. As dispersões cerâmicas foram caracterizadas através de microscopia ótica, viscosidade, potencial zeta e sedimentação, enquanto as membranas preparadas foram caracterizadas através dos ensaios de retração linear, porosidade aparente e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que as partículas com carga superficial negativa tendem a flocular em solução, gerando membranas com porosidade aparente mais elevada se comparadas com membranas preparadas a partir de soluções dispersas, ou seja, com partículas com carga superficial positiva.

**Palavras-chave:** membranas cerâmicas, *centrifugal casting*, dispersão de alumina,

**LISTA DE FIGURAS**

<i>Figura 2-1: Representação esquemática da classificação das membranas quanto à morfologia.</i> .....	3
<i>Figura 2-2: Principais técnicas de preparação de membranas cerâmicas.</i> .....	8
<i>Figura 2-3: Representação esquemática das forças envolvidas no processo de centrifugal casting.</i> ....	8
<i>Figura 2-4: Representação esquemática do empacotamento (a) monodisperso e (b) aleatório.</i> .....	9
<i>Figura 2-5: Seção transversal da membrana comercial de ultrafiltração de TiO<sub>2</sub> da empresa inopor.</i> ..	10
<i>Figura 2-6: Sedimentação em suspensões (a) dispersas e (b) floculadas.</i> .....	12
<i>Figura 2-7: Representação esquemática das etapas da sedimentação em função do tempo.</i> .....	13
<i>Figura 3-1: Representação esquemática do equipamento de centrifugal casting.</i> .....	18
<i>Figura 4-1: Análise granulométrica da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CT3000SG.</i> .....	21
<i>Figura 4-2: Difratoograma da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CT3000SG (<math>\alpha</math> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).</i> .....	22
<i>Figura 4-3: Viscosidade dinâmica das dispersões de alumina preparadas com diferentes valores de pH e na temperatura de 20 °C.</i> .....	23
<i>Figura 4-4: Microscopias das dispersões de alumina preparadas em pH (a) 2; (b) 4; (c) 6; (d) 8; (e) 9,5 e (e) 10,5.</i> .....	24
<i>Figura 4-5: Potencial zeta para as dispersões de alumina em diferentes pHs.</i> .....	25
<i>Figura 4-6: Teste de sedimentação em função do tempo para as dispersões de alumina em diferentes valores de pH.</i> .....	26
<i>Figura 4-7: Fotografia do experimento de sedimentação das dispersões de alumina em diferentes pHs em função do tempo para (a) 1 dia e (b) 7 dias</i> .....	27
<i>Figura 4-8: Porosidade aparente das membranas preparadas com dispersões de alumina em diferentes pHs.</i> .....	28
<i>Figura 4-9: Membranas cerâmicas tubulares para diferentes valores de pH.</i> .....	30
<i>Figura 4-10: Micrografias das superfícies (a) interna e (b) externa para as membranas preparadas a partir das dispersões com pH.</i> .....	32
<i>Figura 4-11: Micrografias da seção transversal para as membranas preparadas a partir das dispersões com diferentes valores de pH)</i> .....	33

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2-1: Classificação das membranas de acordo com o tamanho dos poros, mecanismo de separação e aplicação. ....</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 2-2: Principais áreas de aplicação dos PSM. ....</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2-3: Principais materiais utilizados na preparação de membranas orgânicas. ....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2-4: Comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas. ....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 4-1: Análise química da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CT3000SG. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 4-2: Viscosidade dinâmica das dispersões de alumina preparadas com diferentes valores de pH e na temperatura de 20 °C. ....</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 4-3: Retração linear das membranas preparadas com dispersões de alumina em diferentes pHs. ....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4-4: Percentual da espessura compactada em relação a espessura total para as membranas cerâmicas preparadas com os diferentes pHs. ....</i>	<i>31</i>

---

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CC - *Centrifugal Casting*

DRX - Difração de raios-X

EPDM – Borracha de Etileno-Propileno-Dieno M-Class

EVA - Espuma vinílica acetinada

FRX - Fluorescência de raios-X

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MF - Microfiltração

MM - Massa da amostra submersa em água

MS - Massa da amostra seca

MU - Massa da amostra úmida

NF - Nanofiltração

OI - Osmose inversa

PA - Porosidade aparente

PSM - Processos de separação por membranas

PVA – Poli(acetato de vinila)

rpm - Rotações por minuto

Stub – Suporte porta amostras do microscópio eletrônico de varredura

UF - Ultrafiltração

**SUMÁRIO**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo geral.....	2
1.2	Objetivos específicos.....	2
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1	Processos de separação por membranas.....	3
2.1.1	Vantagens e limitações dos PSM.....	4
2.1.2	Principais aplicações.....	4
2.2	Materiais para preparação de membranas.....	5
2.2.1	Membranas orgânicas.....	5
2.2.2	Membranas Inorgânicas.....	6
2.2.3	Vantagens das membranas inorgânicas.....	6
2.3	Técnicas para preparação de membranas inorgânicas.....	7
2.3.1	<i>Centrifugal casting</i> .....	8
2.3.2	Características do <i>centrifugal casting</i> .....	9
2.4	Estabilidade de dispersões cerâmicas.....	10
2.4.1	Sistemas coloidais.....	10
2.4.2	Influência do pH em dispersões de alumina.....	11
2.4.3	Influência de dispersantes.....	13
2.4.4	Considerações finais.....	14
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>15</b>
3.1	Materiais.....	15
3.2	Caracterização da alumina.....	15
3.2.1	Análise granulométrica.....	15
3.2.2	Avaliação das fases da alumina.....	16
3.2.3	Avaliação dos elementos químicos.....	16
3.3	Preparação das dispersões de alumina.....	16
3.4	Caracterização das dispersões de alumina.....	17
3.4.1	Viscosidade.....	17
3.4.2	Microscopia ótica.....	17
3.4.3	Potencial Zeta.....	17
3.4.4	Sedimentação.....	17

---

3.5	<b>Preparação das membranas cerâmicas tubulares</b> .....	<b>18</b>
3.6	<b>Caracterização das membranas</b> .....	<b>19</b>
3.6.1	Retração linear.....	19
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	19
3.6.3	Porosidade aparente.....	19
3.6.4	Análise estatística.....	20
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>21</b>
4.1	<b>Caracterização da alumina</b> .....	<b>21</b>
4.1.1	Análise granulométrica.....	21
4.1.2	Avaliação das fases da alumina.....	22
4.1.3	Avaliação dos elementos químicos.....	22
4.2	<b>Caracterização das dispersões de alumina</b> .....	<b>23</b>
4.2.1	Viscosidade dinâmica.....	23
4.2.2	Microscopia ótica.....	24
4.2.3	Potencial zeta.....	25
4.2.4	Sedimentação.....	26
4.3	<b>Caracterização das membranas cerâmicas</b> .....	<b>28</b>
4.3.1	Porosidade aparente.....	28
4.3.2	Retração linear.....	29
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	30
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>35</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>36</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas vêm ganhando importância no meio industrial devido às suas vantagens, em alguns casos, se comparados aos processos de separação convencionais, como destilação, decantação, centrifugação, entre outros. Um dos desafios desta tecnologia é o desenvolvimento de membranas com características de fluxo e seletividade adequados. As membranas podem ser fabricadas a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos e existem diferentes técnicas para a preparação (como por exemplo inversão de fase, extrusão, *slip casting*, *centrifugal casting*) a qual deve ser selecionadas em função da aplicação desejada.

*Centrifugal casting* é o nome dado ao processo que faz o uso da força centrífuga para formar membranas cerâmicas tubulares com uma estrutura hierárquica. Neste processo, uma velocidade de rotação elevada de 3000 a 8000 rpm é aplicada em um molde contendo uma dispersão cerâmica (pó cerâmico e solvente). Devido à aplicação da força centrífuga as partículas se depositam na parede do molde e ocorre uma separação parcial do solvente. Após, é realizado o processo de secagem em um ambiente com umidade e temperatura controladas, e então os corpos-verdes cerâmicos são sinterizados.

No processo de *centrifugal casting* a estabilidade da dispersão cerâmica interfere diretamente na processabilidade dos materiais e, posteriormente, nas características da membrana obtida; quando se aplica esta técnica para a preparação de membranas cerâmicas, normalmente, são utilizados dispersantes para auxiliar no preparo das dispersões. Desta maneira, estudar a estabilidade de dispersões de alumina utilizando soluções alternativas aos dispersantes, como por exemplo, alterações no valor de pH, torna-se importante para viabilizar o processo de preparação de membranas cerâmicas tubulares.

## 1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a estabilidade de dispersões de alumina comercial, visando à preparação de membranas cerâmicas tubulares, utilizando a técnica de *centrifugal casting*.

## 1.2 Objetivos específicos

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

- estudar a influência do pH na dispersão das partículas da alumina comercial CT3000SG;
- caracterizar as dispersões preparadas em diferentes pHs com relação ao potencial zeta, à viscosidade, à sedimentação e à homogeneidade (microscopia óptica);
- preparar membranas cerâmicas tubulares a partir das diferentes dispersões preparadas utilizando a técnica de *centrifugal casting*;
- caracterizar as membranas preparadas com relação à morfologia, porosidade aparente e retração linear.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

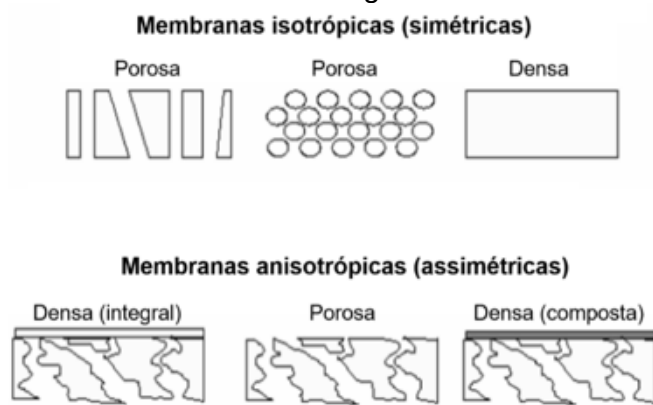
Este capítulo busca contextualizar o trabalho proposto, fornecendo conhecimento teórico que aborda a importância das membranas cerâmicas para os processos de separação. Ainda, ressalta como as principais características da dispersão de alumina influenciam na preparação de membranas cerâmicas tubulares pela técnica de *centrifugal casting*.

### 2.1 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) têm se mostrado um dos mais promissores processos de separação na indústria química. As membranas podem ser definidas como uma barreira que restringe a passagem parcial ou total de alguma substância química devido as suas características.

Dentre as características que fazem os PSM serem muito estudados está a possibilidade de controlar a taxa de permeado através de membrana por características tanto físicas quanto físico-químicas. Para separações de substâncias por propriedades físicas são usadas membranas porosas, enquanto por propriedades físico-químicas podem ser usadas tanto as membranas densas quanto as porosas (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; HABERT et al., 2006). Na Figura 2-1 está apresentada a classificação das membranas de acordo com as diferentes morfologias e estruturas existentes.

Figura 2-1: Representação esquemática da classificação das membranas quanto à morfologia.



Fonte: adaptado de Habert; Borges; Nobrega (2006)

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) as membranas podem ser classificadas quanto o seu tamanho de poros, mecanismo de separação e/ou aplicação, conforme apresentado na Tabela 2-1 (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017).

Tabela 2-1: Classificação das membranas de acordo com o tamanho dos poros, mecanismo de separação e aplicação.

Tipo	Tamanho de poro (nm)	Mecanismo de separação	Aplicação
<b>Macroporosa</b>	50	Peneira	Ultrafiltração, microfiltração
<b>Mesoporosa</b>	2 – 50	Difusão de Knudsen	Ultrafiltração, microfiltração, separação de gases
<b>Microporosa</b>	< 2	Difusão microporosa	Separação de gases
<b>Densa</b>	-	Solução - Difusão	Separação de gases, reações

Fonte: Koros, William J; Ma, Y, H; Shimidzu (1996)

### 2.1.1 Vantagens e limitações dos PSM

Os PSM apresentam algumas vantagens frente aos processos convencionais de separação, como por exemplo, a economia de energia, uma vez que não é necessária a mudança de fase das substâncias, a elevada seletividade, a possibilidade de separação de produtos termolábeis e a facilidade de escalonamento. Porém como limitação, pode ser citada a redução do fluxo de permeado durante o tempo de operação devido à formação de *fouling*, fenômeno que consiste na deposição e acumulação de sólidos na superfície das membranas e pode ser causado por sólidos orgânicos, inorgânicos ou por microrganismos (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; HABERT et al., 2006).

### 2.1.2 Principais aplicações

Os PSM têm sido utilizados nos mais diversos setores de atividades, como por exemplo, na indústria química, na indústria alimentícia e no tratamento de água. Na Tabela 2-2 estão apresentadas algumas das principais aplicações dos PSM.

Tabela 2-2: Principais áreas de aplicação dos PSM.

Área	Aplicações
<b>Química</b>	Quebra do azeótropo benzeno/hexano, recuperação de H <sub>2</sub> – síntese da amônia, fracionamento CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , fracionamento do ar: gás inerte e de corrente rica em O <sub>2</sub> .
<b>Biotecnologia e farmacêutica</b>	Separação de substâncias termolábeis, desidratação de etanol, purificação de enzimas, fracionamento de proteínas, esterilização de meios de fermentação, bioreatores a membranas.
<b>Alimentícia e bebidas</b>	Concentração de leite, concentração do soro de queijo, concentração de sucos de fruta, clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas.
<b>Tratamento de Águas</b>	Dessalinização de águas, eliminação de traços de orgânicos, tratamento de esgotos municipais, desmineralização de águas para caldeiras, água ultrapura para indústria eletrônica.
<b>Tratamento de Despejos Industriais</b>	Separação água/óleo, recuperação de índigo e PVA – indústria têxtil, recuperação de íons metálicos – indústria do couro, recuperação de proteínas – indústria de laticínio, tratamento águas – indústria papel e celulose.
<b>Medicina</b>	Rim artificial – hemodiálise, pulmão artificial – oxigenadores, ar enriquecido em oxigênio, esterilização de soluções injetáveis, dosagem controlada de remédios.

Fonte: adaptado de Habert; Borges; Nobrega (2006)

## 2.2 Materiais para preparação de membranas

As membranas podem ser preparadas utilizando diversos materiais, uma primeira classificação pode ser feita entre as membranas naturais, como a parede celular, por exemplo, e as sintéticas. Dentro das membranas sintéticas ainda é possível subdividir em outros grupos, as orgânicas e as inorgânicas (MULDER, 1996).

### 2.2.1 Membranas orgânicas

O principal material utilizado para a preparação de membranas orgânicas são os polímeros. Os polímeros são formados de macromoléculas com apreciável força intermolecular (garantem coesão, facilidade de formar filmes autosurpotados e boas propriedades mecânicas). A noção de mobilidade segmental das cadeias é importante ser ressaltada, pois, dependendo da temperatura e flexibilidade da cadeia, é o que permite interpretar o movimento difusional de outras moléculas. Na Tabela 2-3 são apresentados os principais materiais poliméricos utilizados na preparação de membranas (HABERT et al., 2006).

Tabela 2-3: Principais materiais utilizados na preparação de membranas orgânicas.

<b>Materiais poliméricos</b>	
Acetato de celulose	Poli(álcool vinílico)*
Poli(sulfona)	Poli(dimetil siloxano)*
Poli(éter sulfona)	Poli(uretana)*
Poli(acrilonitrila)	EPDM*
Poli(éter imida)	EVA*
Poli(carbonato)	*Polímeros para pele densa de membranas compostas

Fonte: adaptado de Habert; Borges; Nobrega (2006)

## 2.2.2 Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas podem ser divididas em metálicas, cerâmicas e, atualmente, as de carbono. Normalmente, as primeiras são obtidas através da sinterização de pó metálico (como por exemplo, membranas de tungstênio e molibdênio). Os materiais mais utilizados para a preparação de membranas cerâmicas são a titânia, a sílica, as zeólitas e a alumina. (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; MULDER, 1996), enquanto as membranas de carbono são geralmente obtidas a partir da pirólise de um filme polimérico (HAMM et al., 2017).

A alumina ou óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) é uma matéria-prima abundante e de baixo custo. Na indústria microeletrônica é o material cerâmico mais utilizado devido a sua resistência à abrasão, ao desgaste e sua resistência a altas e baixas temperaturas (RIEDEL, 1999).

## 2.2.3 Vantagens das membranas inorgânicas

As membranas inorgânicas apresentam diversas vantagens com relação às membranas poliméricas. Dentre elas é possível destacar: a elevada resistência térmica, pois enquanto os polímeros raramente suportam temperaturas acima dos 300 °C, as membranas cerâmicas podem operar até 800 °C; a elevada estabilidade química, uma vez que podem ser utilizadas em uma faixa mais ampla de pHs facilitando o processo de limpeza e possuem maior resistência para aplicação em pressões elevadas (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; MULDER, 1996).

Na Tabela 2-4 é apresentado um comparativo entre as principais propriedades das membranas orgânicas e inorgânicas.

Tabela 2-4: Comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas.

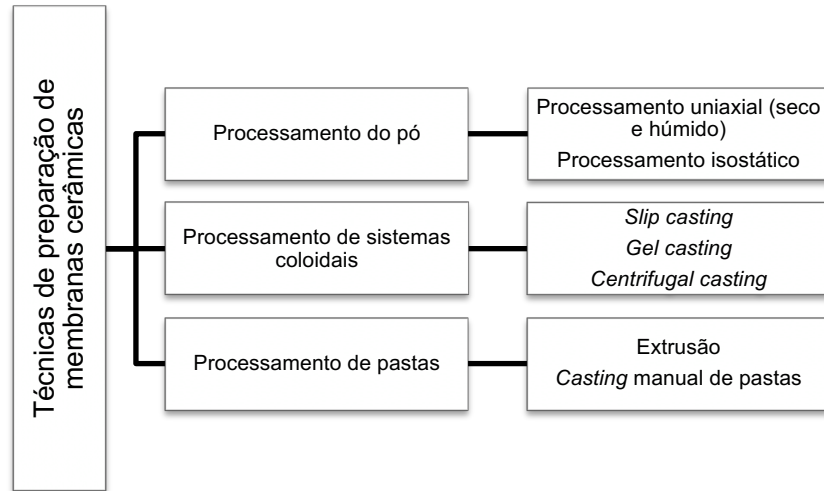
Propriedade	Membranas inorgânicas	Membranas orgânicas
<b>Aplicação</b>	MF, UF	MF, UF, NF, OI
<b>Resistência térmica</b>	Cerâmicas < 250 °C Carvão/Grafite < 180 °C Aço < 400 °C	Acetato de Celulose < 40 °C Polissulfona < 90 °C Aramida < 45 °C Poliacrolonitrila < 60 °C Polipropileno < 70 °C
<b>Faixa de pH</b>	0 – 14	Maioria dos polímeros: 2-12 Acetato de celulose: 4,5 < pH < 6,5
<b>Resistência mecânica</b>	Boa	Média a ruim, necessita de suporte
<b>Tolerância a materiais oxidantes</b>	Boa	Depende do polímero, tempo de contato e concentração do oxidante (a maioria dos polímeros não resiste à ação de oxidantes)
<b>Compactação</b>	Não	Sim
<b>Vida útil</b>	10 anos	5 anos

Fonte: Cardot (1999).

### 2.3 Técnicas para preparação de membranas inorgânicas

Existem diversas técnicas para a preparação de membranas cerâmicas, sendo as mais comuns: a extrusão – passagem forçada de uma pasta cerâmica através de um perfil; a prensagem – compressão de uma pasta cerâmica em um molde; o *slip casting* – um sistema coloidal cerâmico é colocado em um molde poroso até que a água na suspensão seja absorvida pelo molde; o *tape casting* – uma esteira faz com que a pasta cerâmica passe por um lamina e assim forme uma camada fina; o *centrifugal casting* - um sistema coloidal cerâmico é vertido em um molde e o qé rotacionado com elevada velocidade, assim as forças centrífugas fazem a separação do solvente (DA SILVA BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; KANG; LI, 2007). Um esquema das principais técnicas de preparação de membranas cerâmicas é apresentado na Figura 2-2.

Figura 2-2: Principais técnicas de preparação de membranas cerâmicas.



Fonte: Adaptado de Monash; Pugazhenth; Saravanan (2013).

### 2.3.1 Centrifugal casting

O *centrifugal casting* (CC) é uma técnica de preparação de membranas que utiliza a força centrífuga para promover a separação de um material particulado disperso em um solvente, conforme ilustrado na Figura 2-3.

Figura 2-3. Representação esquemática das forças envolvidas no processo de *centrifugal casting*.



No CC um molde cilíndrico é preenchido com uma dispersão de pó e solvente, em seguida o molde é rotacionado ao redor do seu próprio eixo fazendo com que as partículas do pó se movam em direção à parede do tubo e ocorra a separação do solvente utilizado, moldando assim a membrana (KUMAR, 2013).

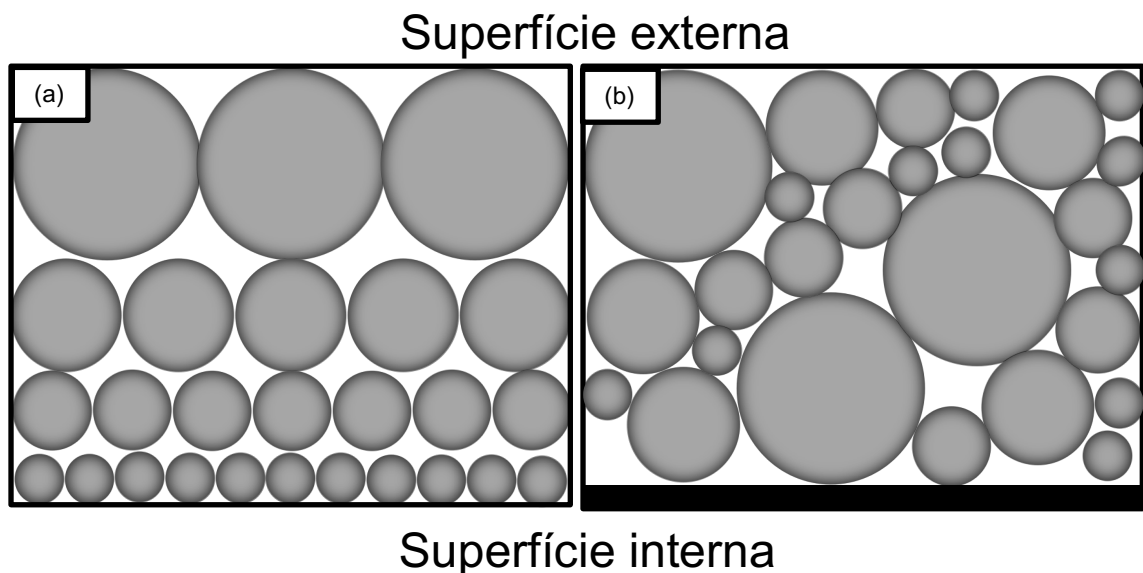


### 2.3.2 Características do *centrifugal casting*

Uma das principais características da técnica de CC é que os aglomerados contendo partículas de maior tamanho, geralmente com maior massa, presentes na dispersão movem-se primeiro para a parede do molde, seguidos pelos de tamanho menor. Assim, a qualidade da parede externa da membrana tubular depende da qualidade da superfície do molde, enquanto a superfície interna depende da qualidade da dispersão, especialmente da quantidade das partículas menores (BURGGRAAF; COT, 1996; STEENKAMP et al., 2002). Durante o processo de preparação do tubo cerâmico, também é preciso controlar a velocidade de centrifugação e a distribuição do tamanho de partículas da dispersão, pois estes são os principais parâmetros que afetam o tamanho médio dos poros da membrana.

O efeito da alta velocidade de compactação é ilustrado na Figura 2-4 (a). Como o empacotamento ocorre de forma rápida, as partículas se distribuem de modo monodisperso, gerando então um gradiente de densidade de empacotamento ao longo da seção transversal das membranas tubulares.

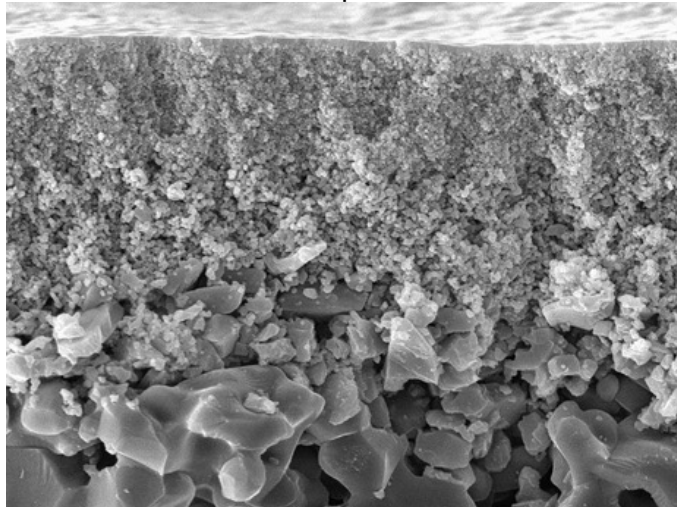
Figura 2-4: Representação esquemática do empacotamento (a) monodisperso e (b) aleatório.



\* faixa preta, na parte inferior de (b), representa a redução do espaço ocupado pelas partículas  
Fonte: Oliveira et al. (2000)

As principais vantagens da utilização do CC na preparação de membranas tubulares cerâmicas são a possibilidade de obtenção de membranas com assimetria axial, i.e., com estrutura interna altamente densa e com uma gradiente de poros através da espessura facilitando os processos de separação (KUMAR, 2013). Na Figura 2-5, observa-se uma distribuição hierárquica do tamanho de partículas para uma membrana comercial de oxido de titânio preparada através da técnica de CC.

Figura 2-5: Seção transversal da membrana comercial de ultrafiltração de  $\text{TiO}_2$  da empresa Inopor.



Fonte: Inopor (2018).

Contudo, uma das limitações encontradas na preparação de membranas cerâmicas é a estabilidade das dispersões iniciais, uma vez que parâmetros como viscosidade, envelhecimento e sedimentação influenciam a processabilidade dos materiais cerâmicos (SALES et al., 2007).

## 2.4 Estabilidade de dispersões cerâmicas

### 2.4.1 Sistemas coloidais

Sistemas coloidais são suspensões de partículas que apresentam ao menos uma de suas dimensões entre 1 nm a 1  $\mu\text{m}$ . A principal característica de sistemas coloidais é a elevada área superficial de contato existente entre as partículas e o meio no qual encontram-se dispersos. Com isso, as forças superficiais têm influência direta no comportamento reológico das suspensões, além da formação de aglomerados de

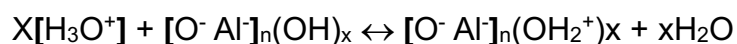
partículas afetar a microestrutura do material cerâmico (DE VASCONCELOS; PEREIRA; FONSECA, 2005; LEWIS, 2000; OLIVEIRA et al., 2000). A estabilidade de um sistema coloidal tem forte relação com a carga superficial das partículas. A combinação de forças de van der Waals, atrativas, e forças eletrostáticas, repulsivas, são fundamentais para a compreensão do comportamento e da estabilidade de soluções coloidais (PASHLEY; KARAMAN, 2004). Em meio aquoso, a estabilidade pode ser controlada através do pH ou pela adsorção de uma cadeia polimérica sobre a superfície da partícula (BOUHAMED; BOUFI; MAGNIN, 2005; ZUPANČIČ; LAPASIN; KRISTOFFERSSON, 1999).

O estudo dos fenômenos envolvidos no processamento coloidal tem conduzido a avanços em diferentes áreas, como por exemplo, no processamento cerâmico, plásticos, borracha, tintas, detergentes, papel, análise do solo, produtos alimentícios, tecidos, precipitação, cromatografia, troca iônica, flotação e catálise heterogênea, em que os materiais e técnicas utilizando suspensões de dimensões coloidais assumem importância (BAXTER et al., 1992). Desta maneira é válido ressaltar a importância do estudo do comportamento de dispersões de alumina, visando à preparação de membranas cerâmicas com propriedades estruturais adequadas.

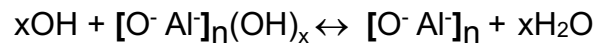
#### 2.4.2 Influência do pH em dispersões de alumina

A alumina em contato em um meio aquoso pode adquirir cargas superficiais negativas ou positivas através de reações do grupo hidroxila superficial. Quando os íons determinantes do potencial de superfície são os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , a quantidade de sítios positivos, negativos ou sem carga dependerá do pH do meio. Quando se altera o pH, pode-se esquematizar para a alumina modificações na superfície da partícula conforme descrito a seguir.

- a) Suspensão de alumina em meio aquoso ácido: a superfície hidratada da partícula de alumina sofre protonação, apresentando majoritariamente carga positiva em sua superfície:



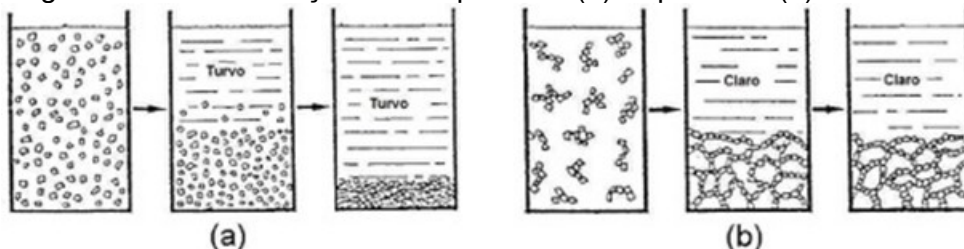
- b) Suspensão de alumina em meio aquoso alcalino: ocorre desprotonação fazendo com que a superfície da alumina apresente maior quantidade de sítios negativos, segundo a reação:



Estas representações correspondem a simplificações das espécies presentes no meio, como a representação de somente uma hidroxila ligada ao óxido de alumínio, na realidade pode-se ter “pontes hidroxílicas” unindo os átomos de alumínio. O pH da suspensão exerce forte efeito sobre as cargas superficiais das partículas de alumina; existe um determinado valor de pH em que as quantidades de íons determinantes do potencial ( $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ ) são iguais. Este valor de pH é denominado ponto de carga zero (p.c.z.) da partícula e pode variar de alumina para alumina (YOKOSAWA, 2001).

Além disso, a carga superficial da alumina pode fazer com que as partículas se encontrem dispersas ou floculadas. As suspensões dispersas apresentam baixa viscosidade, permitindo a utilização de maiores concentrações de sólidos no processo, reduzindo os custos envolvidos nas etapas posteriores de eliminação de água. No caso de suspensões contendo partículas floculadas, a sedimentação dos aglomerados é favorecida, promovendo uma rápida separação entre fases, prejudicando a homogeneidade e estabilidade da dispersão. Na Figura 2-6 está esquematizado o processo de sedimentação para suspensões dispersas e floculadas (OLIVEIRA et al., 2000).

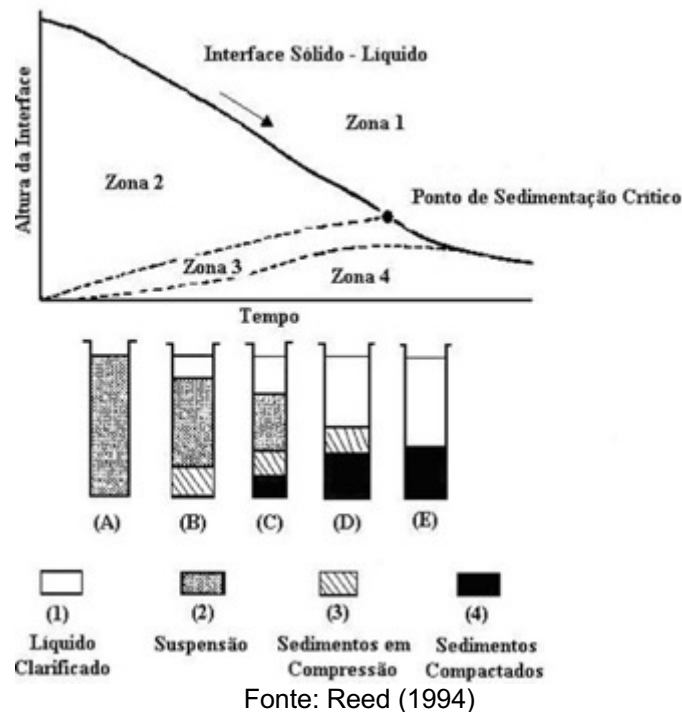
Figura 2-6: Sedimentação em suspensões (a) dispersas e (b) floculadas.



Fonte: Oliveira et al. (2000)

Na Figura 2-7 está apresentada uma imagem das diferentes zonas interfaciais da dispersão que são formadas em função do tempo de sedimentação que são utilizadas para avaliar a natureza do sedimentado em testes de sedimentação.

Figura 2-7: Representação esquemática das etapas da sedimentação em função do tempo.



### 2.4.3 Influência de dispersantes

Os dispersantes são moléculas, geralmente poliméricas, adicionadas à suspensão para modificar a superfície do sólido, adsorvendo-se a ela, a fim de gerar impedimento estérico, e em alguns casos cargas elétricas, que determinam as forças de repulsão entre as partículas, tornando o sistema estável (CASTRO; MURAD; GOUVÊA, 2004).

Um surfactante é um agente que se concentra na região interfacial entre o sólido e o líquido. Surfactantes que geram uma larga repulsão entre as partículas, vencendo atrações normais interpartículas, são chamados de dispersantes para o par sólido-líquido (KIRK-OTHMER, 2006).

A seleção de um dispersante adequado para otimizar as propriedades de um sistema é essencialmente dependente do solvente, das características do processo de conformação, e, especialmente, das propriedades físico-químicas do material particulado e da sua superfície. A utilização de agentes dispersantes para alcançar

propriedades adequadas de dispersão é considerada primordial no processamento coloidal e em produtos cerâmicos, sendo considerado o parâmetro mais importante para preparação de peças com alta qualidade e alto desempenho.

Estudos de sistemas coloidais aquosos de  $\alpha$ -alumina utilizam como principais dispersantes o polimetacrilato de sódio, poliacrilato de sódio (ORTEGA et al., 1997), polimetacrilato de amônio (SINGH et al., 2006), poliacrilato de amônio (STUDART; AMSTAD; GAUCKLER, 2007), citrato de amônio dibásico albumina 2-octanol (MÜLLER et al., 2004), policarboxilato de amônio (SINGH; BHATTACHARJEE; BESRA, 2002).

#### 2.4.4 Considerações finais

De acordo com o que foi exposto neste capítulo, a preparação de membranas utilizando a técnica de *centrifugal casting* é promissora, uma vez que é possível preparar membranas com alto empacotamento de partículas, superfícies externa e interna homogêneas, além de poder controlar o tamanho dos poros através da velocidade de centrifugação e do diâmetro das partículas na dispersão cerâmica.

Pode-se observar que, nos trabalhos citados, foram utilizados diferentes dispersantes para a preparação das dispersões de alumina, no entanto, foram encontrados poucos trabalhos na literatura que estudam a influência da modificação do pH das suspensões como uma alternativa para o uso de dispersantes. Dessa forma, apesar de ser uma alternativa com boas perspectivas para atingir resultados, os dispersantes são um custo adicional para o preparo das membranas. Por isso, este trabalho testou a utilização de um ácido e uma base para regular o pH das dispersões de alumina, sem adicionar qualquer outro dispersante, para a preparação de membranas cerâmicas tubulares.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo estão descritos os materiais e a metodologia utilizada para a preparação das dispersões de alumina comercial, assim como, o equipamento e as condições operacionais do processo de CC utilizado para a preparação das membranas tubulares cerâmicas e, finalmente, as análises realizadas para a caracterização das dispersões e das membranas cerâmicas obtidas.

#### **3.1 Materiais**

Os materiais utilizados na preparação das dispersões foram: alumina comercial CT3000SG cedida pela empresa Almatris (> 99 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); ácido clorídrico (37 %, Vetel, Brasil); hidróxido de amônia (27 %, Synth, Brasil) e água destilada. Visando facilitar a remoção das membranas dos moldes foi utilizada uma solução de éter de petróleo ACS (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) e vaselina (Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

#### **3.2 Caracterização da alumina**

Na caracterização da alumina comercial foram avaliadas a distribuição de tamanho de partículas, as fases predominantes e os elementos químicos presentes no pó.

##### **3.2.1 Análise granulométrica**

A avaliação da distribuição do tamanho de partículas da alumina comercial CT3000SG foi realizada através da análise granulométrica. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um analisador de partículas (CILAS, modelo 1180, França) com capacidade de detecção entre a faixa de 0,04 – 2500  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2 Avaliação das fases da alumina

A avaliação das fases predominantes da alumina comercial 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 (Phillips, modelo X'Pert MDP – tubo de raios X com radiação Cu K $\alpha$ , Canadá) passo de varredura de 0,05° numa região de 2 $\theta$  de 5° a 75°.

### 3.2.3 Avaliação dos elementos químicos

Para quantificar os elementos químicos presentes na alumina comercial CT3000SG utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um espectrômetro (Shimadzu, modelo XRF1800, Japão).

## 3.3 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DE ALUMINA

As dispersões foram preparadas utilizando uma proporção mássica de 60 % de alumina CT3000SG e 40 % de água destilada. Com o intuito de homogeneizar a dispersão foi utilizado um misturador mecânico automático (Fisatom, modelo 710, Brasil), o tempo de agitação utilizado foi de 10 minutos com uma velocidade de rotação de 1,5 rotações por minuto (rpm). Os pHs das dispersões testados neste trabalho foram 2, 4, 6, 8, 9,5 e 10,5 e foram ajustados utilizando soluções de ácido clorídrico (2 M) e de hidróxido de amônia (2 M).



### **3.4 Caracterização das dispersões de alumina**

#### **3.4.1 Viscosidade**

Para realizar as análises de viscosidade dinâmica, foram preparadas as dispersões com as mesmas condições previamente descritas. As viscosidades foram avaliadas utilizando um viscosímetro de bancada (Fungilab S.A., modelo V12003, Espanha).

#### **3.4.2 Microscopia ótica**

Visando caracterizar os aglomerados de partículas presentes nas dispersões utilizou-se a análise de microscopia ótica. A análise foi realizada em um microscópio ótico (Bioptika, modelo B100, Brasil) no modo transmitância com aumentos de 5x. As amostras foram preparadas espalhando a dispersão em uma placa de vidro.

#### **3.4.3 Potencial Zeta**

As amostras utilizadas na análise de pontecial zeta foram preparadas com uma concentração de 1 % (m/m) de alumina (1 g de alumina em 99 mL de água destilada). Os pHs avaliados foram 2, 4, 6, 8, 9,5 e 10,5 e foram ajustados utilizando soluções de ácido clorídrico (2 M) e de hidróxido de amônia (2 M).

A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um Potenciometro zeta (Brookheaven, modelo NanoBrook ZetaPALS, Estados Unidos). A análise foi feita com um volume de 1,5 mL da amostra acondicionada dentro de uma cubeta específica para o equipamento.

#### **3.4.4 Sedimentação**

O teste de sedimentação fornece informações importantes sobre o grau de dispersão e estabilidade das partículas de alumina na suspensão aquosa em diferentes condições de pH.

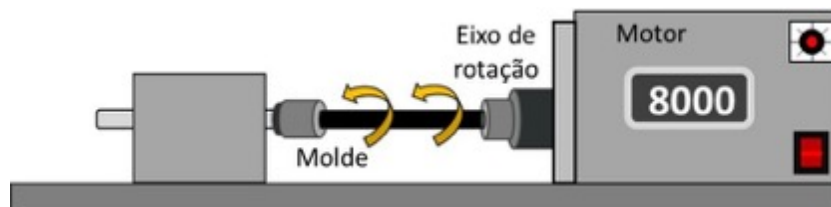
Os testes foram realizados utilizando provetas com um volume de 50 mL e a sedimentação foi observada durante 7 dias. Nas primeiras 12 horas, o volume de sedimentado foi avaliado de hora em hora; em seguida as avaliações foram realizadas

em 24 horas e 7 dias. A metodologia aplicada foi baseada em trabalhos da literatura (SOARES, 2009).

### 3.5 Preparação das membranas cerâmicas tubulares

As membranas tubulares foram preparadas através da técnica de *centrifugal casting*. Inicialmente as dispersões foram preparadas conforme descrito no item 3.3, em seguida a dispersão foi vertida no molde tubular de aço inoxidável (dimensões: comprimento: 150,00 mm e diâmetro interno: 10,45 mm) que foi previamente lubrificado com uma solução de éter de petróleo e vaselina, para facilitar a desmoldagem. Os moldes foram acondicionados no equipamento, conforme apresentado na Figura 3-1, e submetidos a uma velocidade de rotação de 8000 rpm durante 12 minutos. Em um primeiro momento, os tubos foram rotacionados por 10 minutos, então abriu-se o molde 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 3-1: Representação esquemática do equipamento de *centrifugal casting*.



Os tubos cerâmicos foram secos em uma câmara climática à temperatura de 25 °C e umidade de 60% durante 48 horas. Após a etapa de secagem os tubos cerâmicos verdes foram removidos do molde e submetidos ao processo de sinterização com uma taxa de aquecimento de 0,7 °C/min da temperatura ambiente até 100 °C e mantidos nesta temperatura durante 60 minutos; em seguida, utilizando a taxa de aquecimento de 5 °C/min foram aquecidos até 1100 °C e mantidos nesta temperatura durante 60 minutos, sendo então resfriados de forma natural até a temperatura ambiente.

## 3.6 Caracterização das membranas

### 3.6.1 Retração linear

A retração linear é obtida através das maiores dimensões dos corpos-de-prova, geralmente, o comprimento inicial ( $L_i$ ) e final ( $L_f$ ). Assim, para determinar a retração linear após a sinterização das membranas cerâmicas foram necessários o comprimento e o diâmetro dos corpo-de-prova verde ( $L_i$ ) – obtidos através das dimensões dos moldes, e as mesmas dimensões depois da sinterização ( $L_f$ ), sendo medidos com um paquímetro digital (TMX, modelo PD150). A determinação da retração linear ( $R_l$ ) foi calculada utilizando a Equação 1, e o valor foi expresso em termos percentuais (AMORÓS, 2004).

$$R_l(\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (1)$$

### 3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície externa, interna e da seção transversal das membranas cerâmicas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (10 kV ou 15 kV, com recobrimento de ouro) em cada pH testado. As amostras foram fraturadas manualmente e acomodadas nos *stubs* com o auxílio de uma fita de carbono. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, em um microscópio eletrônico de varredura (JOEL, modelo JSM 6060, Japão).

### 3.6.3 Porosidade aparente

A porosidade aparente ( $PA$ ) das membranas cerâmicas preparadas foi determinada pelo método de Arquimedes (imersão) utilizando água destilada. Esta análise foi realizada com base na norma ISO 10545-3 e em trabalhos disponíveis da literatura (DUTRA; PONTES, 2002). As amostras foram colocadas em uma estufa para secar 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 (Exacta, modelo PL320A3), para a obtenção da massa seca ( $MS$ ) da amostra. Após isso, as amostras foram colocadas em água destilada na temperatura de 100 °C por 2 horas; após o resfriamento foram novamente pesadas, obtendo-se a

massa da amostra úmida ( $MU$ ) e por fim, foi medido a massa da amostra submersa em água ( $MM$ ). Assim, a porosidade aparente ( $PA$ ) foi determinada conforme a Equação 2.

$$PA(\%) = \frac{MU-MS}{MU-MM} \times 100 \quad (2)$$

#### 3.6.4 Análise estatística

Os resultados de porosidade aparente e viscosidade foram submetidos à análise estatística levando em consideração os tubos preparados com dispersões de alumina em diferentes valores de pH. As análises de variância entre as amostras e o Teste de Tukey foram feitos no software STATISTICA 8.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA) com nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

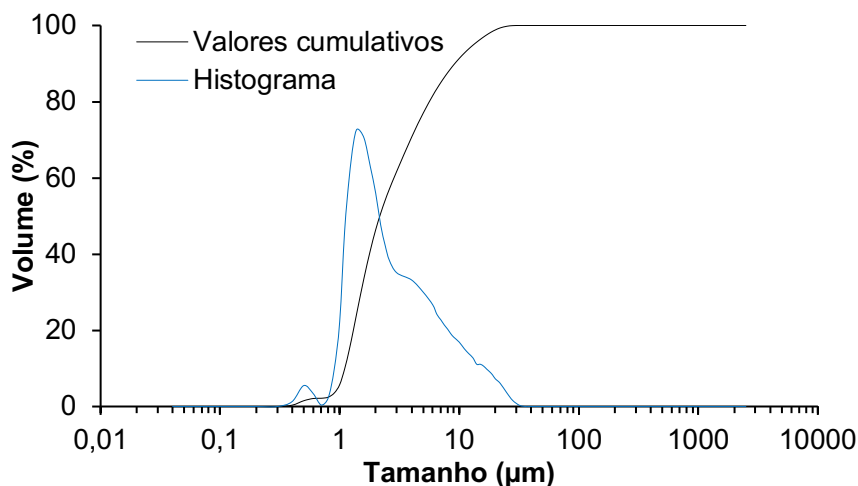
Este capítulo apresenta os resultados da caracterização da alumina comercial, da estabilidade das dispersões preparadas com diferentes valores de pH e a caracterização das membranas preparadas com as diferentes dispersões. Além disso, esses resultados são discutidos com base em trabalhos apresentados na literatura, buscando elucidar alguns fenômenos envolvidos na formação das membranas obtidas.

### 4.1 Caracterização da alumina

#### 4.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para verificar o diâmetro médio das partículas de alumina e a distribuição de tamanho de partículas. Na Figura 4-1 estão apresentados os valores de tamanho de partícula acumulado e o histograma.

Figura 4-1: Análise granulométrica da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CT3000SG.

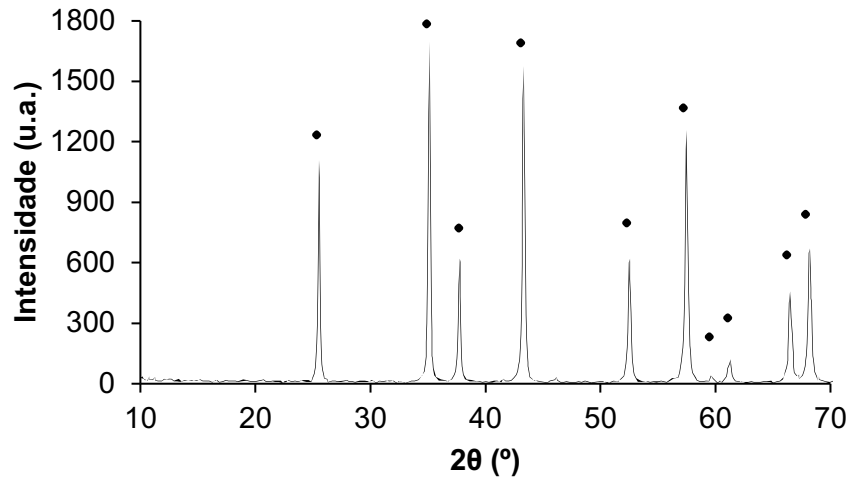


Analisando a curva de valores cumulativos, foi observado um valor de  $D_{50} = 2,17 \mu\text{m}$ , ou seja, 50 % das partículas da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CT3000SG apresentam diâmetro menor ou igual a  $2,17 \mu\text{m}$ . O tamanho de partícula encontrado na análise foi diferente do valor fornecido pelo fabricante da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CT3000SG ( $D_{50} = 0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ ). Esta diferença pode ser devido à análise granulométrica ter sido realizada sem a utilização de um agente dispersante, podendo ter ocorrido a formação de aglomerados durante a realização da análise.

### 4.1.2 Avaliação das fases da alumina

Com o intuito de verificar as fases presentes na alumina comercial, foi realizado o DRX. Na Figura 4-2 está apresentado o difratograma da alumina comercial, onde observam-se picos característicos apenas da alumina fase alfa.

Figura 4-2: Difratograma da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CT3000SG ( $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



### 4.1.3 Avaliação dos elementos químicos

Na Tabela 4-1 estão apresentados os resultados de análise química realizada pela técnica de FRX. A pureza da alumina é superior a 99 %, o que é um valor satisfatório e está de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4-1: Análise química da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CT3000SG.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,03
$\text{SiO}_2$	0,56
$\text{CaO}$	0,19
$\text{Na}_2\text{O}$	0,14
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05
$\text{TiO}_2$	0,03

Soares (2009) caracterizou a alumina CT-3000SG da empresa Almatris, o autor encontrou valores similares aos encontrados neste trabalho para as análises DRX e FRX. Para a análise granulométrica o autor encontrou valores semelhantes aos reportados pelo fornecedor, uma vez que na análise para caracterização do diâmetro de partícula foi utilizado agente dispersante.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES DE ALUMINA

### 4.2.1 Viscosidade dinâmica

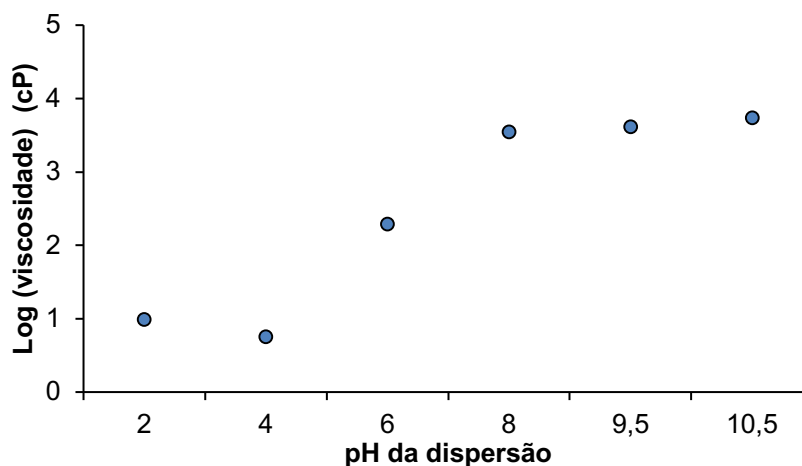
Na Tabela 4-2 são apresentados os resultados da análise de viscosidade dinâmica para as dispersões nos diferentes valores de pH estudados enquanto na Figura 4-3 são apresentados os valores de forma logarítmica, ou seja ( $\log(\text{viscosidade})$ ), para demonstrar o comportamento da viscosidade com o aumento do pH. É possível verificar que com a variação do pH ácido para o pH básico, os valores cresceram de forma praticamente exponencial, sendo que a menor viscosidade encontrada foi para os pHs 2, 4 e 6, sendo que para estes pHs não houve diferença estatística. Sendo assim, a processabilidade das dispersões com pH ácido é mais fácil se comparada com os pHs básicos.

Tabela 4-2: Viscosidade dinâmica das dispersões de alumina preparadas com diferentes valores de pH e na temperatura de 20 °C.

pH	Viscosidade (cP)
2	$9,6 \pm 0,3^c$
4	$5,6 \pm 0,8^c$
6	$193 \pm 15^c$
8	$3511 \pm 470^b$
9,5	$4081 \pm 363^{a,b}$
10,5	$5380 \pm 449^a$

\*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ).

Figura 4-3: Viscosidade dinâmica das dispersões de alumina preparadas com diferentes valores de pH e na temperatura de 20 °C.



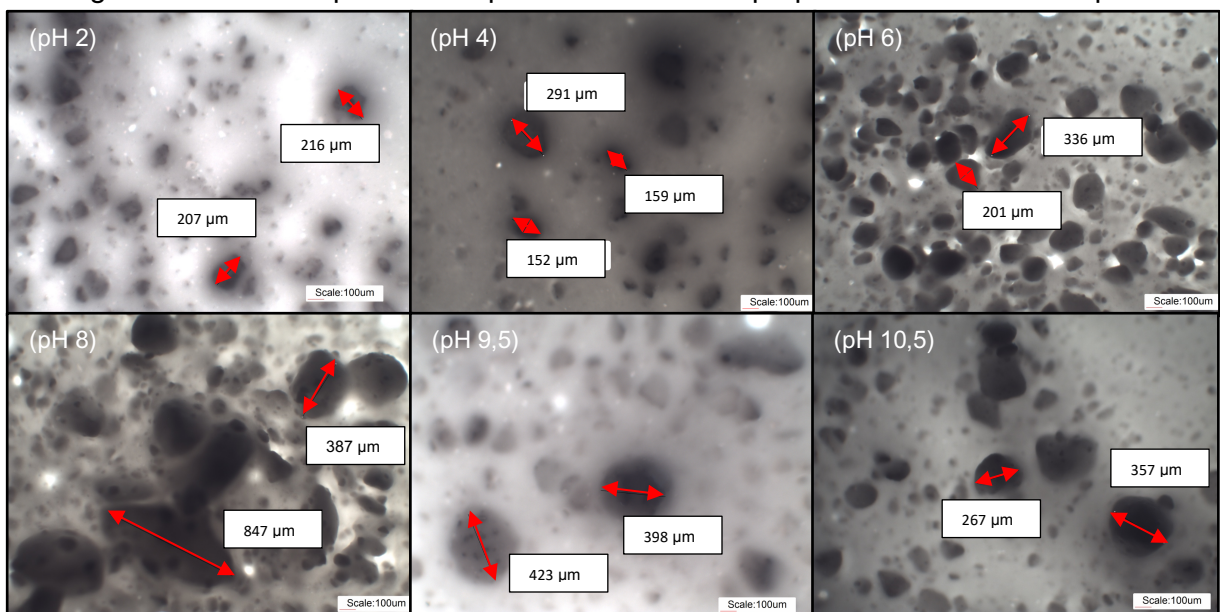
A variação do pH das dispersões altera a carga superficial das partículas influenciando diretamente na reologia das suspensões, uma vez que para pHs básicos, as partículas encontram-se floculadas, e para pHs ácidos, as partículas estão dispersas (OLIVEIRA et al., 2000).

Hidber, Graule, Gauckler (1996) realizaram ensaios de viscosidade em função do pH para dispersões de  $\alpha$ -alumina utilizando a proporção de 70 % m/m e ácido cítrico como agente dispersante. Os valores de viscosidade encontrados pelos autores sem o uso de dispersante seguem a mesma tendência do presente trabalho, ou seja, com o aumento do pH a viscosidade aumentou de maneira exponencial.

#### 4.2.2 Microscopia ótica

As análises de microscopia ótica foram realizadas a fim de verificar o tamanho dos aglomerados de partícula formados para as diferentes dispersões preparadas. Na Figura 4-4 estão apresentadas as imagens de microscopia ótica obtidas no modo transmitância, com uma ampliação de 5x.

Figura 4-4: Microscopias das dispersões de alumina preparadas em diferentes pHs.



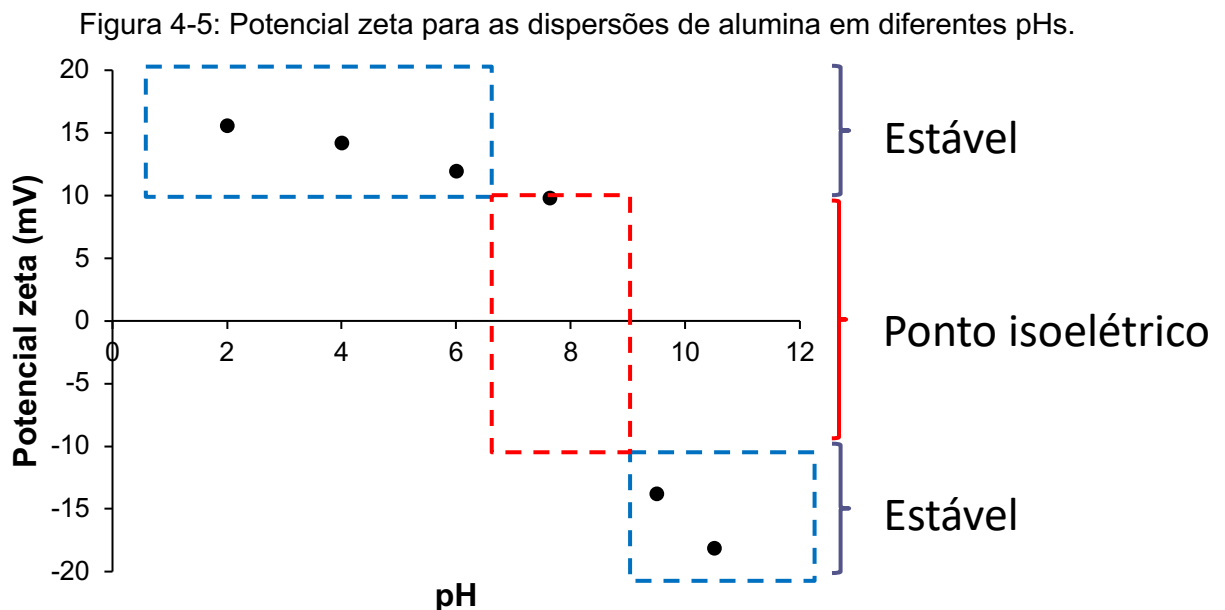
Analisando o tamanho os aglomerados de partícula (pontos escuros nas imagens) para todos os pHs, observa-se que para os pHs ácidos, o tamanho das



partículas é menor do que para os pHs básicos, corroborando com os resultados de viscosidade, pois a reologia de suspensões com aglomerados maiores é dificultada. Adicionalmente, pela análise da Figura 4-4 (d) que apresenta a imagem para a dispersão com pH 8, o qual é o pH da dispersão sem realizar ajustes, observa-se um aglomerado com diâmetro superior a todos os demais (847  $\mu\text{m}$ ). Esse resultado pode indicar que a adição de ácido ou base, para ajustar o pH, modifica as cargas superficiais das partículas propiciando uma maior dispersão, favorecendo a formação de aglomerados com menores tamanhos.

#### 4.2.3 Potencial zeta

A análise de potencial zeta é uma medida da estabilidade das suspensões preparadas com diferentes valores de pH e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4-5. É possível observar que para os pHs mais extremos, ou seja, 2 e 10,5, a suspensão apresentou uma maior estabilidade, uma vez que nesses pHs o potencial zeta apresenta os maiores valores em módulo.

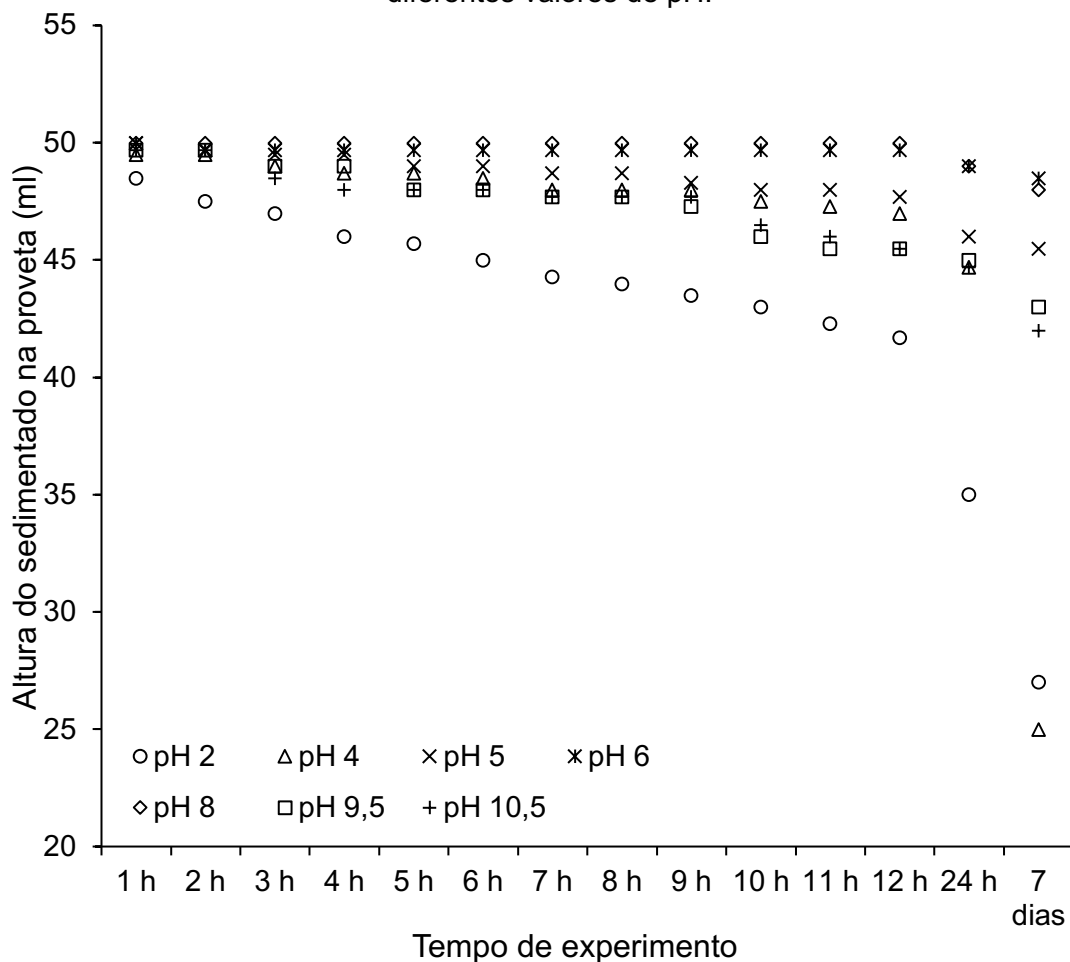


Soares (2009) fez um estudo do potencial zeta em função do pH para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CT3000SG, utilizando diferentes dispersantes, e os valores de potencial zeta encontrados na ausência de dispersantes apresentaram comportamento semelhante ao encontrado neste estudo, ou seja, positivo nos pHs ácidos, negativo nos pHs básicos e o ponto isoelétrico entre os pHs 8 e 9,5.

#### 4.2.4 Sedimentação

Dispersões mais estáveis facilitam a etapa de conformação e, além disto, dispersões que se mantêm estáveis por maior tempo, ampliam a escala de tempo que podem ser utilizadas no processamento. Medidas em função do tempo podem prever o comportamento da viscosidade e do tamanho das partículas, em situações que exigem maior tempo de processamento. Na Figura 4-6 estão apresentados os volumes de sedimentado para cada pH testado em função do tempo.

Figura 4-6: Teste de sedimentação em função do tempo para as dispersões de alumina em diferentes valores de pH.



Pode-se observar que o volume de sedimentado diminuiu com o aumento do pH, ou seja, em pHs ácidos a sedimentação foi mais expressiva do que nos pHs básicos. Contudo, analisando as fotografias do experimento de sedimentação apresentadas na Figura 4.7, observa-se que após 1 e 7 dias, a sedimentação ocorreu de forma dispersa em pHs ácidos (no líquido ainda existiam partículas de alumina

dispersas), enquanto para os pHs básicos, o líquido ficou clarificado, sem a presença partículas visíveis.

Figura 4-7: Fotografia do experimento de sedimentação das dispersões de alumina em diferentes pHs em função do tempo para (a) 1 dia e (b) 7 dias



A sedimentação floculada (pHs básico) foi observada quando há a formação de particulado com tamanho elevado, e isso provavelmente ocorre porque existe o aprisionamento de partículas de água dentro dos aglomerados de alumina. Esse fenômeno pode influenciar diretamente na formação dos poros da membrana, uma vez que quando a membrana for sinterizada, a água aprisionada evapora e o espaço ocupado por ela se transforma em poros.

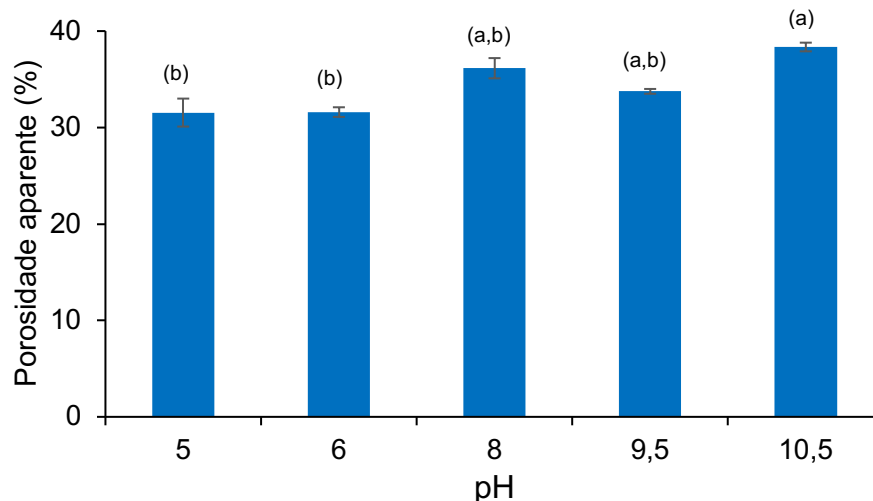
### 4.3 Caracterização das membranas cerâmicas

Foram produzidas e caracterizadas membranas somente com as dispersões preparadas nos pHs 5, 6, 8, 9,5 e 10,5, para as dispersões nos pHs 2 e 4 não foi possível remover as membranas do molde de aço inoxidável, após o processo de *centrifugal casting*. Provavelmente, nestes pHs mais ácidos a vaselina utilizada como desmoldante sofreu um processo de degradação e, após o processo de secagem, os corpos verdes ficaram aderidos na parede do molde, impossibilitando a retirada das membranas (CASQUIMICA, 2018). Contudo, mesmo com os pedaços quebrados foi possível caracterizar a morfologia das membranas preparadas com as dispersões nos pHs 2 e 4.

#### 4.3.1 Porosidade aparente

A porosidade aparente é utilizada para quantificar o volume total de poros abertos em relação ao volume do corpo-de-prova. Na Figura 4-8 são apresentados os valores de porosidade aparente encontrados para as membranas preparadas utilizando dispersões de aluminas nos diferentes pHs testados.

Figura 4-8: Porosidade aparente das membranas preparadas com dispersões de alumina em diferentes pHs.



\*Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ).

Analisando os resultados apresentados na figura, verifica-se que a porosidade aparente das membranas preparadas com a dispersão no pH 10,5 é maior do que as das membranas preparadas com dispersões nos pHs 5 e 6. Já para os valores de pHs

próximo do neutro não foi encontrada diferença estatística entre as porosidades aparentes. Além disso, a diferença entre os valores encontrados também pode estar relacionada aos aglomerados de partículas presentes nas dispersões utilizadas para o preparo das membranas, corroborando com os resultados encontrados para o teste de sedimentação, pois para pHs ácidos as partículas encontram-se de forma dispersa, já nos pHs básicos as partículas estão floculadas.

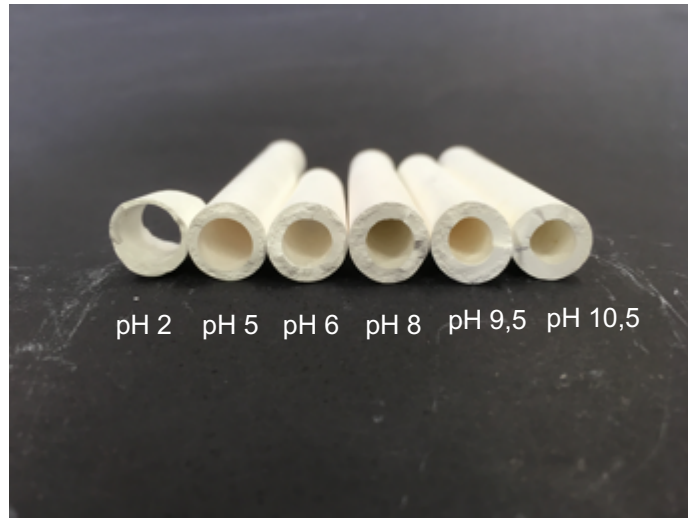
#### 4.3.2 Retração linear

A retração linear é uma consequência direta dos processos de secagem e de sinterização que são caracterizados pelo agrupamento das partículas que compõem o corpo cerâmico. Visto que, à medida que a água é eliminada e a temperatura aumenta, os poros diminuem, aumentando assim a densidade do material e, como consequência, diminuindo suas dimensões (MELCHIADES, FÁBIO G. QUINTEIRO; BOSCHI, 1996). Na Tabela 4-3 estão apresentados os valores da espessura de parede e a retração linear obtidos para as membranas tubulares preparadas nos diferentes pHs. Na Figura 4-9: *Membranas cerâmicas tubulares para diferentes valores de pH* estão apresentadas as membranas tubulares preparadas com diferentes valores de pH. Analisando a imagem, é possível observar que existe uma variação da espessura da parede em função do pH inicial.

Tabela 4-3: Retração linear das membranas preparadas com dispersões de alumina em diferentes pHs.

<b>pH</b>	<b>Espessura da parede (mm)</b>	<b>Retração linear</b>
<b>5</b>	3,2	2,9%
<b>6</b>	3,7	4,4%
<b>8</b>	4,4	5,1%
<b>9,5</b>	4,2	8,0%
<b>10,5</b>	4,6	5,0%

Figura 4-9: Membranas cerâmicas tubulares para diferentes valores de pH.



Analisando os dados da tabela, verifica-se que os valores encontrados seguem a tendência das análises de porosidade aparente (exceto para o pH de 10,5), sendo possível sugerir que quanto mais porosa a membrana, maior será a retração linear durante o processo de sinterização. Bissett; Zah; Krieg, (2008) prepararam membranas cerâmicas tubulares utilizando uma alumina comercial com um tamanho de partícula de  $0,6 \mu\text{m}$  e uma temperatura de sinterização de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , os autores encontraram uma retração linear de 4,5 %, na mesma ordem de grandeza dos encontrados neste trabalho.

Os valores de espessura da parede podem ser relacionados com a compactação das partículas, uma vez que todas foram preparadas com o mesmo volume de dispersão. Sendo assim uma menor espessura das membranas é proveniente de uma maior densidade de empacotamento das partículas.

#### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4-10 são apresentadas as micrografias das superfícies externas e internas das membranas. É possível observar que para todas as membranas a superfície externa apresenta uma maior rugosidade quando comparada com a superfície interna. A rugosidade da superfície externa pode estar relacionada a três fatores: o primeiro é a qualidade do molde, pois um molde com superfície rugosa moldará membranas da mesma forma; o segundo é devido à deposição inicial dos

aglomerados de maior tamanho/massa, com isso existe maior espaçamento entre aglomerados na superfície externa, diferentemente da superfície interna onde ficam compactadas as partículas com tamanho menor, resultando então em uma superfície mais lisa. O terceiro é a presença do agente desmoldante, que, devido a efeitos de viscosidade, também pode formar zonas mais concentradas, causando um aumento na rugosidade superficial das membranas.

Na Figura 4-11 são apresentadas as micrografias das seções transversais das membranas. É possível observar duas regiões bem distintas nestas imagens, uma com uma elevada compactação de partículas (superfície interna) e outra mais porosa (superfície externa). Além disso, analisando as imagens para os diferentes pHs estudados, nota-se um aumento da zona porosa com o aumento do pH. A formação da camada porosa é devida à elevada velocidade de rotação utilizada para preparar as membranas, 8000 rpm, enquanto a espessura desta mesma camada está relacionada com o tamanho dos aglomerados de partícula presentes nas dispersões. Quanto mais alcalino o pH, maior o tamanho dos aglomerados, e maior a espessura da zona porosa para pHs mais alcalinos.

Os valores em percentual da espessura da camada com maior densidade de compactação para as membranas cerâmicas preparadas com os diferentes pHs em relação à espessura total da membrana são apresentados na Tabela 4-4. Estes valores estão apresentados em forma percentual, porque existe uma variação na espessura dos tubos com a variação do pH (ver Tabela 4-3) assim os valores absolutos não seriam representativos.

Tabela 4-4: Percentual da espessura compactada em relação a espessura total para as membranas cerâmicas preparadas com os diferentes pHs

pH	Percentual da espessura compactada em relação a espessura total (%)
2	71
4	67
5	45
6	40
8	37
9,5	32
10,5	24

Figura 4-10: Micrografias das superfícies (a) interna e (b) externa para as membranas preparadas a partir das dispersões com pH.

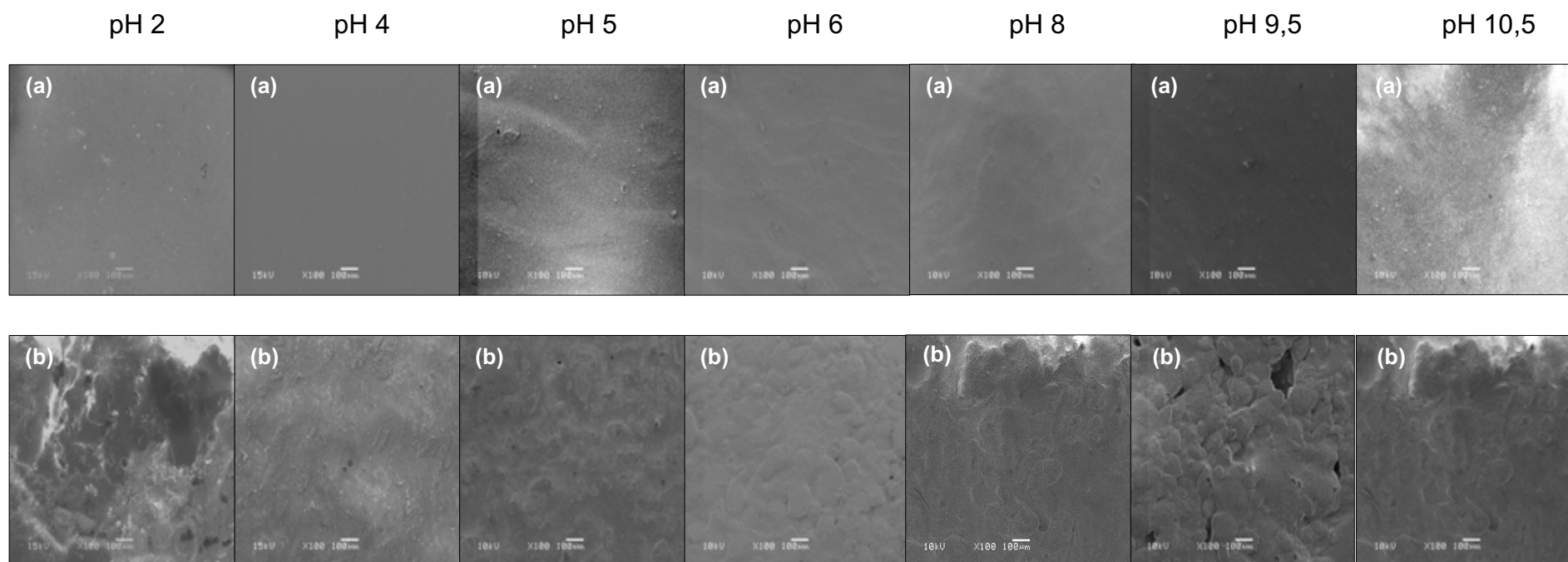
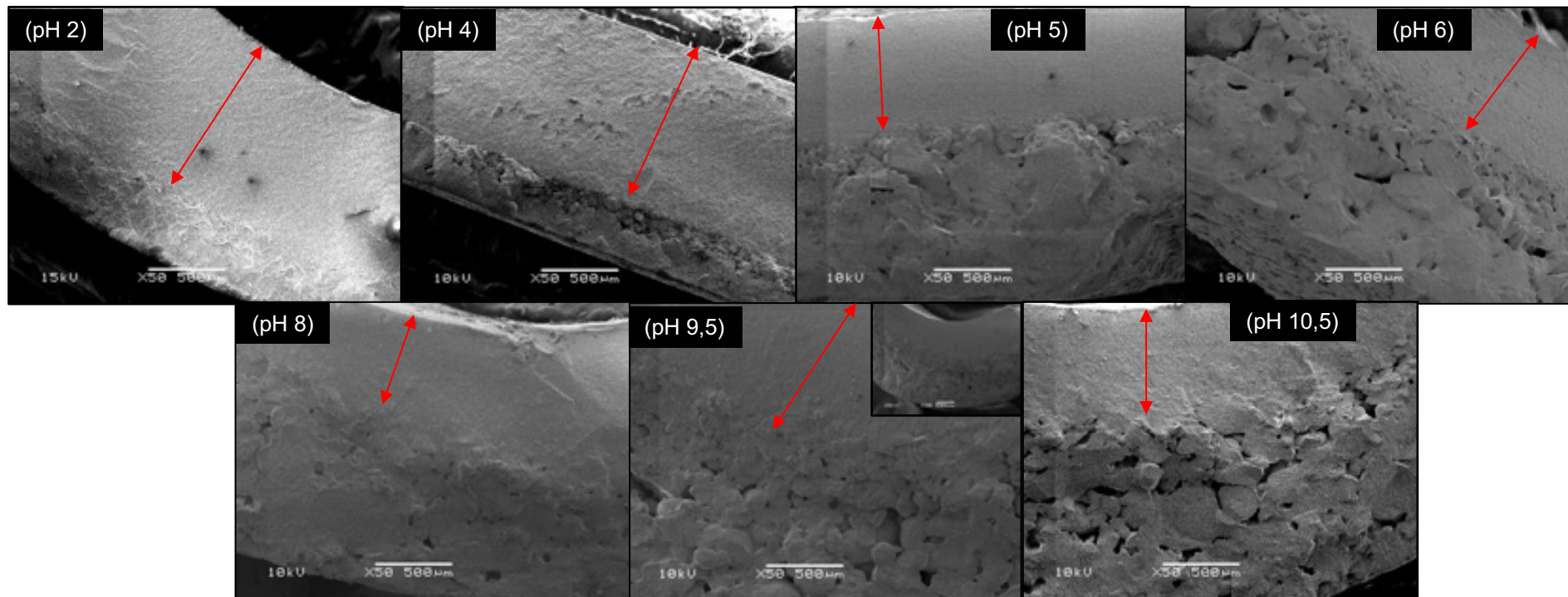




Figura 4-11: Micrografias da seção transversal para as membranas preparadas a partir das dispersões com diferentes valores de pH



De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a camada compactada apresenta uma relação inversa com o pH da dispersão inicial. Esse fenômeno pode ser compreendido devido ao tamanho de aglomerados presente nas dispersões, uma vez que quanto menor o diâmetro dos aglomerados de partículas, mais fácil é a compactação, assim além de reduzir a espessura dos tubos, a zona porosa também é reduzida.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Membranas cerâmicas tubulares foram preparadas com sucesso utilizando a técnica de CC, sem a utilização de agentes dispersantes. Entretanto, para as dispersões com elevada acidez não foi possível remover as membranas do molde devido à degradação do desmoldante em contato com as dispersões.

A etapa de caracterização das dispersões permitiu elucidar o efeito do pH no tamanho dos aglomerados de partículas e na reologia das dispersões. Com os resultados encontrados, conclui-se que as dispersões na faixa de pH ácido apresentam uma melhor processabilidade, uma vez que a viscosidade para essas dispersões é inferior a viscosidade das dispersões com pH básico. Adicionalmente, a relação destas características com a estabilidade foi confirmada com os testes de sedimentação e pela análise de potencial zeta.

Na caracterização das membranas verificou-se que o diâmetro dos aglomerados das partículas tem influência direta nas características das membranas formadas. Além disso, a velocidade de centrifugação utilizada neste trabalho (8000 rpm) promoveu uma compactação hierárquica das partículas, resultando em uma assimetria axial na estrutura das membranas.

O conjunto dos resultados obtidos neste trabalho permite afirmar que a utilização do ácido clorídrico e do hidróxido de amônio para o ajuste do pH das dispersões consiste em alternativa viável ao uso de dispersantes para o controle das características morfológicas das membranas cerâmicas tubulares preparadas pela técnica de CC.

Como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se realizar a avaliação do desempenho hidráulico das membranas preparadas neste trabalho. Adicionalmente, sugere-se a utilização de algum agente desmoldante que não se degrade em contato com ácidos fortes, visando o êxito na preparação das membranas a partir de dispersões com baixos valores de pH.

## REFERÊNCIAS

- AMORÓS, J. L. **Manual para el Control de la Calidadde Materias primas Arcillosas**. 1. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2004.
- BAXTER, R. et al. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, 1992.
- 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.
- BOUHAMED, H.; BOUFI, S.; MAGNIN, A. Alumina interaction with AMPS-PEG random copolymer: II. Stability and rheological behavior. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 253, n. 1–3, p. 145–153, 2005.
- BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- CARDOT, C. **LES TRAITEMENTS DE L'EAU. Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus**. 1. ed. Paris: Ellipses Marketing, 1999.
- CASQUIMICA. **FISPQ Vaselina**. Disponível em: <<https://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-SLIDA.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2018.
- CASTRO, R. H. R.; MURAD, B. B. S.; GOUVÊA, D. Influence of the acid-basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness. **Ceramics International**, v. 30, n. 8, p. 2215–2221, 2004.
- DA SILVA BIRON, D.; DOS SANTOS, V.; ZENI, M. **Ceramic Membranes Applied in Separation Processes**. 1. ed. Caxias do Sul: Springer, 2017.
- DE VASCONCELOS, C. L.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Polyelectrolytes in solution and the stabilization of colloids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 59–70, 2005.
- 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.
- HABERT, C. A. et al. **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.
- 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.

INOPOR. **Inopor membrane.** Disponível em: <<https://www.inopor.com/en/service/information.html>>. Acesso em: 29 nov. 2018.

KANG, L.; LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction.** 1. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2007.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology.** 5. ed. Nova Jersey: Wiley-Blackwell, 2006.

KOROS, WILLIAM J; MA, Y, H; SHIMIDZU, T. Terminology for Membranes and Membrane Processes. **Journal of Membrane Science**, v. 120, n. 7, p. 149–159, 1996.

KUMAR, A. **Design of centrifugal casting experimental setup for fabrication of alumina tube.** [s.l.] National Institute of Technology Rourkela, 2013.

LEWIS, J. A. LEWIS, J.A., Colloidal Processing of Ceramics,). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 19, 2000.

MELCHIADES, FÁBIO G. QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva da greisificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4–5, p. 3, 1996.

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, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.

MÜLLER, F. et al. Dispersing nanoparticles in liquids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. SUPPL., p. 31–41, 2004.

OLIVEIRA, I. R. DE et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico.** 1. ed. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.

ORTEGA, F. S. et al. Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos. **Cerâmica Internacional**, v. 2, n. 5/6, p. 34–37, 1997.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. Applied Colloid and Surface Chemistry. 2004.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing.** 2. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1994.

RIEDEL, R. **Handbook of Ceramic Hard Materials.** 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

SALES, L. L. D. M. et al. Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletrostericamente. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 70–74, 2007.

SINGH, B. P. et al. Characterization of concentrated colloidal ceramics suspension: A new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 12, p. 163–168, 2006.

SINGH, B. P.; BHATTACHARJEE, S.; BESRA, L. Influence of surface charge on maximizing solids loading in colloidal processing of alumina. **Materials Letters**, v. 56, n. 4, p. 475–480, 2002.

SOARES, V. F. DE. **Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**. Belo Horizonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2009.

STEENKAMP, G. C. et al. Copper(II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. **Journal of Membrane Science**, 2002.

STUDART, A. R.; AMSTAD, E.; GAUCKLER, L. J. Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1081–1090, 2007.

YOKOSAWA, M. M. **Polieletrólitos Sintéticos e Derivados de Polímero Natural na Estabilização de Suspensões Aquosas de Alumina**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001.

ZUPANČIČ, A.; LAPASIN, R.; KRISTOFFERSSON, A. Rheological properties of aqueous  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions: Influence of dispersant concentration. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 77, n. 4, p. 627–636, 1999.