

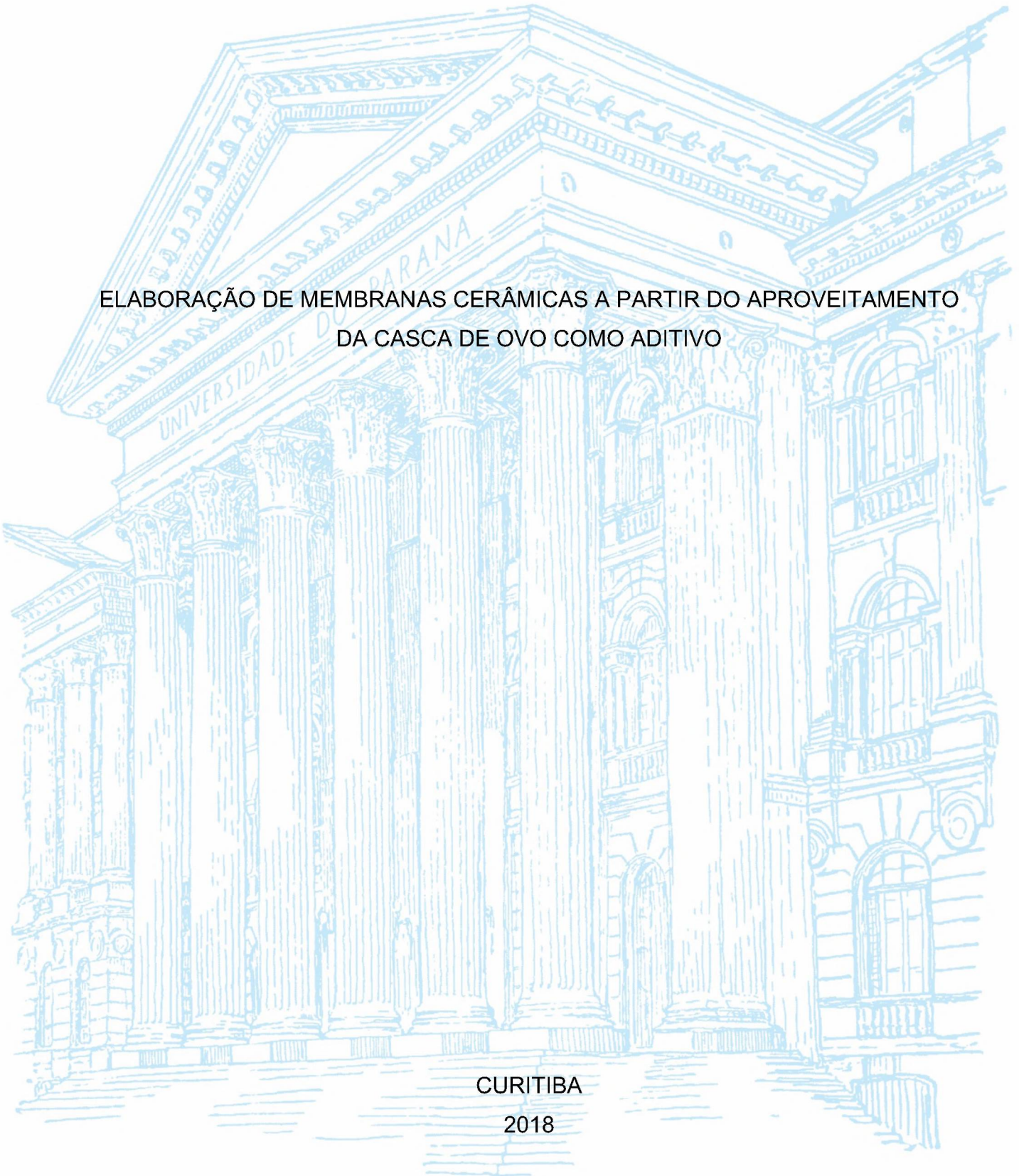
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LORENNALVES XAVIER

ELABORAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO  
DA CASCA DE OVO COMO ADITIVO

CURITIBA

2018



LORENNALVES XAVIER

ELABORAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO  
DA CASCA DE OVO COMO ADITIVO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos materiais (PIPE), Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- X3e    Xavier, Lorena Alves  
          Elaboração de membranas cerâmicas a partir do aproveitamento da casca de ovo como aditivo / Lorena Alves Xavier – Curitiba, 2018.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais (PIPE).
- Orientador: André Bellin Mariano  
          Coorientador: Rafael Bruno Vieira
1. Argila. 2. Argila – resistência mecânica. 3. Argila – porosidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mariano, André Bellin. III. Vieira, Rafael Bruno. IV. Título.
- CDD: 549.6

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LORENNALVES XAVIER** intitulada: **ELABORAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DA CASCA DE OVO COMO ADITIVO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 11 de Dezembro de 2018.

ANDRE BELLIN MARIANO  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

DIEGO ANDRADE LEMOS  
Avaliador Externo (UFTM)

VITOR RENAN DA SILVA  
Avaliador Externo (UFPR)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pela vida e saúde.

Aos meus pais, o meu profundo agradecimento pelos estímulos em meus estudos.

A meu pai (saudades eternas) o meu maior agradecimento, por nos ensinar como enfrentar uma batalha com tanto louvor. Ele sempre será meu exemplo!

A minha mãe, por me auxiliar e sempre está presente com a sua simplicidade e amor.

Aos meus irmãos Camila e Lúcio pela ajuda e companheirismo.

Ao Damian por acreditar neste trabalho, pela ajuda e carinho.

Ao PIPE-UFPR, pela oportunidade de cursar o mestrado e aos professores pelo conhecimento.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira e Prof. Dr. André Bellin Mariano pela orientação, confiança, disponibilidade, ensinamentos e pela oportunidade de desenvolver a pesquisa. Muito obrigada!

Ao Laboratório de cerâmica e amigos do Programa de Pós-Graduação Engenharia e Ciências dos materiais pela convivência e ajuda.

Ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

As membranas cerâmicas possuem características vantajosas e por isso são aplicadas em diversas atividades industriais, porém as membranas cerâmicas apresenta um custo maior quando são fabricadas com matérias-primas que são geralmente sintéticas (zircônia, alumina e titânia). Este trabalho teve como objetivo de desenvolver membranas planas e tubulares (porosas) obtidas a partir de matérias-primas naturais, tais como argilas, amido catiônico de mandioca e casca de ovo. Para tanto, a argila em sua forma natural (AN<sub>100°C</sub>) passou por um tratamento térmico em três temperaturas (300, 500 e 600°C) com o objetivo de analisar a influência de cada argila tratada termicamente nas características das membranas.

As membranas planas foram fabricadas utilizando argila natural e as argilas tratadas termicamente (AN<sub>100°C</sub>, AT<sub>300°C</sub>, AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>) em combinação com os agentes geradores de poros (amido e casca de ovo) nas concentrações de 5, 10 e 15%. Essas membranas foram confeccionadas pelo método de prensagem e sinterizadas em duas temperaturas (950°C e 1100°C). As argilas, casca de ovo e as membranas cerâmicas planas foram caracterizadas por distribuição granulométrica, porosidade aparente, resistência mecânica, FRX, FTIR, DRX, TGA, MEV e EDS.

Os resultados mostram que as membranas fabricadas com as argilas tratadas termicamente apresentaram maiores valores de porosidade em comparação com as membranas fabricadas com argila natural, independente do aditivo gerador de poros e da temperatura de sinterização. As membranas que foram fabricadas com a adição da casca de ovo e sinterizadas a 1100°C apresentaram maiores valores de resistência mecânica e no ensaio de DRX o resultado mostrou a formação da anortita. Tendo isso em vista, foram confeccionadas membranas tubulares pelo método de extrusão nas mesmas composições das membranas planas. As membranas cerâmicas tubulares foram caracterizadas por porosidade aparente, resistência mecânica e MEV. Os resultados apresentaram maiores valores de porosidade aparente e resistência mecânica em comparação com as membranas planas. As membranas produzidas por extrusão podem ser utilizadas em processos de fluxo tangencial, possibilitando a sua aplicação em processos de microfiltração.

No geral, estes resultados demonstram uma potencial aplicação de argilas tratadas termicamente no desenvolvimento de membranas cerâmicas porosas.

Palavras-chave: Argila tratada termicamente. Resistência mecânica. Porosidade aparente.

## ABSTRACT

Ceramic membranes have advantageous characteristics and are therefore applied in many industrial activities, however ceramic membranes present a higher cost when manufactured with raw materials that are generally synthetic (zirconia, alumina and titania). The aim of this work was to develop flat and tubular (porous) membranes obtained from natural raw materials, such as clays, cationic cassava starch and eggshell. Furthermore, the clay in its natural form (NC<sub>100 °C</sub>) underwent a thermal treatment at three temperatures (300, 500 and 600 °C) in order to analyze the influence of each thermally treated clay on the characteristics of the membranes.

The flat membranes were fabricated using natural clay and the thermally treated clay (NC<sub>100 °C</sub>, TC<sub>300 °C</sub>, TC<sub>500 °C</sub> and TC<sub>600 °C</sub>) in combination with the pore-generating agents (starch and egg shell) in the concentrations of 5, 10 and 15 %. These membranes were made by pressing method and sintered at two temperatures (950 °C and 1100 °C). The clays, eggshell and flat ceramic membranes were characterized by granulometric distribution, apparent porosity, mechanical strength, XRF, FTIR, XRD, TGA, SEM and EDS.

The results show that the membranes manufactured with the thermally treated clays had higher values of porosity in comparison to the membranes made with natural clay, independent of the fireproofing additive and the sintering temperature. The membranes that were fabricated with the addition of the eggshell and sintered at 1100 °C showed higher values of mechanical resistance and in the XRD assay the result showed the formation of the anorthite. Subsequently, tubular membranes were made by the extrusion method in the same compositions of the flat membranes. Tubular ceramic membranes were characterized by apparent porosity, mechanical strength and MEV. The results presented higher porosity values and mechanical resistance compared to flat membranes. The membranes produced by extrusion can be used in flow-through processes, allowing their application in microfiltration processes.

In general, these results demonstrate a potential application of thermally treated clay in the development of porous ceramic membranes.

**Key-words:** Thermally treated clays. Mechanical strength. Apparent porosity.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- MEMBRANA DE SEPARAÇÃO .....	16
FIGURA 2 - MORFOLOGIA DE MEMBRANAS.....	19
FIGURA 3- PROCESSAMENTO CERÂMICA POROSA .....	20
FIGURA 4- NÚMERO DE PUBLICAÇÕES MEMBRANAS CERÂMICAS DE CAULINITA.....	24
FIGURA 5- ÁREAS DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE CAULINITA .....	25
FIGURA 6- FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO.....	31
FIGURA 7- ARGILA ÚMIDA .....	32
FIGURA 8- ASPECTOS DAS ARGILAS.....	33
FIGURA 9- AMIDO DE MANDIOCA CATIÔNICO .....	33
FIGURA 10- CASCAS DE OVOS .....	34
FIGURA 11- MOLDE DE AÇO PARA MEMBRANAS PLANAS.....	38
FIGURA 12- DIMENSÕES DAS MEMBRANAS PLANAS.....	39
FIGURA 13- EXTRUSORA PARA MEMBRANAS TUBULARES.....	39
FIGURA 14- MEMBRANA CERÂMICA TUBULAR.....	40
FIGURA 15- CURVA GRANULOMÉTRICA DA CASCA DE OVO.....	43
FIGURA 16- CURVA GRANULOMÉTRICA DA AT <sub>300°C</sub> .....	44
FIGURA 17- CURVA GRANULOMÉTRICA DA AT <sub>600°C</sub> .....	44
FIGURA 18- CURVA GRANULOMÉTRICA DA AT <sub>600°C</sub> .....	44
FIGURA 19- DIFRATOGRAMA DA CASCA DE OVO .....	47
FIGURA 20- DIFRATOGRAMA DA AN, AT <sub>300°C</sub> , AT <sub>500°C</sub> E AT <sub>600°C</sub> .....	48
FIGURA 21- MICROGRAFIAS DA CASCA DE OVO COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000 x.....	50
FIGURA 22- MICROGRAFIAS DA AN <sub>100°C</sub> E AT <sub>300°C</sub> COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000 x.....	50
FIGURA 23- MICROGRAFIAS DA AT <sub>500°C</sub> E AT <sub>600°C</sub> COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000 x.....	51
FIGURA 24- FTIR DAS ARGILAS .....	52
FIGURA 25- POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADITIVO DE AM .....	54

FIGURA 26- POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADITIVO DE CO .....	56
FIGURA 27- MEMBRANAS SINTERIZADAS A 950°C COM ADITIVO DE CO.....	57
FIGURA 28- POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADITIVO DA MISTURA DE AM E CO .....	58
FIGURA 29- DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS .....	62
FIGURA 30- ANÁLISES TÉRMICAS DAS MASSAS DE COMPOSIÇÕES DAS MEMBRANAS CERÂMICAS .....	63
FIGURA 31- POROSIDADE APARENTE vs TIPO DE ARGILA DAS MEMBRANAS TUBULARES E PLACAS.....	65
FIGURA 32- POROSIDADE APARENTE vs RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS TUBULARES .....	66
FIGURA 33- MICROGRAFIA E ESPECTRO EDS DAS MEMBRANAS (A) AN <sub>100°C</sub> -7, (B) AN <sub>300°C</sub> -7 e (C) AN <sub>500°C</sub> -7.....	67

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	17
TABELA 2- ADIÇÃO DE COMPONENTES GERADORES DE POROS.....	21
TABELA 3- COMPOSIÇÕES DA MASSA CERÂMICA.....	37
TABELA 4-DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS DAS ARGILAS TRATADAS TERMICAMENTE.....	45
TABELA 5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE OVO E DAS ARGILAS.....	46
TABELA 6- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS POR DRX..	49
TABELA 7- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS ARGILAS POR EDS .....	52
TABELA 8 – COMPOSIÇÕES DAS MEMBRANAS PLANAS.....	60
TABELA 9- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS MEMBRANAS POR EDS .....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AM - Amido de Mandioca Catiônico

CO- Casca de ovo

AN - Argila Natural

AT - Argila Tratada Termicamente

DRX - Difração de Raios-X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier

TGA - Análise Termogravimétrica

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

P.I. - Perda de Ignição.

LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR

LTM - Laboratório de Tecnologia da Madeira MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NPDEAS - Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável

DQUI - Departamento de Química

UFPR - Universidade Federal do Paraná

MF - Microfiltração

UF - Ultrafiltrarção

NF - Nanofiltração

PF - Perda de Fogo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 OBJETIVOS.....	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos .....	15
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>16</b>
2.1 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE MEMBRANAS .....	16
2.1.1 Classificação das membranas de acordo com a morfologia.....	18
2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS.....	19
2.2.1 Argilas.....	23
2.2.1.1 Tratamento térmico das argilas.....	25
2.2.2 Aditivos orgânicos.....	26
2.2.2.1 Amido de mandioca catiônico .....	26
2.2.2.2 Casca de ovo .....	27
2.3 APLICAÇÕES MEMBRANAS CERÂMICAS.....	28
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
3.1 MATERIAIS .....	30
3.2 MÉTODOS.....	30
3.2.1 Preparação das matérias-primas .....	32
3.2.1.1 Argila .....	32
3.2.1.2 Amido de mandioca .....	33
3.2.1.3 Casca de ovo .....	34
3.2.2 Caracterização das matérias-primas .....	34
3.2.2.1 Análise granulométrica.....	34
3.2.2.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	35
3.2.2.3 Difração de raios-X (DRX) .....	35
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS).....	35
3.2.2.5 Espectroscopia de infra-vermelho de transformada de Fourier (FTIR) .....	35
3.2.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	36
3.2.3 Preparação massa cerâmica .....	36
3.2.4 Conformação .....	38

3.2.4.1 Prensagem.....	38
3.2.4.2 Extrusão.....	39
3.2.5 Secagem e sinterização.....	40
3.2.6 Caracterização das membranas cerâmicas.....	41
3.2.6.1 Resistência mecânica.....	41
3.2.6.2 Porosidade Aparente.....	42
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	43
4.1.1 Análise granulométrica.....	43
4.1.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	45
4.1.3 Difração de raios X (DRX).....	46
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS).....	49
4.1.5 Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier FTIR.....	52
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (PLACAS).....	53
4.2.1 Porosidade Aparente e Resistência Mecânica.....	53
4.2.2 Espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX).....	60
4.2.3 Difração de raios-X (DRX).....	61
4.2.4 TGA e DSC das massas de composição das membranas.....	63
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (TUBULARES).....	64
4.3.1 Porosidade Aparente.....	64
4.3.2 Resistência mecânica.....	65
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS).....	66
4.3.4 Características membranas tubulares.....	69
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As membranas cerâmicas vêm ganhando nos últimos anos atenção, pois se apresentam como uma alternativa economicamente viável e com algumas propriedades diferenciais, entre estas encontramos as membranas de microfiltração (MF), que são frequentemente utilizadas nos processos de tratamento de água, recuperação e separação química (WESCHENFELDER et al., 2015).

As membranas cerâmicas comercializadas são fabricadas normalmente a partir de materiais sintéticos como a alumina, zircônia, titânia etc. No entanto, essas matérias primas podem ter um alto custo, tornando sua produção mais cara (SAFFAJ et al., 2006). A preparação de membranas feitas a partir de argila tem ganhando atenção por ser um material de baixo custo. Na literatura, as membranas são fabricadas com diferentes materiais como argila marroquina (MOUIYA et al., 2018), caulim e dolomita (BEN et al., 2017; ZHU et al., 2016). Entretanto, aplicar tratamento térmico nas argilas para a sua fabricação é pouco estudado. O desenvolvimento de membranas cerâmicas a partir desses minerais pode levar a uma nova aplicação tecnológica que agregaria valor econômico aos depósitos naturais de minerais argilosos que estão localizados em todo o mundo.

O grande avanço tecnológico alcançado na área de membranas cerâmicas está relacionado com a obtenção de membranas porosas com considerável tamanho de poro, e assim tornando viável sua utilização em diferentes processos. Na literatura para aumentar a porosidade e o tamanho dos poros são utilizados diferentes formadores de poros, como amido (LI; WANG; ZHOU, 2013; LORENTE-AYZA et al., 2015a), carbonato de cálcio, entre outros (HARABI et al., 2014; KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015). O amido pode ser extraído de diferentes fontes como, por exemplo, da mandioca, milho, batata, etc. DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., (2017) obtiveram resultados satisfatórios com a adição do amido de mandioca na fabricação de membranas cerâmicas porosas. Além de amidos, na literatura há o uso de carbonato de cálcio como agente formador de poros e melhorador de resistência mecânica. Um dos resíduos com uma fonte potencial de carbonato de cálcio encontrado em grandes quantidades na indústria alimentícia são os resíduos sólidos das cascas de ovos. Esta é composta de aproximadamente 95% de carbonato de cálcio na forma de calcita, 1% de fosfato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio e

3% de matéria orgânica, a qual possui um potencial para produzir membranas cerâmicas porosas (GURU; DASH, 2014).

Existem diferentes formatos de membranas cerâmicas, sendo que as mais utilizadas são as planas e tubulares (BOUDAIRA et al., 2016; ISSAOUI et al., 2016; SAFFAJ et al., 2006). Para a confecção de membrana plana é utilizado o método de prensagem uniaxial, sendo este o mais conhecido na indústria cerâmica por ser uma técnica simples e rápida. Já a extrusão é o método de fabricação mais utilizado para a membrana cerâmica de configuração tubular.

A fim de contribuir com a pesquisa no processo de fabricação de membranas cerâmicas com materiais economicamente viáveis, este trabalho tem o objetivo de produzir membranas cerâmicas porosas a partir do uso de argilas (naturais e tratadas termicamente) em combinação com os aditivos geradores de poros, sendo estes o amido de mandioca e os resíduos da casca de ovo. A confecção dessas membranas foi realizada em escala laboratorial, por meio do método de prensagem e extrusão.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Elaborar membranas cerâmicas porosas a partir do uso de argilas (naturais e tratadas termicamente) em combinação com os aditivos geradores de poros, sendo estes o amido de mandioca e os resíduos da casca de ovo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

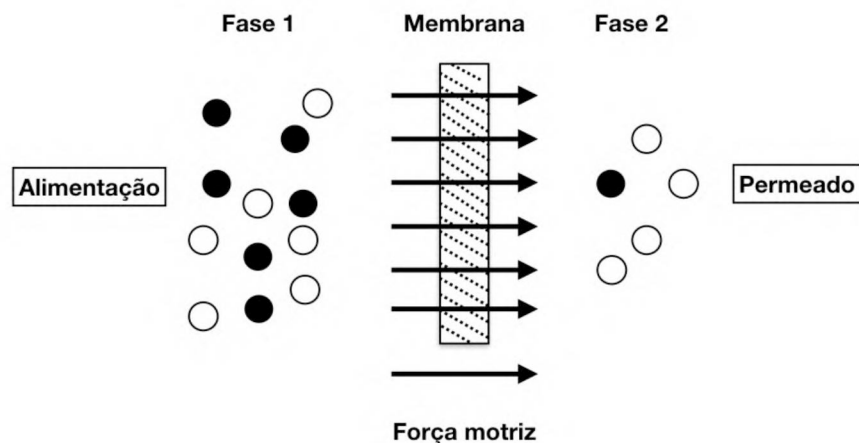
- Preparar e caracterizar as argilas e os aditivos;
- Desenvolver membranas cerâmicas na configuração de placas planas e analisar a influência das argilas juntamente com os agentes geradores de poros nas propriedades das cerâmicas;
- Analisar as características estruturais das membranas cerâmicas planas em termos de porosidade aparente, resistência mecânica, absorção de água, análise de fluorescência de raios X (XRF) e difração de raios X (XRD);
- Fabricar e avaliar o comportamento das membranas cerâmicas tubulares na melhor composição estudada.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE MEMBRANAS

Uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável entre duas fases, que sob o efeito de uma força motriz permitirá a passagem de certas moléculas. Essa barreira pode ser sólida, líquida ou gasosa. Na maioria dos casos, o módulo de membrana consiste em uma entrada (alimentação) e saída (permeado). Quando o fluido passa através da membrana é chamado de permeado, enquanto o retido é o os elementos retidos (BENITO; CONESA; RODRÍGUEZ, 2004; SONG et al., 2018). A FIGURA 1 mostra a representação esquemática de um processo de separação por membranas.

FIGURA 1- MEMBRANA DE SEPARAÇÃO



FONTE: ADAPTADO DE (MULDER, 1996)

As membranas retêm moléculas de acordo com uma variedade de características diferentes, tais como o tamanho do diâmetro da molécula e o coeficiente de permeabilidade. Os processos de separação por membranas apresentados na TABELA 1 se diferem entre si em relação às condições de operação e a força motriz. As forças motrizes podem ser: diferença de potencial elétrico, diferença de concentração, diferença de pressão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

TABELA 1- PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5-2 atm)	Material em suspensão Bactérias	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação vinho e cervejas; concentração de células
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1-7 atm)	Coloides, Macromoléculas Massa Molar > 5.000 Da	Água, sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5-25 atm)	Moléculas de Massa Molar Média 500<MM<2.000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas; bio reatores a membrana
Osmose inversa (OI)	$\Delta P$ (15-80 atm)	Material solúvel ou em suspensão	Água	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas
Diálise (DI)	$\Delta C$	Moléculas de Massa Molar >5.000 Da	Íons e Moléculas de baixa massa molecular	Hemodiálise; rim artificial
Eletrodialise (ED)	Potencial Elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas; purificação de águas
Permeação de gases (PG)	$\Delta P$ e $\Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Fracionamento do ar Recuperação de Hidrogênio
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois

FONTE: ADAPTADO DE (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

MM: Massa molar

$\Delta P$ : diferença de pressão

$\Delta C$ : diferença de concentração

A escolha dos processos de membrana dependerá de vários fatores, bem como condições locais, custos econômicos, características das membranas e da solução, e principalmente o objetivo da operação baseados nos parâmetros adequados. Dois parâmetros principais são normalmente usados para determinar o desempenho de uma membrana porosa, ou seja; a permeabilidade ao fluxo e a rejeição. A permeabilidade ao fluxo fornece o valor quantitativo de quão bem uma membrana permite que o permeado passe. Já a rejeição quantifica quão bem uma membrana rejeita certos compostos (BILAD; ARAFAT; VANKELECOM, 2014). Essas

questões devem ser cuidadosamente planejadas e gerenciadas para produzir efetivamente o resultado desejado.

O uso de processos de separação por membrana é importante em muitas aplicações industriais, pois esses processos apresentam algumas vantagens, bem como a remoção de bactérias sem a necessidade da adição de produtos químicos, e são processos energeticamente favoráveis pois se utilizam pressões baixas, (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; ZHANG et al., 2010). As primeiras aplicações de membranas cerâmicas porosas foram incluídas nas indústrias de alimentos e bebidas. No entanto, nos últimos anos ganharam diferentes áreas, como indústrias de tratamento de água, farmacêutica e petroquímica (LARBOT, 2001; MALIK et al., 2013).

### 2.1.1 Classificação das membranas de acordo com a morfologia

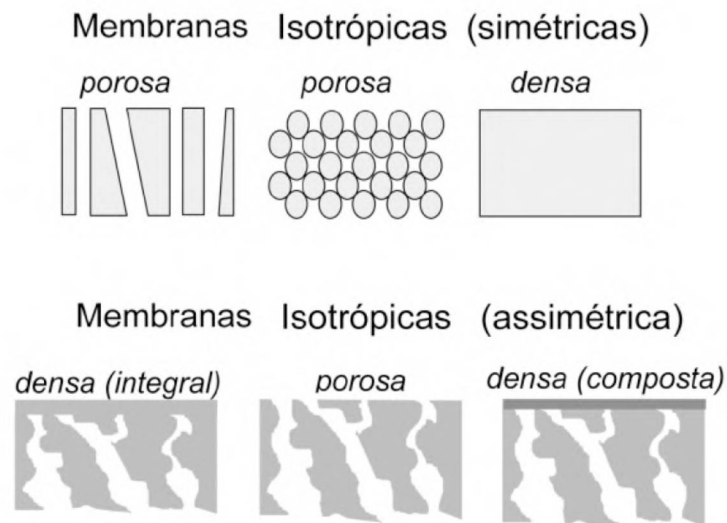
As membranas apresentam diferentes morfologias. De modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas categorias, membranas densas e porosas. No entanto, a classificação real é baseada no mecanismo de transporte da espécie através da membrana. É chamado de membrana porosa se o mecanismo de separação é controlado principalmente por selecionar moléculas, íons, etc. Se a membrana segue um mecanismo geral de solução-difusão para o transporte de espécies, então são referidas como membranas densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Membranas de microfiltração ou ultrafiltração são de naturezas porosas e empregadas em várias aplicações industriais para concentrar ou purificar soluções aquosas. A microestrutura das membranas (forma, tamanho, porosidade) dependerá fortemente do método de fabricação. A FIGURA 2 mostra uma representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas. A mais simples é a morfologia simétrica dos poros, que consiste em uma única parede uniformemente estruturada de um determinado material. São chamadas de membranas simétricas ou isotrópicas aquelas membranas que possuem camada de separação diferente e um suporte poroso de estrutura homogênea. O principal desafio dessas membranas é suportar as condições de processamento e a força motriz aplicada. Membranas muito finas não exibem boa resistência mecânica e uma membrana grossa cria mais

resistência ao transporte, o que resulta na diminuição do fluxo através da membrana. Os desafios acima foram superados pelo uso de membranas assimétricas (MULDER, 1996).

As membranas assimétricas consistem de uma fina camada seletiva superior que é suportada em um suporte poroso com poros grandes e com resistência mecânica suficiente. Uma membrana composta é um tipo de membrana assimétrica, que consiste de um suporte poroso e uma camada seletiva. A diferença entre membrana assimétrica e composta é que a estrutura dos poros das membranas assimétricas é feita do mesmo material em toda a sua espessura, enquanto que na membrana composta as camadas de poros são feitas com materiais diferentes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

FIGURA 2 - MORFOLOGIA DE MEMBRANAS



FONTE: (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

## 2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS

Os materiais para a fabricação de membranas aplicadas nas indústrias são principalmente materiais inorgânicos e orgânicos. As membranas orgânicas são feitas a partir de polímeros tais como poliamida e polissulfona. Essas membranas não são estáveis a altas temperaturas e são sensíveis a agentes oxidantes. Para as membranas inorgânicas, elas são compostas inteiramente de materiais minerais (alumina, sílica, etc). Em comparação com materiais poliméricos, os materiais cerâmicos parecem ser mais vantajosos em sistemas de aplicação resistentes devido

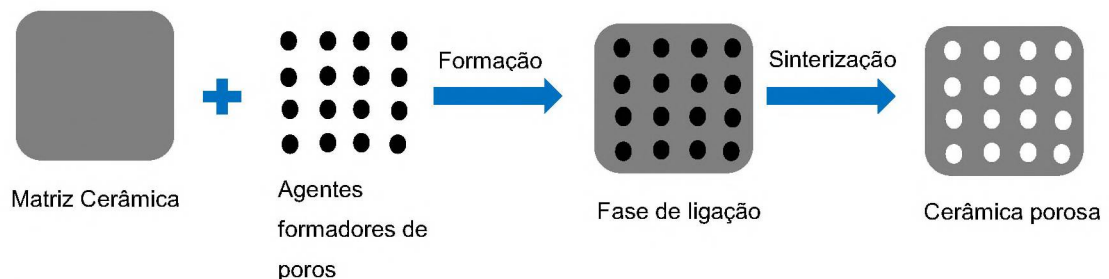
à sua estabilidade química, térmica e mecânica (HUBADILLAH et al., 2018; LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

As membranas cerâmicas comercializadas são geralmente fabricadas a partir de alumina . No entanto, o pó de alumina é conhecido por um material de alto custo e durante a fabricação se opera em alta temperatura de sinterização (até 1500 ° C), e assim podendo tornar o custo de preparação da membrana cerâmica mais elevado do que as membranas orgânicas comuns (SAFFAJ et al., 2006; YANG et al., 2017).

O aumento das pesquisas e desenvolvimento de membranas cerâmicas porosas foi devido ao menor custo de matérias-primas, tais como argila natural (BELIBI BELIBI et al., 2015); dolomite, caulim e bauxita (ZHU et al., 2016), e outras. Contudo, membrana cerâmica preparada com essas matérias-primas apresentam algumas desvantagens como alto encolhimento, tamanho de poro pequeno e baixa porosidade (KUMAR et al., 2015; MÉAR et al., 2007).

Para solucionar estas desvantagens, vários estudos demonstraram que, para obter boa permeabilidade e uma elevada porosidade nas membranas cerâmicas, podem ser obtidas pela adição de diversos agentes formadores de poros, por exemplo, pó de alumínio (ISSAOUI et al., 2016), materiais orgânicos (FENG et al., 2013; LI; WANG; ZHOU, 2013; LORENTE-AYZA et al., 2015a) e carbonato de cálcio (KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015; NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008). A FIGURA 3 mostra um processo representativo de fabricação de cerâmica porosa usando agentes formadores de poros. Ainda assim, vários outros materiais são empregados para criar porosidade em membranas cerâmicas, como mostram os autores na TABELA 2.

FIGURA 3- PROCESSAMENTO CERÂMICA POROSA



FONTE: O autor (2018)

TABELA 2- ADIÇÃO DE COMPONENTES GERADORES DE POROS

Referência	Aditivos	Porcentagem de Aditivo (%)	Sinterização (°C)	Porosidade Aparente (%)	Resistência Mecânica (MPa)	Pressão (Mpa)	Conformação
(DE OLIVEIRA HENRIQUE S et al., 2017)	Argila natural, amido e farinha de mandioca	13,1 e 0,9	1050	–	16,35	–	Extrusão
(DE OLIVEIRA HENRIQUE S et al., 2017)	Argila tratada, amido e farinha de mandioca	13,1 e 0,9	1050	–	4,34	–	Extrusão
(BOUDAIR A et al., 2016)	Calcita	28	1200	50,5	28	–	Extrusão
(NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008)	Carbonato de Cálcio	25	1100 e 850	33 e 42	8 e 3	–	Prensagem
(ZENIKHER I et al., 2016)	Carbonato de Cálcio	28	1200; 1250; 1300; 1350	57,2; 57,8; 56,2; 53,1	–	75	Prensagem
(ISSAOUI et al., 2017)	Amido	20	1250	51	4	–	Extrusão
(LORENTE-AYZA et al., 2015b)	Calcita e amido de batata	20 e 20	1160	49,1	13,1	–	Extrusão
(LORENTE-AYZA et al., 2015b)	Calcita e amido de batata	20 e 20	1160	51,3	11,2	24,52	Prensagem

FONTE: O autor (2018)

A maioria das membranas cerâmicas está disponível na configuração de disco, placa ou tubular. Como indicado anteriormente, o método de fabricação tem um impacto na configuração e nas propriedades estruturais das membranas. Como citado na TABELA 2, podemos observar dois métodos de fabricação, prensagem e extrusão. O método de prensagem é um método de formação mais simples e bastante usado na indústria cerâmica. Este método é baseado na prensagem da massa cerâmica por

meio de uma prensa hidráulica, ou seja, a massa cerâmica é disposta em um molde e o produto obtido é prensado uniaxialmente.

Geralmente as membranas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem possuem porosidade uniforme e propriedades físicas homogêneas em toda a membrana. Zenikheri et al., (2016) prepararam suportes para membranas cerâmicas com argila comum utilizando o método de prensagem uniaxial, os suportes apresentaram alta porosidade (54%) e poderiam ser usados em diversas aplicações em que se necessita de temperaturas elevadas.

A extrusão é outro método de fabricação bem conhecido para a membrana cerâmica porosa, basicamente para configuração tubular. Neste método, é necessário produzir uma massa cerâmica homogênea e com um teor de umidade de 15 a 30%, para gerar uma plasticidade na polpa e possibilitar o processo por extrusão (JEDIDI et al., 2009). O método de produção da massa cerâmica depende da geometria do molde da membrana. É um processo no qual a polpa é forçada a fluir através de uma área de seção transversal menor, formando a configuração do produto final. As membranas cerâmicas são secas (à temperatura ambiente) e depois tratadas na temperatura de sinterização do material usado, geralmente a uma baixa rampa de aquecimento, para evitar a formação de fissuras na camada cerâmica.

O processo de extrusão tem sido frequentemente usado para preparar membranas cerâmicas usando materiais de menor custo (ISOBE et al., 2006). Recentemente, ISSAOUI et al., (2017) fabricaram suportes tubulares de baixo custo para membranas cerâmicas usando o método de extrusão. Após a sinterização a 1250°C, a permeabilidade à água medida foi de aproximadamente 612 L/(hm<sup>2</sup>bar) para amostras elaboradas a partir de uma mistura em pó contendo 80% em massa de caulino e 20% em massa de amido. Em outro estudo, DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., (2017) prepararam membranas cerâmicas tubulares com argila natural e com argila tratada termicamente, sendo mesmas utilizadas para avaliar a microfiltração de microalga do tipo *Acutodesmus obliquus*.

Pode-se verificar que em todas as pesquisas apresentadas na TABELA 2, a resistência mecânica e a porosidade estão relacionadas com a etapa de sinterização. Assim como trabalharam em uma faixa de temperatura de sinterização de 850 a 1350°C. O uso dos diferentes aditivos geradores de poros comprovou uma eficiência na porosidade das membranas.

### 2.2.1 Argilas

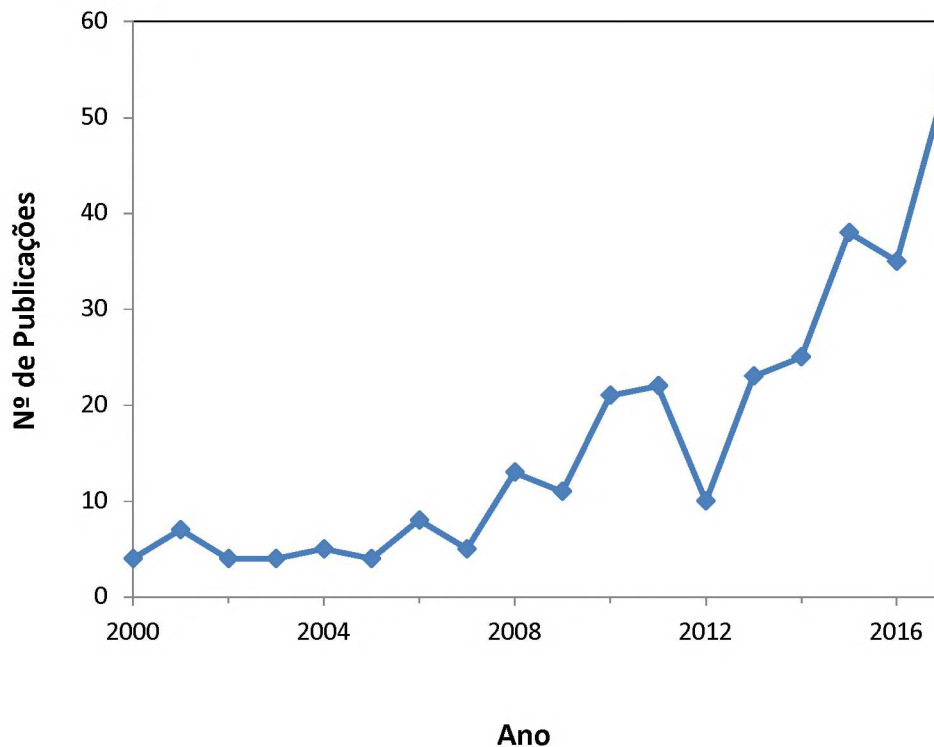
Na indústria cerâmica, a argila é um material natural composto de minerais argilosos de grão fino que geralmente quando misturado com quantidade adequada de água se torna uma pasta plástica e após secagem se torna rígida. Análises químicas de argilas mostram normalmente que elas são essencialmente compostas por sílica, alumina, água e pequenas quantidades de ferro, potássio, sódio, magnésio, cálcio, etc (GOMES, 1988).

O tamanho máximo de partículas da argila é definido de formas diferentes em varias áreas de estudos. Nos estudos de geologia, seguem a escala de Wentworth e definem o tamanho de partícula da argila como um material mais fino menor que 4 microns. Embora não exista um limite universal definido entre o tamanho das partículas dos minerais argilosos e minerais não argilosos (quartzo, calcite feldspatos, etc) nos sedimentos argilosos, um grande número de análises mostrou que há uma tendência geral de os minerais argilosos se concentrarem em um tamanho menor que 2 microns (R. J. MCL., 1954).

As propriedades das argilas provem de minerais argilosos como a caulinita, montmorilonita, illite e bentonita. As argilas se dividem em dois grandes grupos, o grupo da montmorilonita e o grupo do caulim. O primeiro grupo incluem os minerais montmorilonita, saponita e beidelita. Já o segundo grupo contém os minerais caulinita, nacrita e haloisita. Entre estes, o mineral caulinita ou algo semelhante a este mineral é a substância da argila mais pura que existe. A caulinita é conhecida como uma argila branca e é representada pela fórmula  $Al_2Si_2O_5(OH_4)$  (VISCONTI, 1951).

Várias argilas de caulinita têm sido utilizadas como matéria prima no desenvolvimento de membranas cerâmicas porosas, devido a sua ordem de cristais, composição química e propriedades mineralógicas. Na FIGURA 4 é exibido os resultados da base de dados 'Scopus', esses resultados apresenta o aumento de número de artigos publicados sobre membranas cerâmicas a partir do uso da caulinita nos últimos anos (2000-2017).

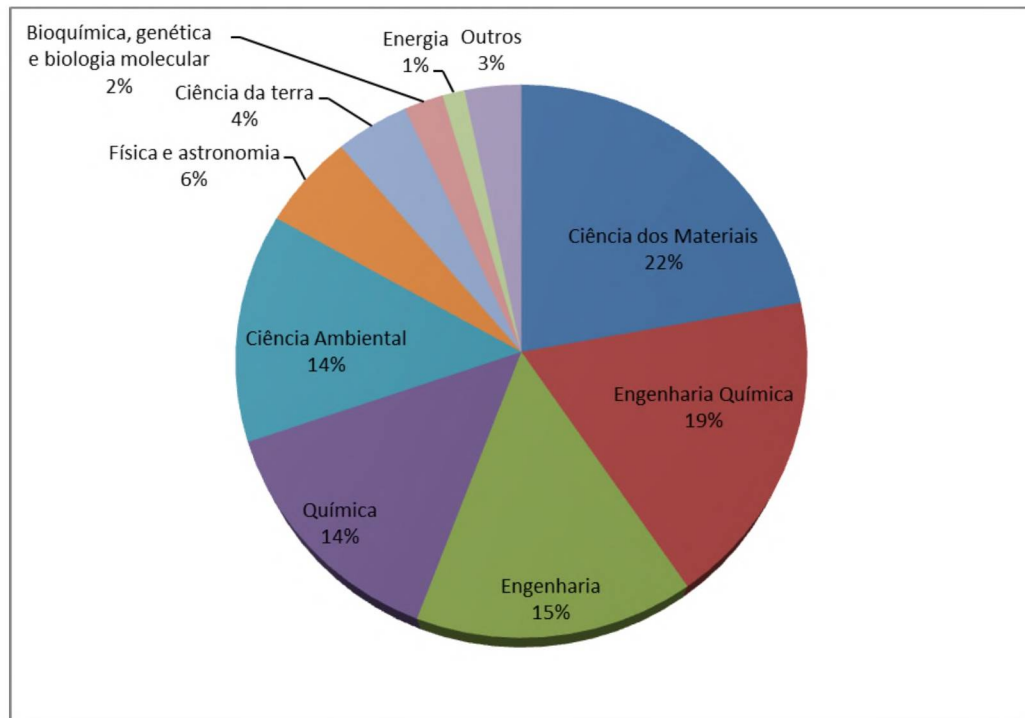
FIGURA 4- NÚMERO DE PUBLICAÇÕES MEMBRANAS CERÂMICAS DE CAULINITA



FONTE: Base de dados Scopus em outubro de 2018

Harabi et al. (2014) usou caulinita na fabricação de membranas cerâmicas. A membrana de configuração tubular foi desenvolvida adicionando 15% de calcita e sinterizada a 1100°C, resultando em uma membrana com 45% de porosidade. Devido a suas vantagens, as membranas cerâmicas de caulinita podem ser aplicadas em alguns processos, como microfiltração, tratamento de água e filtragem de corantes líquidos (ISSAOUI et al., 2016; NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008). Na FIGURA 5 é ilustrado os resultados da base de dados 'Scopus', que representam artigos publicados por área sobre o desenvolvimento de membranas cerâmicas de caulinita nos últimos anos (2000-2017). As membranas baseadas em caulinita são pesquisadas em sua maioria na área de ciência dos materiais.

FIGURA 5- ÁREAS DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE CAULINITA



FONTE: Base de dados Scopus em outubro de 2018.

#### 2.2.1.1 Tratamento térmico das argilas

A estrutura e composição das argilas podem ser modificadas por aquecimento. O tratamento térmico envolve o aquecimento da argila até a temperatura desejada (200 a 1000°C) por um determinado período de tempo (2 a 24 horas). As temperaturas em que as mudanças ocorrem variam muito de um mineral argiloso para outro. Estas temperaturas também dependem do tamanho das partículas e das condições de aquecimento (ESPAÑA et al., 2016).

Na temperatura abaixo de 300°C certas argilas perdem a água de adsorção e de hidratação. A adsorção esta relacionada à superfície do mineral e a tensão de vapor de água e a água de hidratação é proveniente da hidratação dos íons adsorvidos no mineral. Temperaturas entre 400 e 600°C, a água que faz parte integral da estrutura cristalina é expulsa da argila, onde há destruição da estrutura cristalina e conseqüentemente perda de algumas propriedades como plasticidade, coloração, etc. Se a temperatura subir mais, e prolongada durante certo tempo, ocorrem fenômenos

de combinação e recristalização de certos elementos presentes na argila, e ela adquire novas características (R. J. MCL., 1954)

Gasparini et al. (2013) aplicou o tratamento térmico na argila caulinita nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C. Os autores observaram que quando a caulinita é aquecida entre 500 e 630°C ocorre a desidroxilação, onde é formada a metacaulinita.

## 2.2.2 Aditivos orgânicos

### 2.2.2.1 Amido de mandioca catiônico

O uso de amido como formador de poros é bastante utilizado na fabricação de membranas cerâmicas porosas. O amido possui características que permite sua utilização em materiais cerâmicos, sendo uma dessas características a de produzir poros durante a etapa de sinterização em torno de 300 e 600°C (ELOMARI et al., 2017; LORENTE-AYZA et al., 2015a).

Muitos estudos encontrados na TABELA 2 incluíram amido na composição das membranas para aumentar a porosidade, pois ajustando a quantidade de amido a uma mistura de matérias-primas inorgânicas são produzidas membranas cerâmicas de maior porosidade e permeabilidade. Como relatado pelos autores (ELOMARI et al., 2017) nas membranas fabricadas com argila a porosidade aparente aumentou de 30,8 % para 48,2 % com o aumento do teor de amido de 0 % para 20 % em massa.

Os grãos de amido são brancos, densos e insolúveis em água a temperatura ambiente. Eles variam em tamanho entre 2 e 170 µm. A maioria dos amidos consiste na mistura de dois tipos de polissacarídeos, um amilose linear e um amilopectina ramificado. A amilose dá ao amido a sua propriedade gelificante em suspensões aquosas. Quando a suspensão de amido é aquecida a uma temperatura entre 55 e 80°C as ligações intermoleculares que mantêm os grânulos juntos são enfraquecidas. Durante este processo os grânulos sofrem um rápido e irreversível inchaço por absorção de água que resulta em aumento do tamanho dos grânulos (LYCKFELDT; FERREIRA 1998).

Os amidos catiônicos são produzidos por uma reação química entre o amido com vários reagentes contendo grupos amino, imino, amônio, sulfato e fosfato, sendo os grupos amino mais utilizados (PAL et al., 2005). Quando em contato com a água

presente na argila, o amido tende a se aglomerar formando flocos, possibilitando a obtenção de uma membrana com poros de diferentes formas e tamanhos durante a etapa de sinterização.

#### 2.2.2.2 Casca de ovo

Nos últimos anos tem aumentado o interesse na prevenção da poluição ambiental, minimização de resíduos e desenvolvimento sustentável. Os resíduos em geral oferecem muitas oportunidades de valor agregado e podem ser uma alternativa de baixo custo para o desenvolvimento de novos materiais. (FREIRE; HOLANDA 2006). Como exemplo, o consumo mundial de ovos de galinha é bastante elevado por ser um alimento altamente nutritivo, de fácil preparo e relativamente barato. Anualmente, mais de  $10^{12}$  ovos são consumidos em todo o mundo, o que resulta grande quantidade de resíduos de cascas de ovos descartados (PARK et al., 2016). Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos em 2014 foram produzidos cerca de 8 bilhões de dúzias de ovos de galinha. No Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção foi de cerca de 2,8 bilhões de dúzias no mesmo ano (SOUZA et al., 2017). A casca de ovo é composta por aproximadamente 95% de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), um subproduto da indústria de processamento de ovos pouco valorizado, no entanto, apresenta um potencial econômico (GURU; DASH 2014).

Como citado na TABELA 2, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um material amplamente utilizado na fabricação de membranas cerâmicas. Como a casca de ovo é um resíduo rico em carbonato de cálcio, o seu reaproveitamento pode ser uma possibilidade de uso como um agente formador de poros na fabricação de membranas inorgânicas. De fato, durante o processo de sinterização, a combustão da casca do ovo geraria poros necessários para melhorar tanto a porosidade como a permeabilidade da membrana cerâmica. Assim, a utilização das cascas de ovos pode abrir novos caminhos para ser um excelente material de utilidade nessa área de pesquisa.

### 2.3 APLICAÇÕES MEMBRANAS CERÂMICAS

As tecnologias de membrana possuem algumas vantagens e por isso elas desempenham um papel importante nas diferentes aplicações industriais, como por exemplo, as membranas são utilizadas no tratamento de água através dos processos de MF, UF e NF. A microfiltração tem sido um método de tratamento de água amplamente utilizado na indústria para a remoção de partículas, incluindo vírus, colóides, bactérias e compostos orgânicos (JACANGELO; TRUSSELL; WATSON, 1997). Estudos demonstram que as membranas cerâmicas demonstraram eficiência em diversas aplicações

Em seus estudos KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, (2015) fabricaram membrana cerâmica tubular de baixo custo usando misturas de argilas pela técnica de extrusão. A membrana preparada pelos autores resultou em uma porosidade de 53% e uma resistência mecânica de 12 MPa, e além disso, a membrana elaborada foi aplicada no tratamento de águas residuais oleosas . Este estudo de microfiltração demonstrou que a maior rejeição obtida é de 99,98% e o fluxo permeado  $3,16 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  com uma pressão aplicada de 0,69 bar.

Os resultados obtidos no trabalho de DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., (2017) indicaram que a membrana cerâmica produzida pode ser usada para recuperar microalgas de *A. obliquus* por microfiltração. A membrana cerâmica foi fabricada pelos autores com argila tratada termicamente. Os autores relataram que o tratamento térmico da argila resultou em aumento da porosidade e também alcançou um fluxo permeado de  $3,24 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  e uma retenção de microalgas de 98,3% na pressão de 0,4 bar .

Na Austrália a extração de gás de carvão é acompanhada pela produção de volumes de água como subproduto. A água produzida geralmente não pode ser imediatamente usada ou descartada devido à sua alta salinidade e, portanto, deve passar por tratamento adicional e se tem utilizado os processos de separação por membranas (MILLAR; COUPERTHWAITTE; MOODLIAR, 2016).

Os processos de microfiltração e ultrafiltração também são aplicados nas principais etapas do processamento da biomassa de microalgas em que envolvem cultivo, colheita e extração. Durante a colheita, a biomassa de microalgas é separada do meio de cultura. É uma das etapas mais caras durante a produção de biodiesel de

microalgas. Para o processamento de um grande volume de biomassa de microalgas, é necessário um método adequado para a colheita e um método bastante estudado tem sido através da separação por membranas inorgânicas (DEMIRBAS, 2010).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

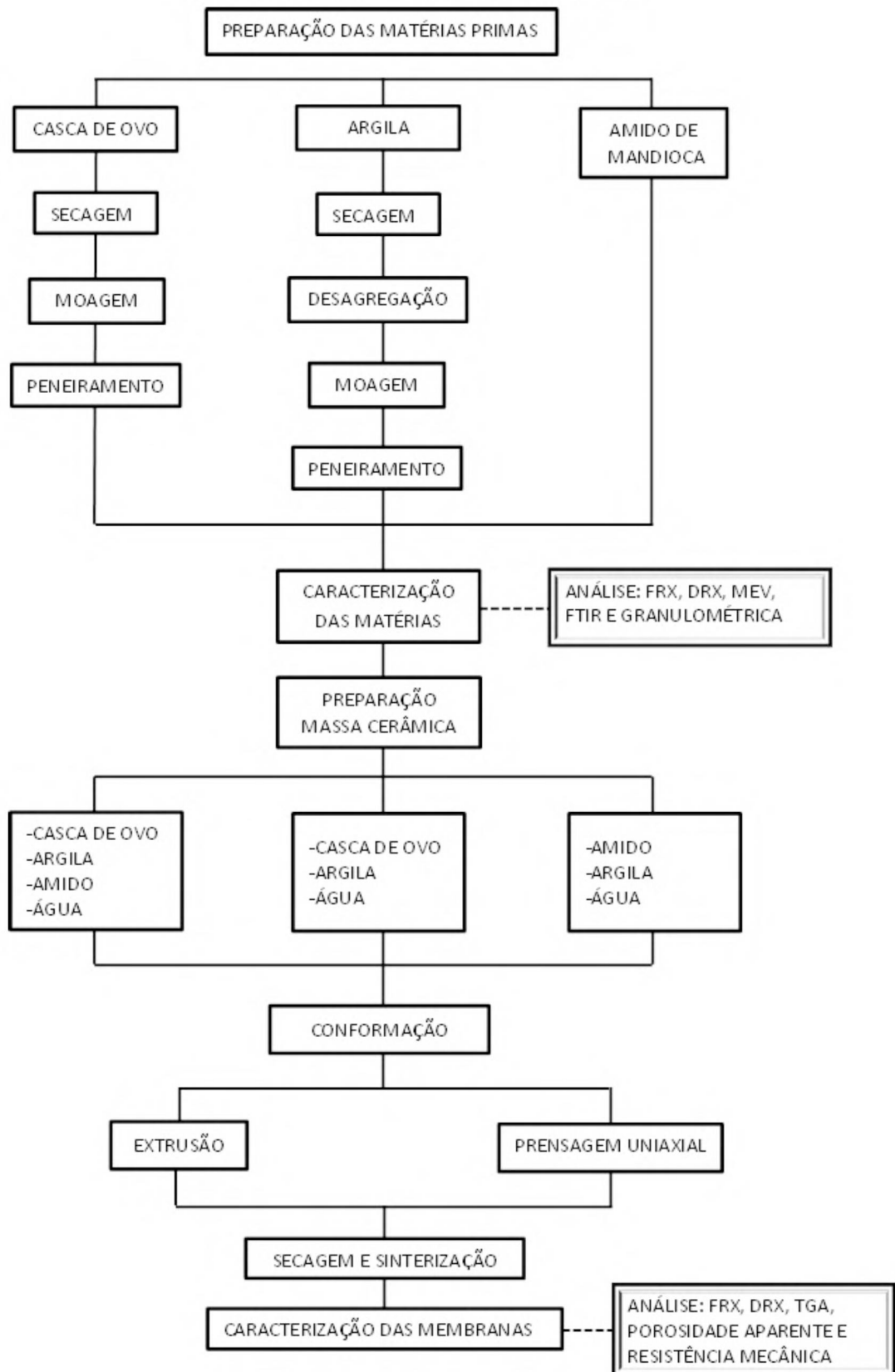
Para a realização deste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- Resíduos de cascas de ovos;
- Argila do tipo faiança, que é denominada como uma cerâmica branca portadora dos minerais calcita e dolomita, procedente da empresa Cermassas -Pastacer Ltda. (Campo Largo/PR);
- Amido de mandioca catiônico do tipo Superior 300 com DS 0,033 a 0,036 mol/mol. O referido amido foi gentilmente doado pelo Grupo Horizonte - Agrícola Horizonte Ltda.

#### 3.2 MÉTODOS

A fabricação das membranas cerâmicas foi realizada no Laboratório de Cerâmica da UFPR. O fluxograma da metodologia empregada no processo de fabricação das membranas cerâmicas é ilustrado na FIGURA 6.

FIGURA 6- FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO



### 3.2.1 Preparação das matérias-primas

#### 3.2.1.1 Argila

As membranas foram produzidas utilizando uma composição de argila do setor cerâmica branca, que são compostas pelos minerais calcita e dolomita. A FIGURA 7 mostra a argila úmida, que foi adquirida na empresa Cermassas-Pastacer Ltda da cidade de Campo Largo (PR). Essa argila foi submetida à secagem em uma estufa (Heraeus) a 100°C durante 24 horas. Após secagem, os pedaços foram desagregados a partir de uma galga granulométrica e pulverizados em moinho de bolas de bancada (Tecnal) por 4 horas. Na sequência foram submetidos à peneira com abertura de 0,250 mm (60 Mesh) para padronizar a granulometria e assim obter argila em pó.

FIGURA 7- ARGILA ÚMIDA



FONTE: O autor (2018)

Logo após, uma porção de argila natural ( $AN_{100^{\circ}C}$ ) passou por um tratamento térmico no forno elétrico de laboratório (marca Linn, modelo Elektro Therm) nas temperaturas de 300°C, 500°C e 600°C durante 24 horas. A porção de argila foi tratada termicamente para avaliar o comportamento da amostra sob diferentes condições.

A argila foi utilizada de quatro formas: natural ( $AN_{100^{\circ}C}$ ), tratada termicamente nas temperaturas de 300°C, 500 e 600°C ( $AT_{300^{\circ}C}$ ), ( $AT_{500}$ ), e ( $AT_{600^{\circ}C}$ ) respectivamente. A FIGURA 8 demonstra o aspecto dos materiais, começando da

esquerda para direita se tem argila tratada termicamente ( $AT_{600^{\circ}C}$ ), ( $AT_{500^{\circ}C}$ ) e ( $AT_{300^{\circ}C}$ ), e por último o argila natural ( $AN_{100^{\circ}C}$ ).

FIGURA 8- ASPECTOS DAS ARGILAS



FONTE: O autor (2018)

### 3.2.1.2 Amido de mandioca

O amido de mandioca (AM) utilizado foi o amido de mandioca catiônico, Superior 300, com grau de substituição 0,033 a 0,036 mol/mol como mostra na FIGURA 9. O referido amido foi gentilmente doado pela empresa Grupo Horizonte - Agrícola Horizonte Ltda. O AM não foi submetido a nenhum processamento físico.

FIGURA 9- AMIDO DE MANDIOCA CATIÔNICO



FONTE: O autor (2018)

### 3.2.1.3 Casca de ovo

O resíduo orgânico de casca de ovo (CO) foi inicialmente lavado com água e em seguida seco em estufa (Heraeus) a 100°C por 24 horas, processado em moinho de bolas de bancada (Tecnal) até que todo material não ficasse retido em peneira de 0,250 mm (60 Mesh) de abertura. A FIGURA 10 mostra a casca de ovo antes e depois do processamento.

FIGURA 10- CASCAS DE OVOS



FONTE: O autor (2018)

Todos os materiais foram identificados, acondicionados em recipientes, de tal forma que as características iniciais (teor de umidade) não variassem, e guardados no Laboratório de Cerâmica da UFPR.

### 3.2.2 Caracterização das matérias-primas

A caracterização da casca de ovo, e das argilas foi realizada através de análise granulométrica, fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 3.2.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica permite determinar a distribuição das partículas nas amostras. Foi utilizado um analisador da marca Microtrac S3500 Particle Size Analyzer, capaz de medir a distribuição granulométrica com granulometria variando

de 0,02 a 2800  $\mu\text{m}$ . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) - UFPR.

#### 3.2.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica que foi utilizada para determinar quantitativamente os elementos químicos das matérias-primas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR)-UFPR usando o equipamento PANalytical (Axios Max) com um tubo de raios X de ródio. A perda de ignição das amostras foi determinada por calcinação a 1000°C durante 2 horas.

#### 3.2.2.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi executada para identificar as fases cristalinas e minerais presentes nas amostras. A análise foi realizada no LAMIR – UFPR usando um difratômetro de raios-X (Empyrean, PANalytical) com um detector X'Celerator e um tubo de cobre operando com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ). O software X'Pert High Score Plus foi usado para interpretar os resultados. O ângulo  $2\theta$  variou de 3,5 ° a 70 °.

#### 3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

As análises para estimar o tamanho das partículas e morfologia das matérias-primas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS). Um equipamento de Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) foi acoplado ao MEV para determinar a composição química elementar dos componentes da amostra. Utilizou-se um microscópio, Tescan, LMU; modelo, Vega 3), com uma tensão de feixe de 10kV, e as imagens obtidas foram registradas em arquivo digital.

#### 3.2.2.5 Espectroscopia de infra-vermelho de transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) é uma das tecnologias utilizadas para investigar a funcionalidade química de superfícies. Os instrumentos de FTIR são operados em diferentes maneiras: transmissão, refletância total atenuada (ATR), espectroscopia de refletância difusa (DRIFT) e reflectância ou absorção de reflexões. O DRIFT é útil para o estudo de amostras de partículas. Os instrumentos FTIR operam tipicamente no meio da faixa IR, com números de onda de aproximadamente 666 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, as energias de transição para os estados vibracionais de muitos grupos funcionais podem ser encontradas dentro desta faixa. Como resultado, a presença de bandas de absorção específicas pode ser usada para identificar a presença dos grupos funcionais correspondentes (JOHNSON; OATLEY-RADCLIFFE; HILAL, 2018).

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 para detectar a varredura espectral média de infravermelho de amostras de argila na faixa de números de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros das argilas foram operados pela reflectância difusa (DRIFT), com resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ , no laboratório de espectroscopia de absorção no infravermelho do Departamento de química (DQUI) da UFPR.

#### 3.2.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico diferencial térmico (Mettler Toledo). As análises foram conduzidas em painel de alumínio sob atmosfera de nitrogênio com vazão de  $8,33 \times 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  e faixa de temperatura de 30–1000°C com taxa de aquecimento de  $8,33 \times 10^{-2} \text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### 3.2.3 Preparação massa cerâmica

Os aditivos orgânicos de CO, AM e a mistura dos dois (CO e AM) foram pesados e misturados com as argilas em diferentes proporções indicadas na TABELA 3; e em um gral de porcelana foram homogeneizadas com um teor de 10% de água o que tornou a massa cerâmica plástica, permitindo as operações de conformação.

Os ensaios foram realizados para verificar o efeito do tratamento térmico das argilas em combinação com diferentes agentes geradores de poros. Em cada ensaio foi realizado dez repetições, onde uma metade foi sinterizada a 950°C e a outra metade sinterizada a 1100°C. Totalizando em 360 experimentos na fabricação de membranas cerâmicas.

TABELA 3- COMPOSIÇÕES DA MASSA CERÂMICA

Composições								
Temperatura de tratamento das Argilas (°C)	Ensaio	CO (%)	Ensaio		CO		AM	
			Ensaio	AM (%)	Ensaio	CO (%)	Ensaio	AM (%)
AN <sub>100°C</sub>	AN <sub>100°C</sub> -1	5	AN <sub>100°C</sub> -4	5	AN <sub>100°C</sub> -7	2.5	2.5	
AN <sub>100°C</sub>	AT <sub>100°C</sub> -2	10	AT <sub>100°C</sub> -5	10	AN <sub>100°C</sub> -8	5	5	
AN <sub>100°C</sub>	AT <sub>100°C</sub> -3	15	AT <sub>100°C</sub> -6	15	AN <sub>100°C</sub> -9	7.5	7.5	
AT <sub>300°C</sub>	AT <sub>300°C</sub> -1	5	AT <sub>300°C</sub> -4	5	AN <sub>300°C</sub> -7	2.5	2.5	
AT <sub>300°C</sub>	AT <sub>300°C</sub> -2	10	AT <sub>300°C</sub> -5	10	AN <sub>300°C</sub> -8	5	5	
AT <sub>300°C</sub>	AT <sub>300°C</sub> -3	15	AT <sub>300°C</sub> -6	15	AN <sub>300°C</sub> -9	7.5	7.5	
AT <sub>500°C</sub>	AT <sub>500°C</sub> -1	5	AT <sub>500°C</sub> -4	5	AN <sub>500°C</sub> -7	2.5	2.5	
AT <sub>500°C</sub>	AT <sub>500°C</sub> -2	10	AT <sub>500°C</sub> -5	10	AN <sub>500°C</sub> -8	5	5	
AT <sub>500°C</sub>	AT <sub>500°C</sub> -3	15	AT <sub>500°C</sub> -6	15	AN <sub>500°C</sub> -9	7.5	7.5	
AT <sub>600°C</sub>	AT <sub>600°C</sub> -1	5	AT <sub>600°C</sub> -4	5	AN <sub>600°C</sub> -7	2.5	2.5	
AT <sub>600°C</sub>	AT <sub>600°C</sub> -1	10	AT <sub>600°C</sub> -5	10	AN <sub>600°C</sub> -8	5	5	
AT <sub>600°C</sub>	AT <sub>600°C</sub> -1	15	AT <sub>600°C</sub> -6	15	AN <sub>600°C</sub> -9	7.5	7.5	

FONTE: O autor (2018)

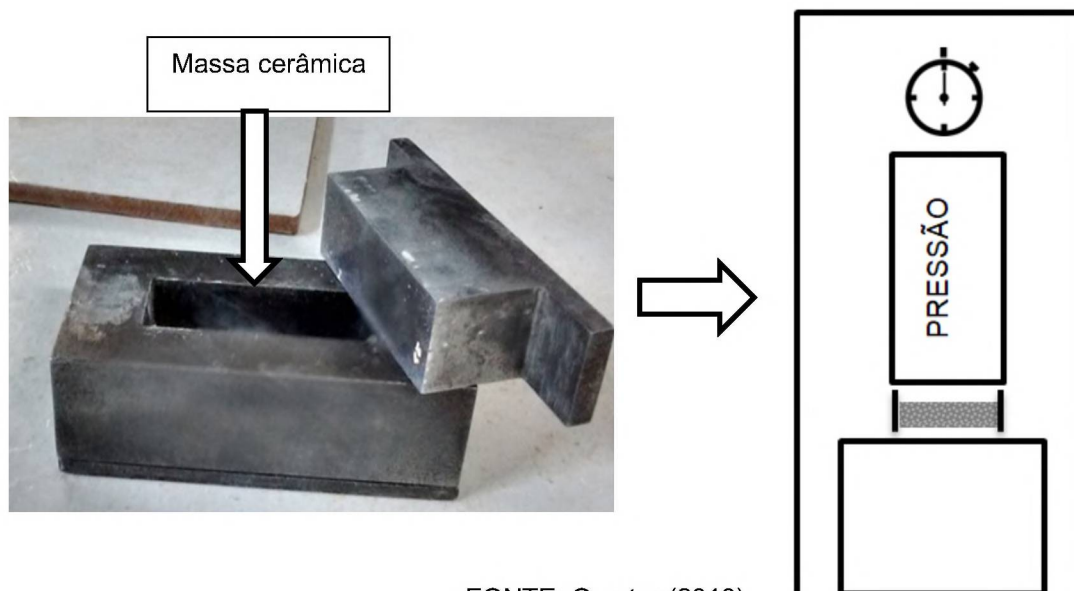
### 3.2.4 Conformação

As membranas foram conformadas pelo método de prensagem e extrusão.

#### 3.2.4.1 Prensagem

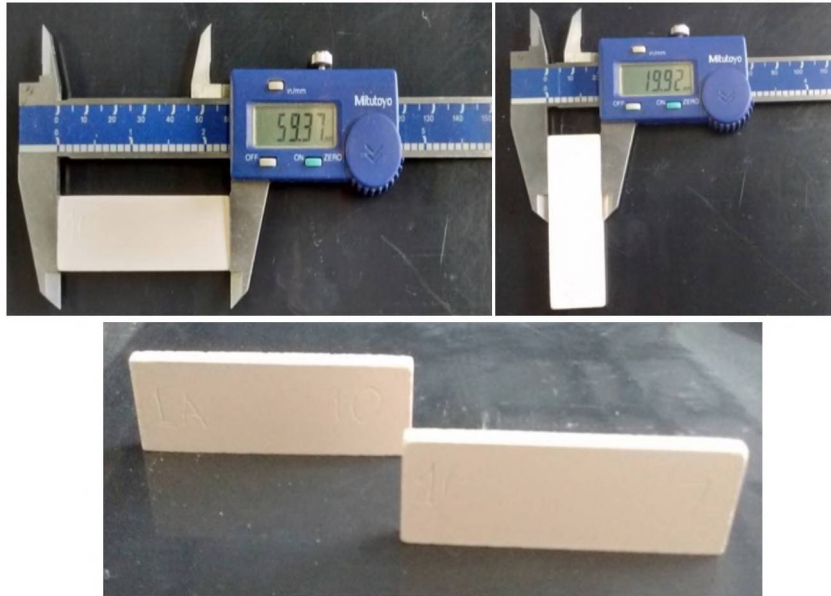
As membranas foram confeccionadas em molde de aço e compactadas uniaxialmente em uma prensa hidráulica manual com capacidade de força máxima de 15 toneladas (FIGURA 11). A pressão de compactação utilizada foi de 2,5 MPa por 60 segundos, obtendo-se membranas cerâmicas retangulares de 12 g, com aproximadamente 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e 2 mm de espessura, conforme apresentado na FIGURA 12.

FIGURA 11- MOLDE DE AÇO PARA MEMBRANAS PLANAS



FONTE: O autor (2018)

FIGURA 12- DIMENSÕES DAS MEMBRNAS PLANAS



FONTE: O autor (2018)

### 3.2.4.2 Extrusão

As membranas foram conformadas por extrusão em uma maromba de laboratório (FIGURA 13).

FIGURA 13- EXTRUSORA PARA MEMBRANAS TUBULARES



FONTE: O autor (2018)

As membranas obtidas apresentaram as dimensões de diâmetro externo e interno de 18,88 mm e 10,07mm respectivamente, espessura de 4,05 mm e comprimento de 200 mm, conforme apresentado na FIGURA 14.

FIGURA 14- MEMBRANA CERÂMICA TUBULAR



FONTE: O autor (2018)

### 3.2.5 Secagem e sinterização

As membranas conformadas foram secas em estufa a 100°C, durante um período de 24 horas, de forma a eliminar a umidade restante da conformação. Após secagem, as membranas foram pesadas e submetidas à queima em forno elétrico de laboratório (marca Linn, modelo Elektro Therm) nas temperaturas máximas de patamar de 950°C e 1100°C. Estas temperaturas estão dentro da faixa de queima entre 900 a 1500°C (MOTTA et al., 2002; MULDER, 1996)

Foi empregado um ciclo de queima lento, com rampa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, tempo de permanência no patamar de 30 minutos e resfriamento realizado por convecção natural, desligando-se o forno e mantendo-o fechado até a temperatura ambiente. A taxa de aquecimento, o tempo de patamar de queima e o resfriamento

natural empregados neste estudo, foram adotados por diversos autores (ANDRADE; FONTES VIEIRA; MONTEIRO, 2006; DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., 2017).

Para cada temperatura de queima foram confeccionados cinco corpos de provas cerâmicos de cada composição desenvolvida.

### 3.2.6 Caracterização das membranas cerâmicas

Após a sinterização, todas as membranas elaboradas em escala laboratorial foram caracterizadas em relação às suas propriedades mecânicas e físicas. Para as membranas foram realizadas as análises de FRX, DRX, MEV e EDS como descrito nos itens 3.2.2.1, 3.2.2.3 e 3.2.2.4 respectivamente.

#### 3.2.6.1 Resistência mecânica

A resistência mecânica das membranas cerâmicas foi avaliada através da determinação da resistência à flexão de três pontos, com o auxílio da máquina de ensaio EMIC-DL 30000, com capacidade de carga máxima de 300 KN do Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) - UFPR. Este aparelho aplica uma força com velocidade constante de 5 mm/min e com uma distância entre os pontos de apoio de 45 mm no centro da peça cerâmica, estando o ponto de aplicação de força em contato com a peça. Quando a peça rompe, o aparelho fornece o valor da força máxima aplicada no momento de ruptura. A resistência mecânica de cada membrana plana,  $\sigma$  (em Pa), foi calculada de acordo com Obada et al. (2017) e Vasanth et al. (2011), conforme a Equação (1).

$$\sigma = \frac{3FL}{2bt^2} \quad (1)$$

Onde:

F - Força aplicada (N);

L - Distância entre os pontos de apoio (m);

b - Largura (m);

t - Espessura (m).

Já a resistência mecânica de cada membrana tubular,  $\sigma$  (em Pa), foi calculada de acordo com (KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015) conforme a Equação (2).

$$\sigma = \frac{8FLd_{ext}}{\pi(d_{ext}^4 - d_{int}^4)} \quad (2)$$

Onde:

F- é a força aplicada (N);

L- Distância entre os pontos de apoio (m);

$d_{int}$  e  $d_{ext}$  são os diâmetros interno e externo da membrana (m).

### 3.2.6.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente das membranas foi realizada por meio de procedimento experimental que avalia o princípio de Arquimedes. De acordo com a metodologia empregada por (OBADA et al., 2017a) foi utilizada a Equação (3). Onde primeiramente consistiu na pesagem do material seco ( $W_s$ ), após permanecer por 2 horas em uma estufa a 110°C. E a próxima etapa do procedimento foi ferver em água as amostras por 2 horas para determinar a massa úmida adsorvida ( $W_u$ ) e a massa imersa ( $W_i$ ).

$$PA \equiv \left( \frac{W_u - W_s}{W_u - W_i} \right) \times 100\% \quad (3)$$

Onde,

Onde  $W_u$ ,  $W_s$  e  $W_i$  são as massas das membranas úmidas, secas e imersas.

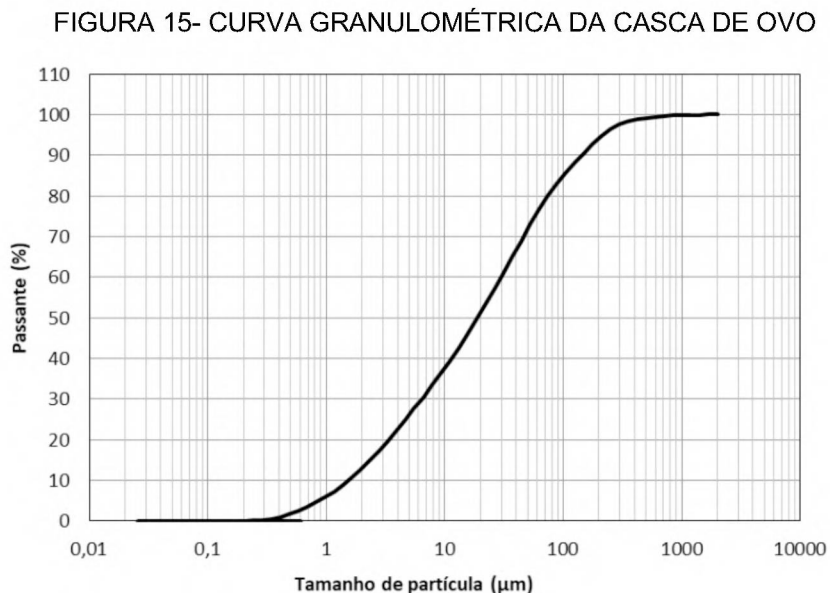
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

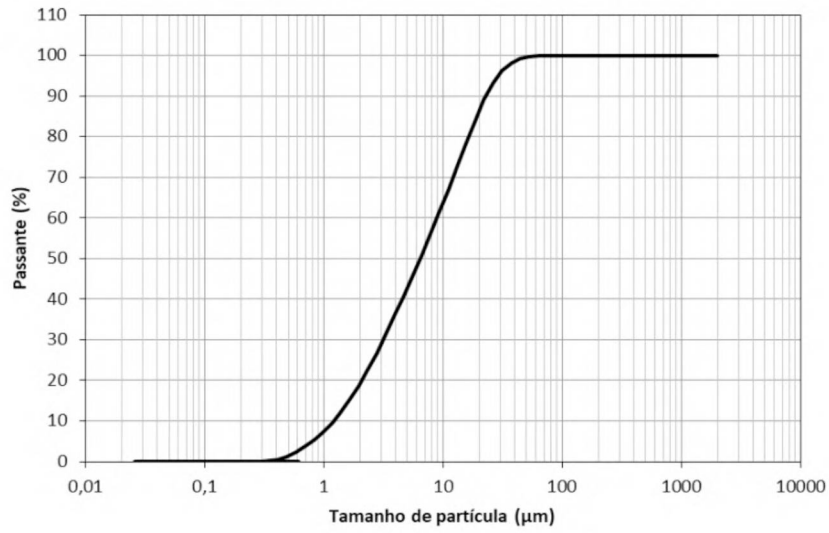
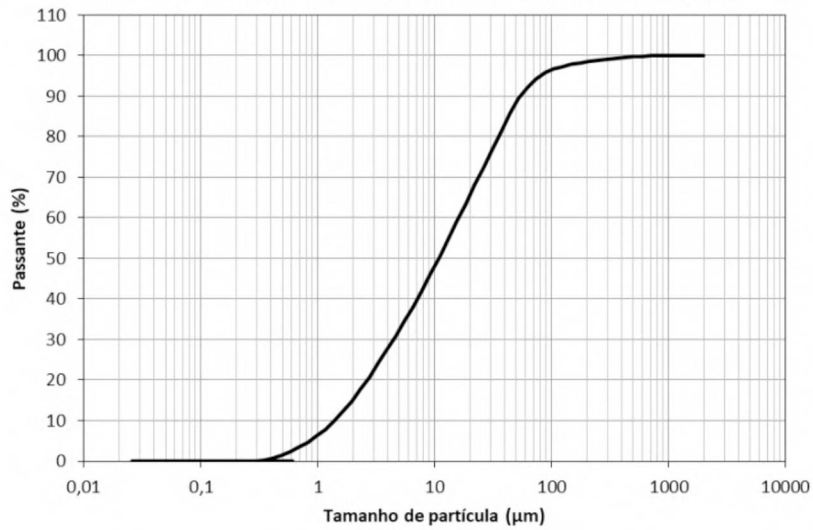
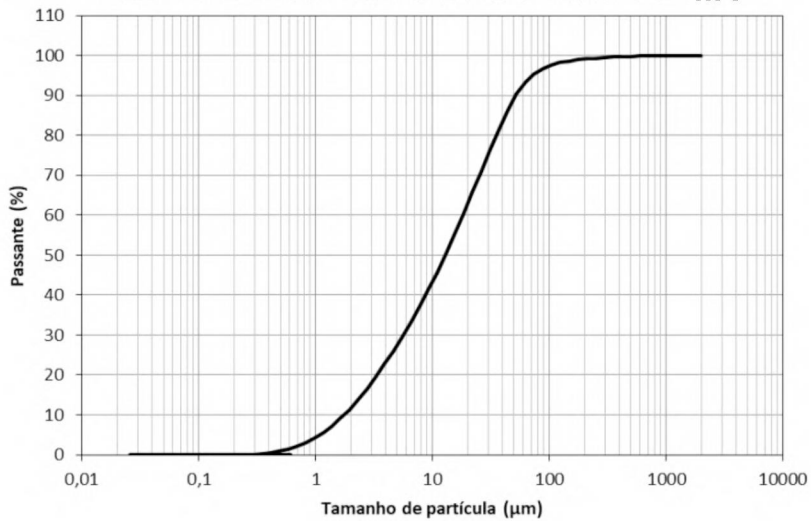
Os resultados apresentados a seguir fornecem as características químicas, mineralógicas, granulométricas e morfológicas da casca de ovo (CO) e das argilas AN<sub>100°C</sub>, AT<sub>300°C</sub>, AT<sub>500°C</sub>, e AT<sub>600°C</sub>, a fim de viabilizar a utilização destes materiais como matéria-prima na produção de membranas cerâmicas.

#### 4.1.1 Análise granulométrica

As distribuições granulométricas do pó da casca de ovo e das argilas após ter sido peneirado através de uma peneira de 0,250 mm (#60 Tyler/Mesh) são apresentadas nas figuras abaixo. Foram determinados os diâmetros característicos D10, D50, D90, que são respectivamente os tamanhos das partículas abaixo de 10%, 50% e 90% do volume total da amostra.



O tamanho das partículas dos materiais afeta a porosidade e tamanho de poros da membrana. A FIGURA 15 mostra a curva granulométrica da casca de ovo, os resultados indicam que D10, D50 e D90 são respectivamente 1,536; 18,98 e 142,1 μm.

FIGURA 16- CURVA GRANULOMÉTRICA DA AT<sub>300°C</sub>FIGURA 17- CURVA GRANULOMÉTRICA DA AT<sub>600°C</sub>FIGURA 18- CURVA GRANULOMÉTRICA DA AT<sub>600°C</sub>

Os valores da distribuição granulométrica da argila natural para D10, D50 e D90 são respectivamente 1,28; 8,32 e 39,97  $\mu\text{m}$  (HENRIQUES, 2017).

O estudo das distribuições de tamanho de partícula das argilas tratadas termicamente a diferentes temperaturas mostra que para todas as argilas o tamanho médio de partícula (TABELA 4) aumenta consideravelmente entre 300°C e 600°C. Esse aumento é devido à aglomeração de partículas de argila. Durante a calcinação, as aglomerações de partículas são formadas pela fusão parcial das partículas (CHANDRASEKHAR; RAMASWAMY, 2002; DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., 2017).

TABELA 4-DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS DAS ARGILAS TRATADAS TERMICAMENTE

Diâmetros característicos (%)	Distribuição dos tamanhos das partículas ( $\mu\text{m}$ )		
	AT <sub>300</sub>	AT <sub>500</sub>	AT <sub>600</sub>
10	1,205	1,389	1,760
50	6,38	10,85	12,90
90	22,7	54,39	51,75

#### 4.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

Com a técnica de FRX, foram determinadas as composições químicas da CO, AN, AT<sub>300</sub>, AT<sub>500</sub> e AT<sub>600</sub> em % massa, como mostra a TABELA 5.

A caracterização química mostra que a CO é composta principalmente de óxido de cálcio (CaO) devido a presença de carbonato de cálcio CaCO<sub>3</sub>. Além disso, observou-se também que o resíduo da casca de ovo apresenta uma perda ao fogo de 46,49%. Este alto valor de PF é causada pela decomposição da matéria orgânica e da calcita CaCO<sub>3</sub> com a formação de (CaO) e de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Pode-se notar que todas as argilas são compostas principalmente de óxidos de alumina e sílica (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), enquanto as principais impurezas nelas presentes são óxido de cálcio e óxido de magnésio (CaO/MgO). O tratamento térmico aumenta a composição de (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) favorecendo melhoras no material cerâmico. A água e matéria orgânica presente na argila natural foi removida durante o tratamento térmico das argilas, e por isso é observado nos resultados de (P.F) uma variação significativa.

TABELA 5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE OVO E DAS ARGILAS

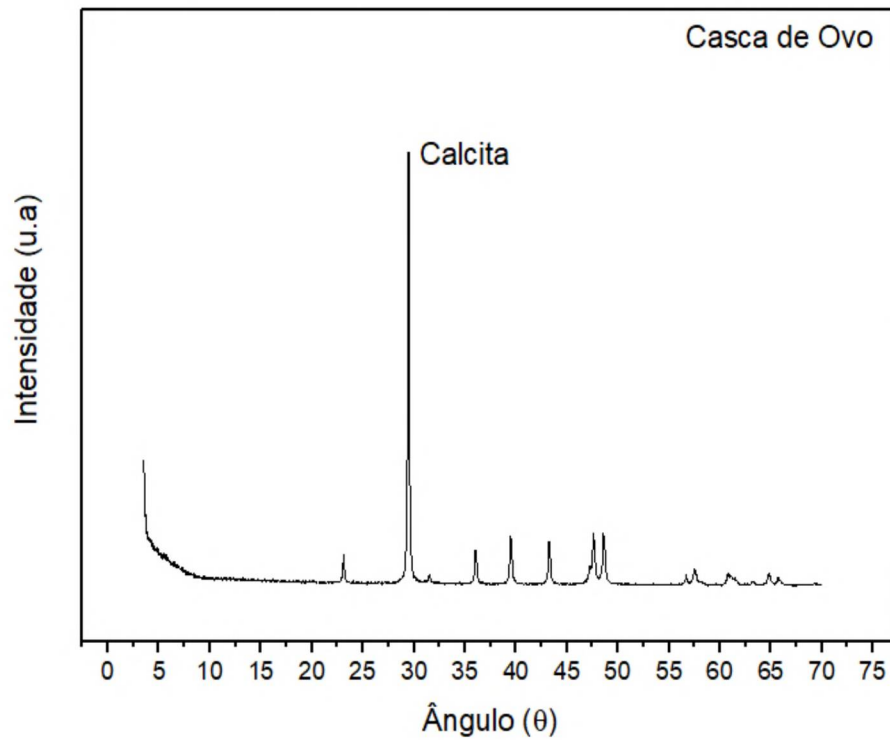
Óxidos	CO (%)	AN <sub>100°C</sub> (%)	AT <sub>300°C</sub> (%)	AT <sub>500°C</sub> (%)	AT <sub>600°C</sub> (%)
SiO <sub>2</sub>	0,1	54,7	54,0	56,9	58,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	21,4	24,1	24,3	25,1
CaO	52,1	4,1	3,6	4,2	4,1
MgO	0,4	3,1	2,7	3,2	3,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,6	1,4	1,5	1,6
TiO <sub>2</sub>	-	1,2	1,2	1,2	1,3
K <sub>2</sub> O	< 0,1	0,9	0,9	1,0	1,0
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ZrO <sub>2</sub>	-	0,1	0,1	0,1	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
SO <sub>3</sub>	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
SrO	0,1	-	-	-	-
P.F	46,49	12,6	11,84	7,34	5,39

P.F – Ponto de Fogo

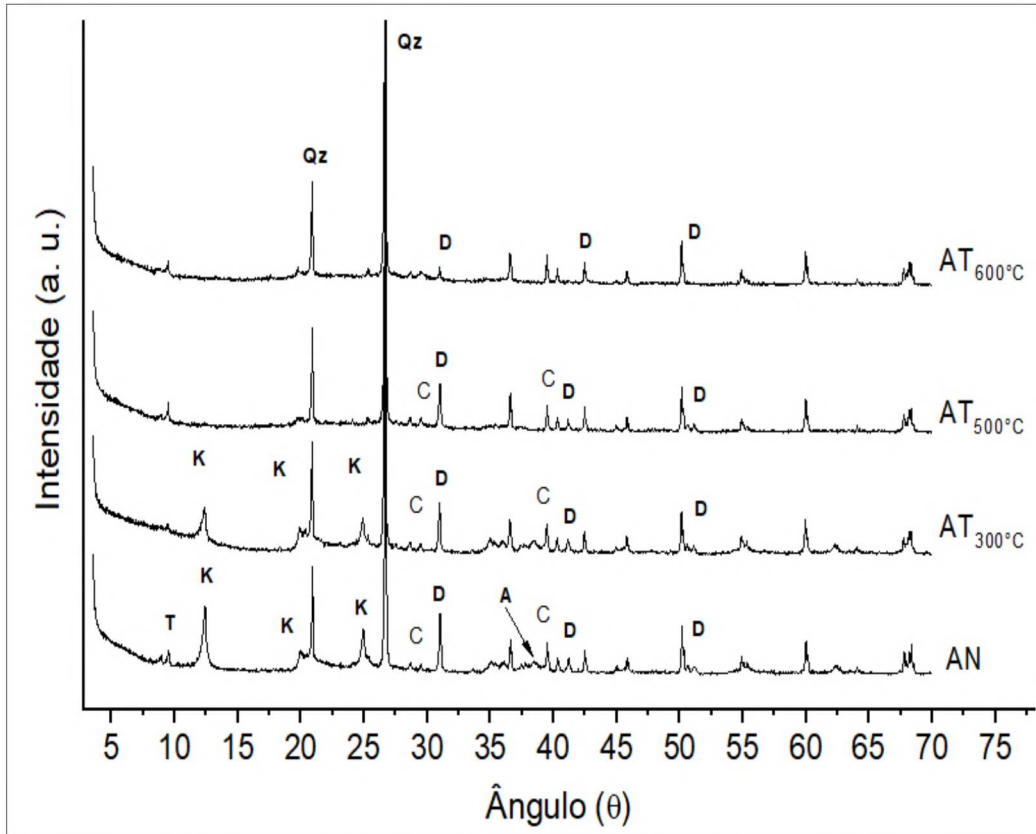
#### 4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A DRX para a casca do ovo revelou a predominância de carbonato de cálcio  $CaCO_3$  na forma de calcita, evidenciado por meio do aparecimento de picos característicos deste composto (FIGURA 19). O pico em aproximadamente 30° corresponde aos planos do  $CaCO_3$ , referente à sua forma cristalina calcita. Os mesmos picos foram observados em outros estudos (SOUZA et al., 2017; WITTOON et al., 2008).

FIGURA 19- DIFRATOGRAMA DA CASCA DE OVO



A FIGURA 20 mostra os resultados das difrações de raios X das argilas (AN, AT<sub>300°C</sub>, AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>). Em todos os padrões de DRX, deve-se mencionar que as matérias-primas são compostas principalmente por fase cristalina e amorfa.

FIGURA 20- DIFRATOGRAMA DA AN, AT<sub>300°C</sub>, AT<sub>500°C</sub> E AT<sub>600°C</sub>

Qz– Quartzo, D– Dolomita, C– Calcita, K– Caulinita, A– Atanásio

Os espectros das argilas exibem similaridades, pois maior parte de suas reflexões coincidem e além disso todas as amostras apresentam fases amorfas que podem ser observadas na base irregular dos difratogramas. Os difratogramas dessas argilas indicam os principais minerais presentes com picos intensos caracterizados pelas distâncias interplanares de: quartzo (4,25 e 3,34 Å), caulinita (7,17; 4,46 e 3,57 Å), dolomita (2,88; 2,19 e 1,78 Å), calcita (3,03 e 2,28 Å), talco (9,35 Å) e anatásio (3,51 e 2,37 Å). Na base irregular dos difratogramas é possível observar as estruturas amorfas. Os compostos dos minerais identificados nos difratogramas são exibidos na TABELA 6 com a sua respectiva fórmula química.

Possivelmente o tratamento térmico realizado na argila natural em diferentes temperaturas proporcionou uma possível mudança de fase da caulinita, pois não é identificado à presença do mineral caulinita nas AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>, isso pode ser devido à transformação do mineral caulinita em metacaulinita amorfo (CHEN; WANG; HON, 2004). Além disso, as fases cristalinas relacionadas ao quartzo permaneceram inalteradas, o que confirma a estabilidade térmica desta fase.

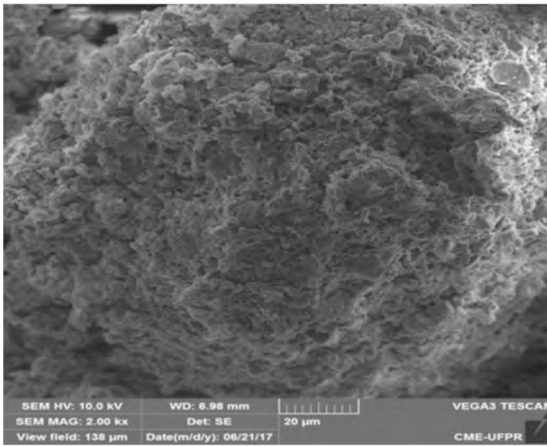
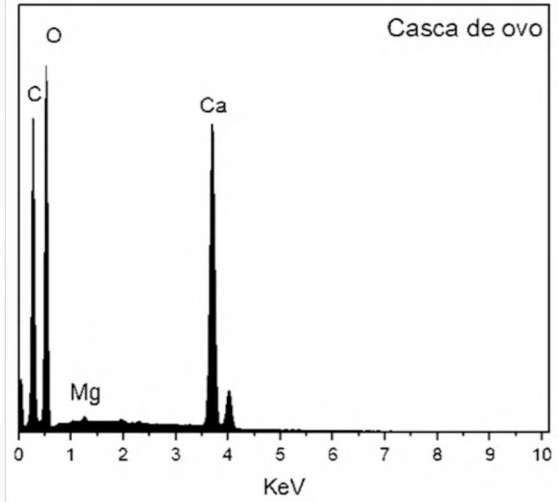
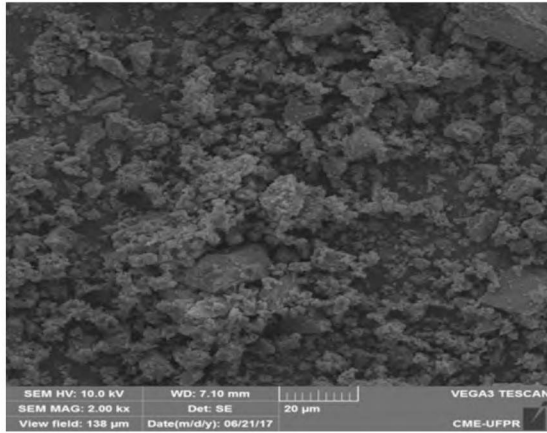
TABELA 6- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS POR DRX

Matérias Primas	Composto	Fórmula Química
CO	Calcita	CaCO <sub>3</sub>
AN <sub>100°C</sub>	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Calcita	CaCO <sub>3</sub>
	Caulinita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )OH <sub>4</sub>
	Atanásio	TiO <sub>2</sub>
AT <sub>300°C</sub>	Talco	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Caulinita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )OH <sub>4</sub>
AT <sub>500°C</sub>	Talco	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Calcita	CaCO <sub>3</sub>
AT <sub>600°C</sub>	Talco	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Atanásio	TiO <sub>2</sub>

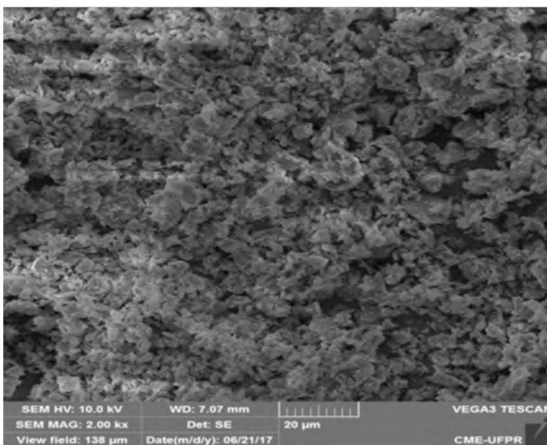
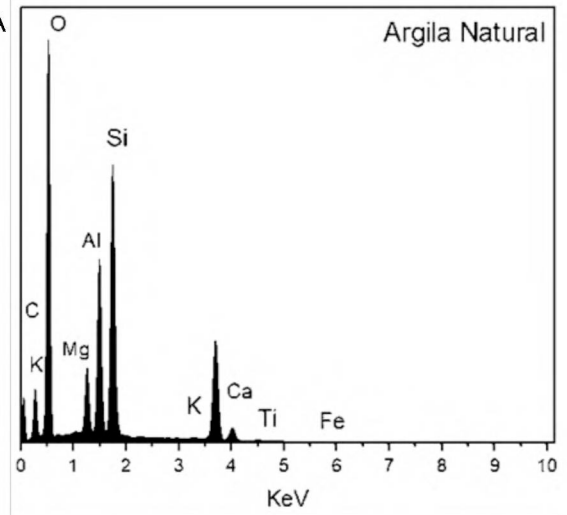
#### 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A FIGURA 21 apresenta a micrografia eletrônica de varredura da casca de ovo em pó. Pode-se notar que apresentam partículas irregulares e grandes tamanhos de partículas, que corroboram os resultados obtidos na análise granulométrica. As análises de EDS mostram que as amostras são compostas basicamente por cálcio

(47,84%), fósforo (0,09%) e oxigênio (35,46%), sendo consistente com os resultados de DRX.



SCA



300°C E

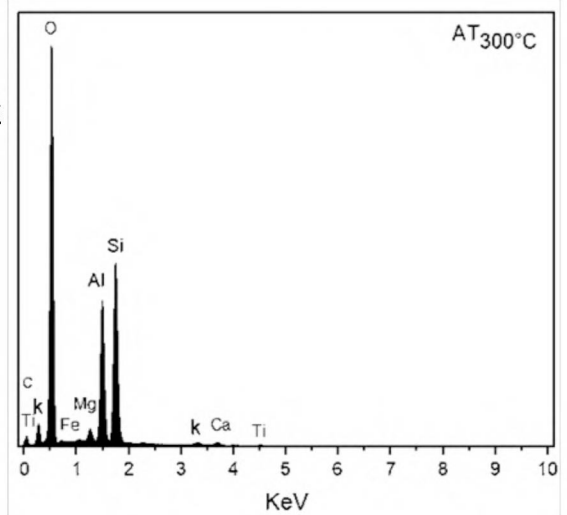
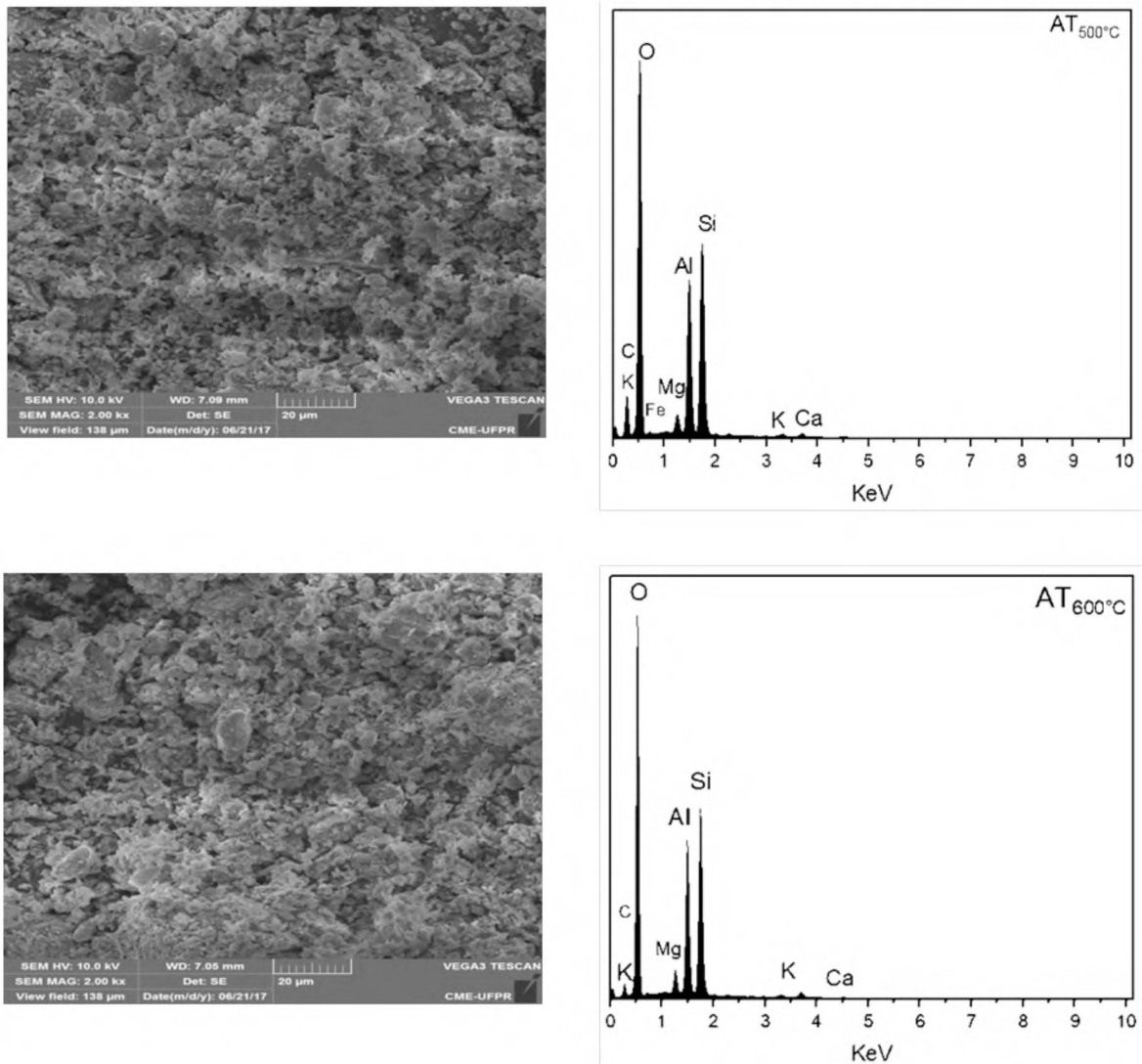


FIGURA 23- MICROGRAFIAS DA AT<sub>500°C</sub> E AT<sub>600°C</sub> COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000 x

A FIGURA 22 e FIGURA 23 mostra a morfologia das argilas obtidas por MEV. É possível verificar que a estrutura das argilas é caracterizada por partículas dispersas com diferentes granulometrias e formas irregulares. As partículas da AN<sub>100°C</sub> estão mais aglomeradas enquanto as argilas submetidas ao tratamento térmico de 300 até 600°C observa-se as partículas mais dispersas. Um aumento na conectividade entre os poros pode ser visto como áreas escuras nas imagens (AT<sub>300°C</sub>, AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>). É possível que as partículas menos aglomeradas sejam causadas pela perda de matéria orgânica devido ao tratamento térmico aplicado na argila natural. A análise química elementar das argilas obtidas por EDS foram realizadas a partir da escolha de uma área aleatória, os resultados podem ser observados na TABELA 7.

TABELA 7- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS ARGILAS POR EDS

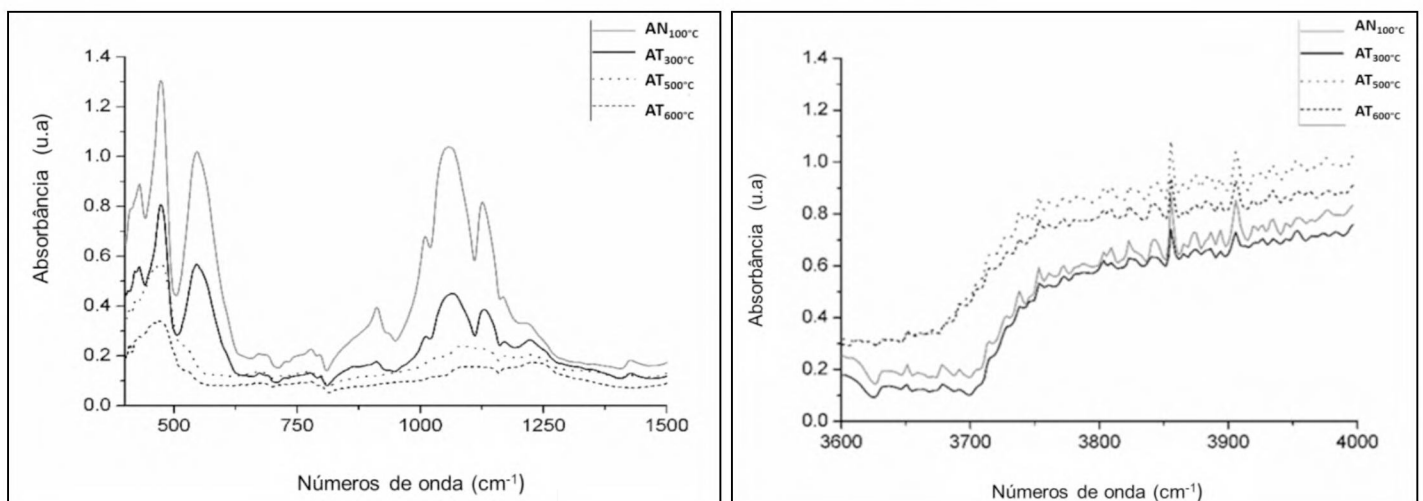
Elementos	AN	AT <sub>300°C</sub>	AT <sub>500°C</sub>	AT <sub>600°C</sub>
C	8,75	6,34	4,36	5,39
Mg	3,25	1,35	1,50	2,17
Al	32,60	16,41	14,07	15,71
Si	51,35	24,40	20,78	23,06
K	2,03	1,00	0,78	0,80
Ca	5,15	1,61	1,30	2,35
Ti	1,48	0,85	0,66	0,69
Fe	2,76	1,37	1,14	1,15

Em todas as argilas possuem em sua composição elementar a presença de elevados teores *Si* e *Al* que estão associadas à sílica ( $SiO_2$ ) e alumina ( $Al_2O_3$ ). Os elementos de carbono identificados por EDS são provenientes da matéria orgânica contida e também há a presença de *Mg*, *Fe*, e entre outros elementos em teores menores. Esses são os componentes majoritários encontrados nas análises químicas por FRX (Tabela 5) e de DRX (Tabela 6) confirmando a presença do composto  $SiO_2$  presentes nas fases de quartzo.

#### 4.1.5 Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier FTIR

Os espectros de infravermelho das argilas (AN<sub>100°C</sub>, AT<sub>300°C</sub>, AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>) são mostrados na FIGURA 24.

FIGURA 24- FTIR DAS ARGILAS



No espectro de FTIR, as bandas de absorção foram identificadas nas argilas (AN<sub>100°C</sub> e AT<sub>300°C</sub>) em quatro bandas de alongamento OH entre 3600 e 3700 cm<sup>-1</sup>, apresentando as mesmas características de caulinita. A caulinita possui bandas de absorção entre 3500 e 3750 cm<sup>-1</sup>, correspondendo às frequências de alongamento dos grupos OH (TIRONI et al., 2012a). As quatro bandas de alongamento do grupo OH de superfície interna (3620, 3651, 3670 e 3689 cm<sup>-1</sup>) são bem definidas possuindo uma estrutura ordenada.

Para AN<sub>100°C</sub> e AT<sub>300°C</sub>, os três picos observados entre 1000 e 1200 cm<sup>-1</sup> correspondem aos modos de alongamento Si \ O, enquanto as bandas observadas em torno de 900 cm<sup>-1</sup> correspondem a modos de flexão envolvendo grupos OH (TIRONI et al., 2012a). A diminuição da intensidade de banda dos modos de alongamento Si \ O e dos grupos OH foi maior para AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>, possivelmente devido à transformação de caulinita em metacaulim amorfo (GASPARINI et al., 2013).

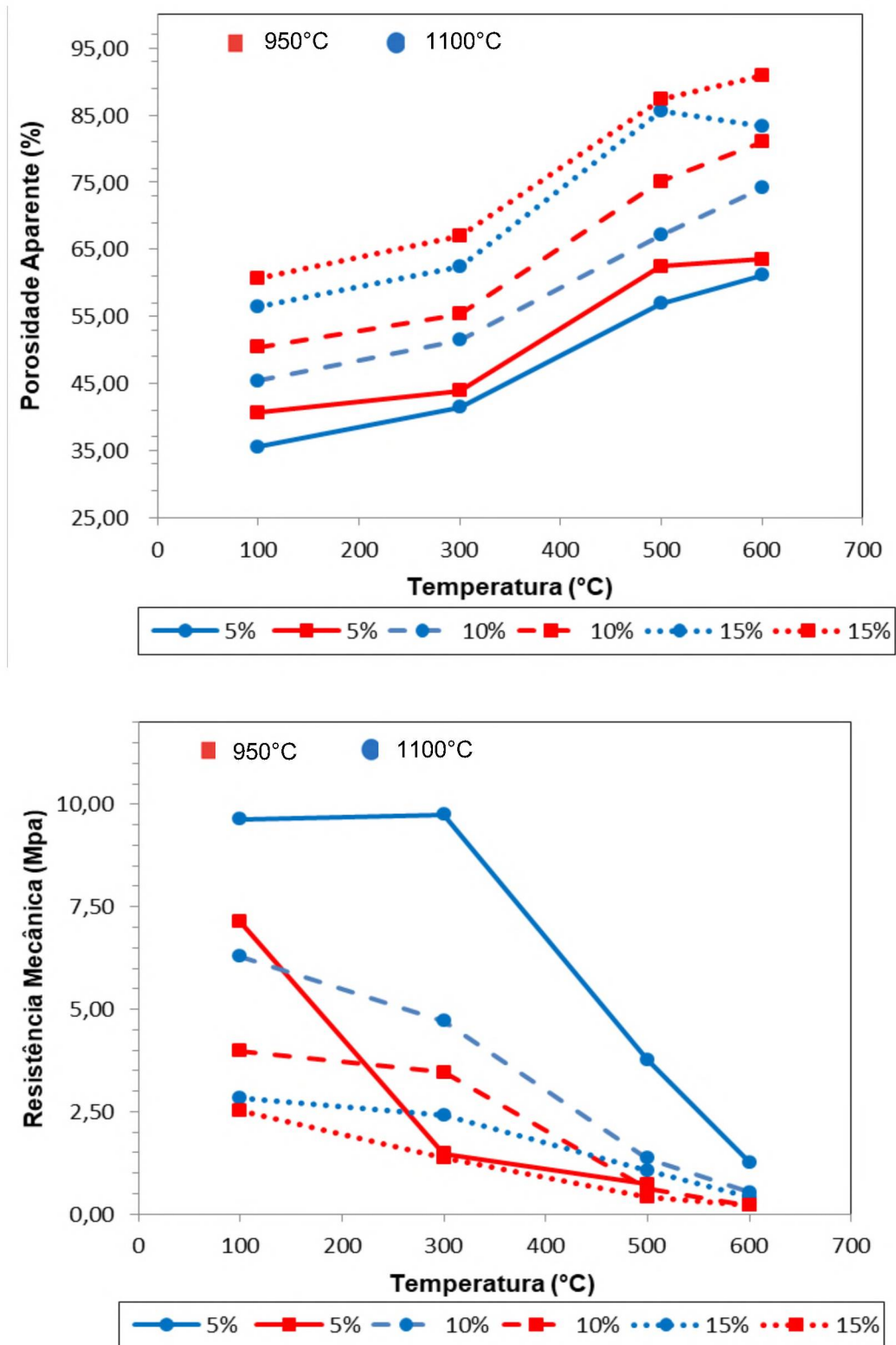
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (PLACAS)

### 4.2.1 Porosidade Aparente e Resistência Mecânica

A porosidade aparente e a resistência mecânica de todas as membranas sinterizadas a 950 e 1100°C foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 3. Os resultados médios da porosidade aparente e da resistência mecânica em função dos diferentes tratamentos térmicos das argilas são apresentados a seguir.

As principais observações que podem ser extraídas desses resultados são que o tratamento térmico das argilas permite aumentar a porosidade aparente em todas as membranas cerâmicas independente dos aditivos adicionados. Ainda podemos afirmar que todas as amostras fabricadas neste estudo são porosas, pois conforme (GUZMAN, 2003), as cerâmicas porosas são geralmente entendidas como materiais com porosidade acima de 30%.

FIGURA 25- POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADITIVO DE AM

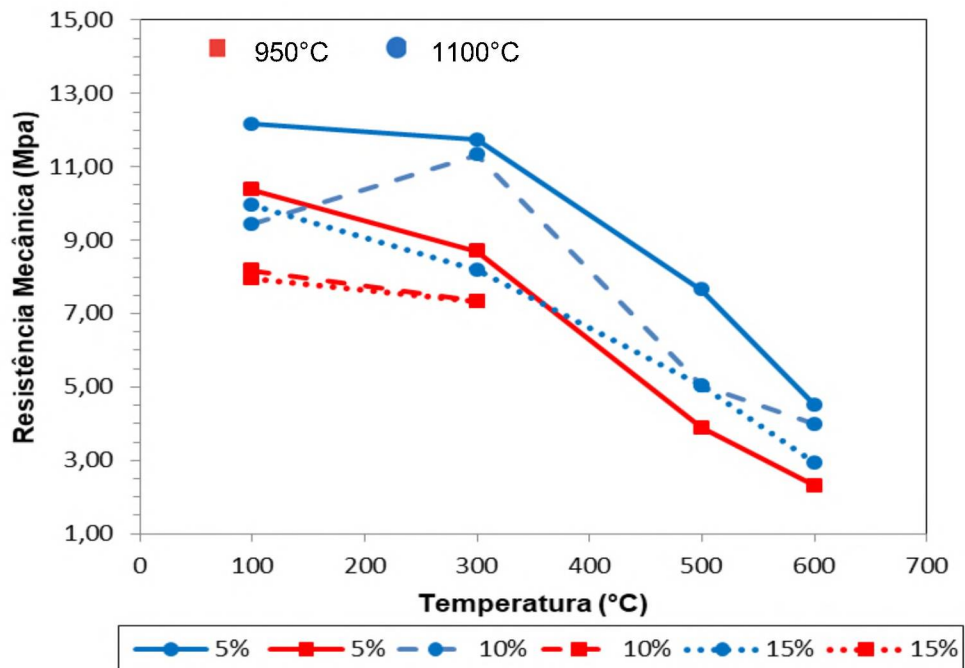
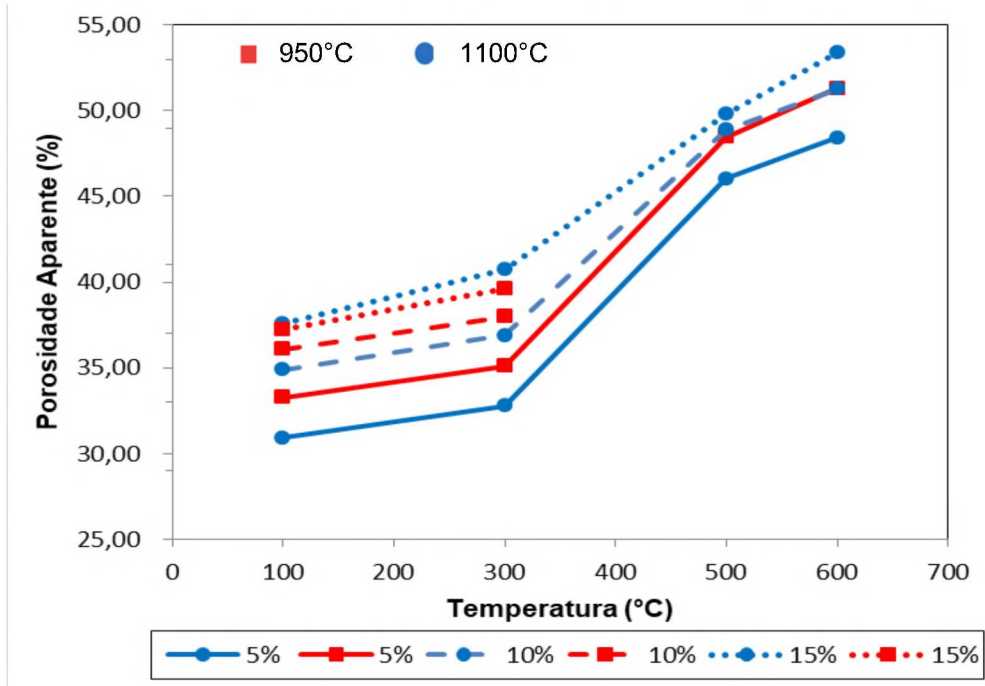


No caso com o aditivo de amido de mandioca (AM) a porosidade aparente das membranas fabricadas com AN<sub>100°C</sub> aumentou de 35% para 56% quando se aumenta a concentração do AM de 5 para 15% como se mostra as linhas de tendência na FIGURA 25. Os maiores valores de porosidade aparente foram obtidos com o uso do AM na concentração de 15%, tanto com o uso de argila natural quanto com uso da argila tratada termicamente nas diferentes temperaturas, apresentando uma porosidade superior a 50%. As membranas cerâmicas produzidas com AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub> nas concentrações de 5, 10 e 15% de AM apresentaram valores de porosidade aparente superiores a 50%, tanto a temperatura de sinterização a 950 e 1100°C. O aumento da porosidade aparente pode está relacionado a combustão do amido durante o processo de queima, e também pode ser atribuído ao tratamento térmico da argila em temperaturas acima de 500°C, pois nessa temperatura ocorre modificações da estrutura argilosa conforme verificado nas análises de DRX na FIURA 20.

Os resultados da resistência mecânica em relação ao tipo de argila é demonstrada na FIGURA 25. A partir desta figura, pode-se observar que a resistência mecânica aumenta com a temperatura de sinterização e diminui com o aumento do teor do aditivo. Os valores de resistência mecânica das membranas cerâmicas elaboradas neste trabalho com 5% de AM juntamente com AN<sub>100°C</sub> na temperatura de sinterização de 950 e 1100°C são 7,13 e 9,64 MPa respectivamente. Esses resultados estão em boa concordância com os encontrados por (ELOMARI et al., 2017), que estudou a influência do teor de amido nas propriedades de membranas cerâmicas porosas fabricadas pelo método de prensagem uniaxial em uma temperatura de sinterização de 950°C.

Pode-se concluir que, a resistência mecânica das membranas cerâmicas diminui quando os valores de porosidade aumenta, pois esses dois parâmetros são inversamente proporcionais.

FIGURA 26- POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADITIVO DE CO



As membranas fabricadas com a casca de ovo apresentou um comportamento similar ao das membranas confeccionadas com amido de mandioca, pois a medida em que se aumenta o tratamento térmico das argila e a concentração de aditivo a porosidade aparente tende a aumentar. Por outro lado, observou-se que

ao adicionar a casca de ovo (CO), as membranas cerâmicas apresentaram menores valores de porosidade aparente e uma elevada resistência mecânica (FIGURA 26) independente do tipo da argila, em comparação ao outro aditivo usado neste estudo.

Analisando as temperaturas de sinterização (950 e 1100°C), a resistência mecânica das membranas fabricadas com AN<sub>1100°C</sub> e adição de 15% de CO aumenta de (7,97 para 9,96 MPa), estes resultados indica que o aumento da temperatura de sinterização propicia o aumento da resistência mecânica do corpo cerâmico, conforme favorece a densificação do material a porosidade tende a ser menor. Esses resultados estão similares aos valores relatados por (KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015) que obtiveram um valor de porosidade de 53% usando 18% de carbonato de cálcio e uma resistência mecânica de 12 MPa.

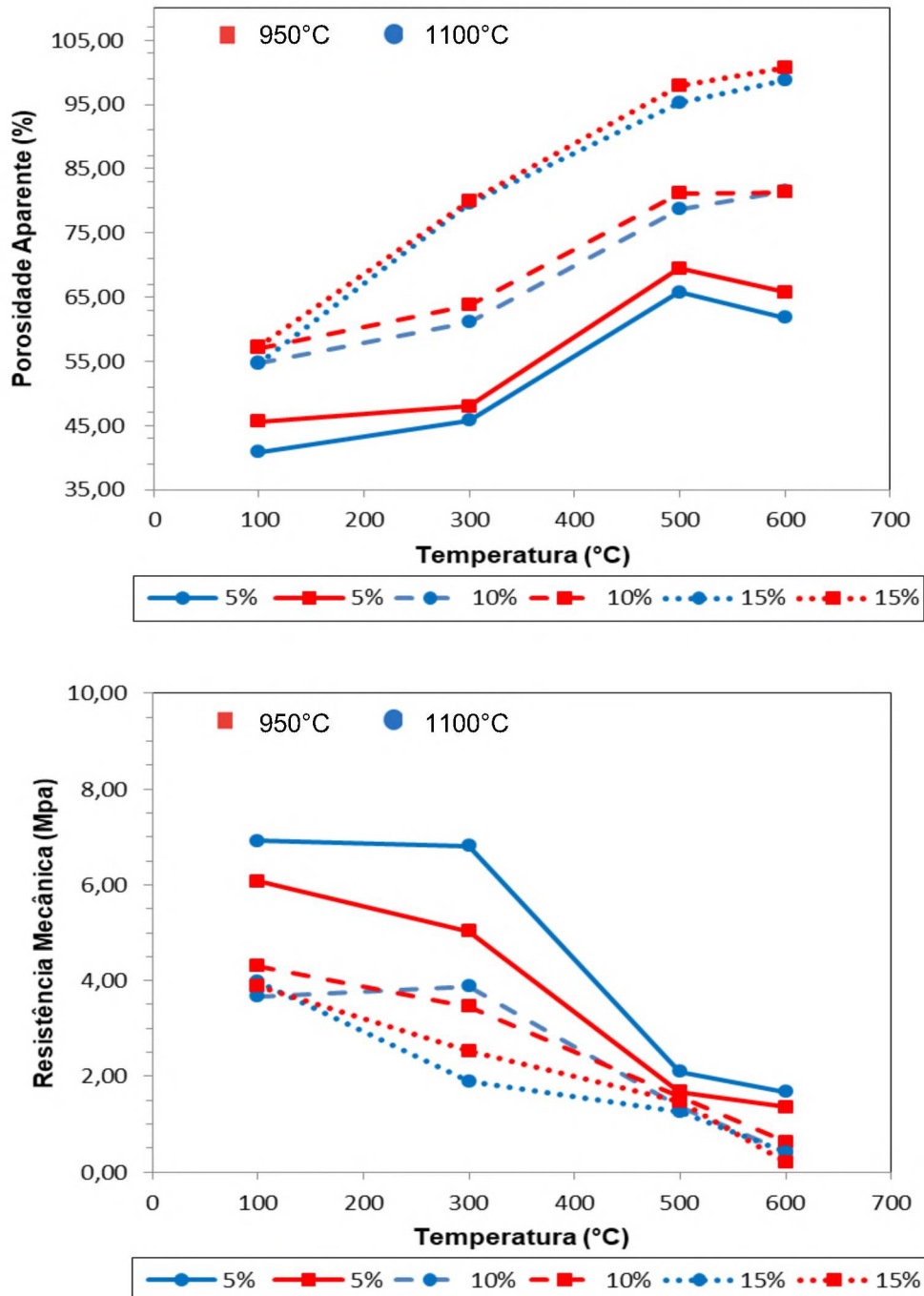
Pode se observar também, que as resistências mecânicas em todas as amostras sinterizadas a 1100°C diminuem quando se aumentam a concentração de CO entre 5%, 10% e 15%. Este mesmo comportamento pode ser observado nas membranas produzidas com AM, pois ao aumentar o teor de aditivo orgânico aumenta-se também a porosidade aparente dos corpos cerâmicos. As membranas sinterizadas a 950°C ao aumentar a concentração de CO para 10% e 15% não apresentaram valores de resistência mecânica com o tipo de AT<sub>500°C</sub> e AT<sub>600°C</sub>, como mostrado na FIGURA 27.

FIGURA 27- MEMBRANAS SINTERIZADAS A 950°C COM ADITIVO DE CO



Após a sinterização, as amostras formadas por AT<sub>500°C</sub>, AT<sub>600°C</sub> e CO são quebradiças. Essa característica pode está atribuída à natureza da casa de ovo que durante a queima libera grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. As cerâmicas porosas não apresentaram nenhum sinal de descoloração, apesar da liberação de grandes volumes de CO<sub>2</sub>, que pode ser atribuído à queima completa de solventes orgânicos.

FIGURA 28- POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADITIVO DA MISTURA DE AM E CO



A adição da mistura de CO e AM proporcionaram maiores valores de porosidade aparente e menores valores de resistência mecânica em todas as membranas cerâmicas (FIGURA 28), quando comparadas com os outros aditivos estudados. A porosidade nas membranas cerâmicas realizadas com carbonato de cálcio nessas condições de sinterização (950 e 1100°C) é caracterizada pela liberação de  $CO_2$  durante a combustão, e assim contribui com o aumento de sua textura porosa.

Além da mistura de CO e AM, o tipo de argila também influencia no aumento de porosidade aparente, pois se pode observar uma diferença nos valores entre o uso de  $AN_{100^\circ C}$  (54,62%) e  $AT_{500^\circ C}$  (95,32%) com 15% de teor de aditivo. Esses valores de alta porosidade são obtidos na temperatura de sinterização a 1100°C que é usual para fabricação de membranas inorgânicas.

Podemos concluir de modo geral, que a resistência mecânica diminui com o aumento do teor dos aditivos estudados em todas as membranas cerâmicas, que provavelmente é resultado da elevada porosidade aparente principalmente nas membranas com argilas tratadas termicamente. Esses resultados estão dentro da faixa de valores relatados por (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008) que prepararam e caracterizaram membranas de microfiltração. Os autores relataram que ao utilizar o carbonato de cálcio e outros geradores de poros a porosidade das membranas foi reduzida de 42% a 33% com o aumento da temperatura de sinterização de 850 para 1100°C e os valores de resistência mecânica aumentaram de 3 para 8 MPa. Isso indica que todas as membranas fabricadas neste estudo a uma concentração de 5%, têm valores aceitáveis de porosidade aparente e resistência mecânica .

Dentre as composições estudadas, as membranas cerâmicas  $AN_{100^\circ C-1}$ ,  $AN_{100^\circ C-4}$ ,  $AN_{100^\circ C-7}$ ,  $AT_{500^\circ C-1}$ ,  $AT_{500^\circ C-4}$  e  $AT_{500^\circ C-7}$  elaboradas na concentração de 5% (de AM, CO e a mistura de CO e AM) e sinterizadas a 1100°C, foram as que resultaram melhores desempenhos em relação à porosidade aparente e resistência mecânica, portanto, estas membranas foram escolhidas para estudar o efeito do tratamento térmico e dos aditivos geradores de poros, através das técnicas de FRX e DRX.

#### 4.2.2 Espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX)

A TABELA 8 apresenta as principais composições existentes nas membranas (AN<sub>100°C-1</sub>, AN<sub>100°C-4</sub>, AN<sub>100°C-7</sub>, AT<sub>500°C-1</sub>, AT<sub>500°C-4</sub> e AT<sub>500°C-7</sub>), determinadas através da análise de fluorescência de raio-X.

TABELA 8 – COMPOSIÇÕES DAS MEMBRANAS PLANAS

Óxidos	AN <sub>100°C-1</sub> (%)	AN <sub>100°C-4</sub> (%)	AN <sub>100°C-7</sub> (%)	AT <sub>500°C-1</sub> (%)	AT <sub>500°C-4</sub> (%)	AT <sub>500°C-7</sub> (%)
SiO <sub>2</sub>	59,6	61,9	59,6	61,0	61,3	60,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,3	25,5	24,6	23,9	23,5	23,2
CaO	7,5	4,2	7,3	7,4	4,2	7,6
MgO	3,6	3,7	3,6	4,1	3,9	4,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6	1,7
TiO <sub>2</sub>	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,2
K <sub>2</sub> O	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ZrO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
SO <sub>3</sub>	0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
P.I	0,59	0,31	0,54	0,41	0,55	0,59

P.F – Ponto de Fogo

Os principais óxidos presentes nas diferentes membranas são SiO<sub>2</sub> (59,6%-61,9%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23,2%-25,5%). É importante destacar o alto valor de CaO (7,3% - 7,6%) são obtido nas membranas que foram adicionadas CO como aditivo. Os demais óxidos estão abaixo de 4,1%. As membranas com CO (AN<sub>100°C-1</sub>, AT<sub>500°C-1</sub>) possuem maior resistência mecânica em comparação com as membranas com aditivos de amido de mandioca. Isso pode estar associado ao teor óxido de Cálcio, contido nas membranas.

O Ponto de Fogo pode esta relacionado com a água de constituição e matéria orgânica presentes nas membranas, os resultados apresentaram valores muito menores (0,59%) aos encontrados na caracterização das matérias-primas conforme mostrado na TABELA 4 .

#### 4.2.3 Difração de raios-X (DRX)

As membranas (AN<sub>100°C</sub>-1, AN<sub>100°C</sub>-4, AN<sub>100°C</sub>-7, AT<sub>500°C</sub>-1, AT<sub>500°C</sub>-4 e AT<sub>500°C</sub>-7) foram caracterizadas por difração de raios-X. Os difratogramas das membranas com as suas principais fases estão apresentados na FIGURA 29.

As reflexões indicaram a presença principalmente de albita, anortita, quartzo e rutilo em todas as membranas. A fase de anortita depende da quantidade relativa de óxidos de cálcio, alumínio e silício na composição inicial. O difratogramas abaixo apresentou uma forte intensidade de quartzo nas membranas, o que pode ser confirmado pela presença de óxido de silício nos resultados da análise de FRX (TABELA 8). Estas são as fases cristalinas esperadas quando uma mistura de argila e carbonato de cálcio é sinterizada a uma temperatura de  $\geq$  a 1100°C (FALAMAKI; NAIMI; AGHAIE, 2004).

Um dos principais fatores que influenciam a mudança de fase é a temperatura de queima. Todas essas membranas foram sinterizadas a 1100°C, por isso não houve variações significativas nas fases presentes. A principal diferença está na intensidade das reflexões entre as membranas com AN<sub>100°C</sub> e AT<sub>500°C</sub>, possivelmente devido à mudança da caulinita em metacaulinita amorfo, durante o tratamento térmico das argilas.

A fase anortita ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) foi provavelmente formada pela presença de Calcita. A anortita está associada com a inibição de fissuras na cerâmica (KLOSEK-WAWRZYN; MALOLEPSZY; MURZYN, 2013), possivelmente essa fase possibilitou uma maior resistência mecânica nas membranas com aditivo de CO.

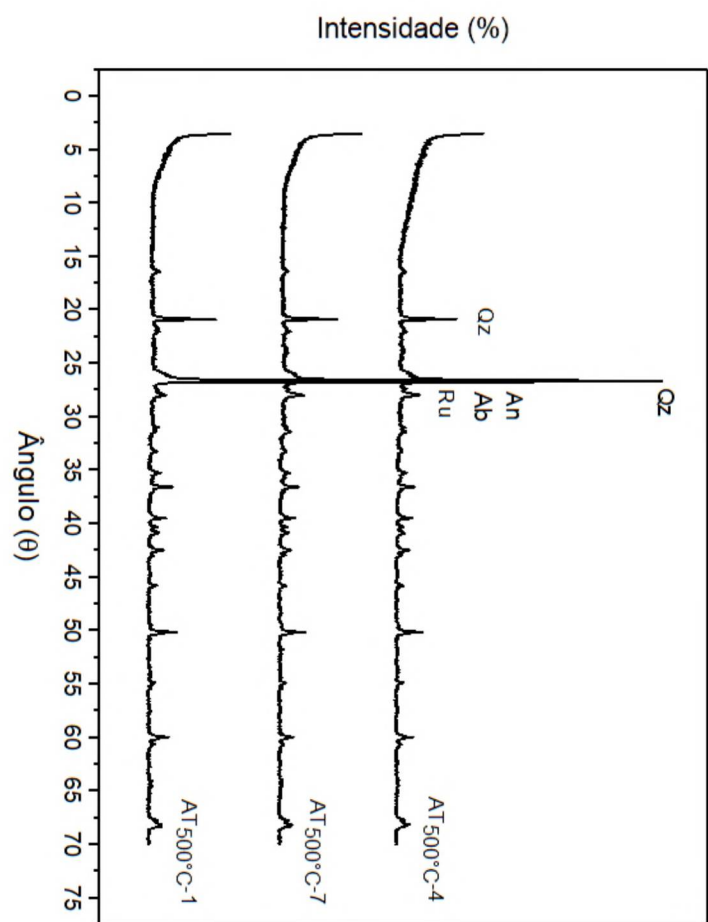
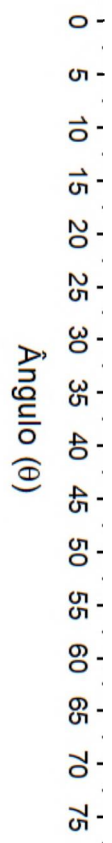
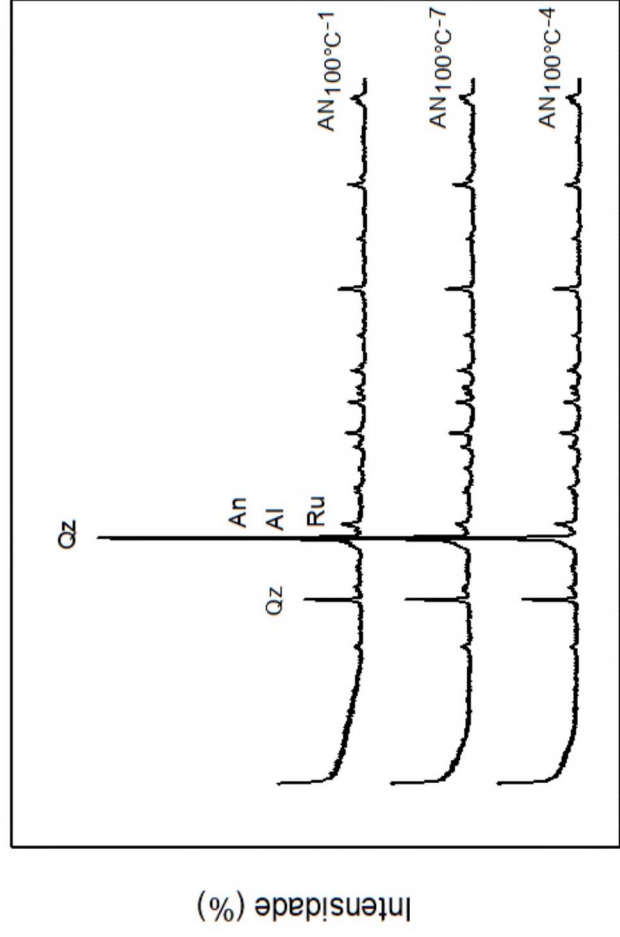


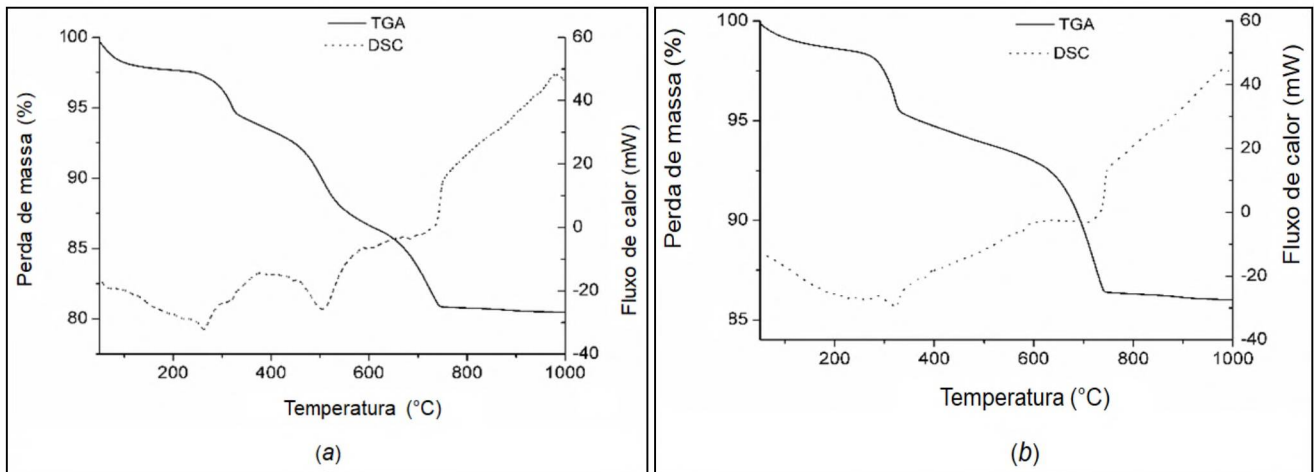
FIGURA 29- DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS



#### 4.2.4 TGA e DSC das massas de composição das membranas

Análises térmicas (TGA e DSC) foram realizadas nas composições AN<sub>100°C-7</sub> e AT<sub>500°C-7</sub> para identificar onde ocorre a evolução estrutural e a perda de massa. As curvas TGA e DSC da massa cerâmica AN<sub>100°C-7</sub> (a) e AT<sub>500°C-7</sub> (b) são mostradas na FIGURA 30.

FIGURA 30- ANÁLISES TÉRMICAS DAS MASSAS DE COMPOSIÇÕES DAS MEMBRANAS CERÂMICAS



De acordo com a análise TGA, observa-se que as duas composições apresentaram curvas similares, ou seja, a perda de massa ocorre pelo aumento da temperatura. A perda de massa abaixo de 150°C é atribuída à remoção da água e matéria, resultando em uma perda de massa de 2,2% para AN<sub>100°C-7</sub> e 1,2% para AT<sub>500°C-7</sub>.

Na sequência é observado nas figuras (a) e (b) um pico intenso a 320°C na curva de DSC e na curva de TGA um declínio na perda de massa na faixa de temperatura de 300 a 320°C, devido à decomposição do amido em uma faixa de temperatura aproximadamente em 200°C (Gregorová et al. (2009) e He et al. (2016)).

A decomposição térmica leva à desidroxilação a temperaturas na faixa de 450 e 750°C. De fato, a perda de massa é resultado da transformação da caulinita em metacaulinita, que pode ser observado na curva de TGA para AN<sub>100°C-7</sub>. O outro resultado na curva de TGA é o decréscimo significativo de massa que ocorre na AN<sub>100°C-7</sub> (3,6%) e AT<sub>500°C-7</sub>(3,3%) na faixa de temperatura de 700 a 800°C, devido à degradação térmica (em 750°C) de carbonato de cálcio para formar óxido de cálcio e

dióxido de carbono (KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015). Também é notado na curva de DSC um pico endotérmico acentuado a 754°C.

É identificado na curva de TGA que acima de 850°C a perda de massa é insignificante. E na curva de DSC em 990°C são exibidos picos exotérmicos que provavelmente estão relacionados com a formação da fase de mulita (TIRONI et al., 2012b).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (TUBULARES)

Os resultados médios de porosidade aparente e resistência mecânica das membranas cerâmicas tubulares (AN<sub>100°C-7</sub>, AT<sub>300°C-7</sub> e AT<sub>500°C-7</sub>) são apresentados a seguir.

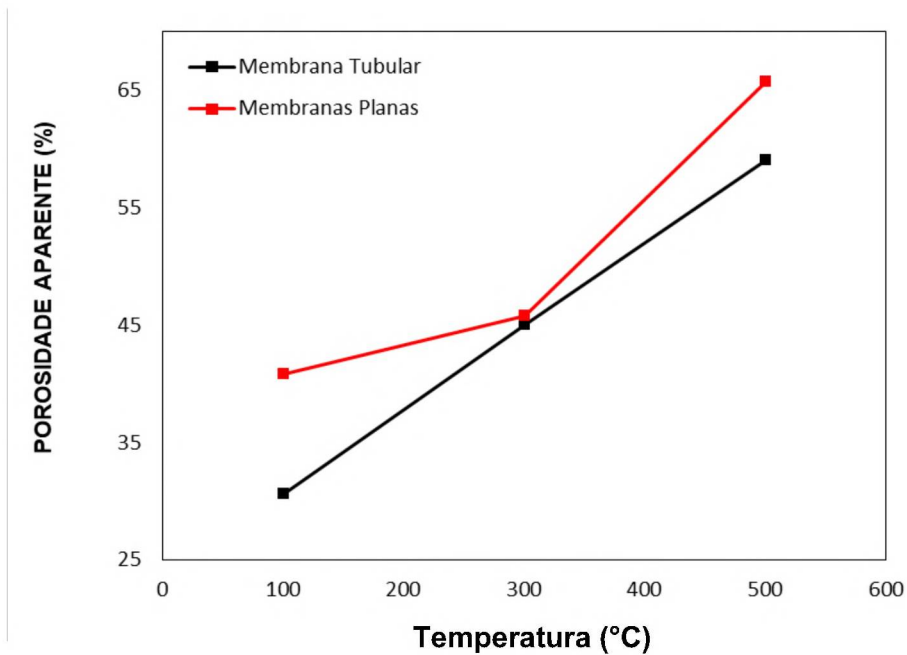
#### 4.3.1 Porosidade Aparente

A porosidade aparente das membranas foi determinada seguindo do princípio de Arquimedes, conforme apresentado na Equação 3.

A membrana tubular com AN<sub>100°C</sub> (na composição 5% da mistura de CO e AM) apresentou uma porosidade de 30,66%, enquanto a membrana tubular com AT<sub>500°C</sub> na mesma composição resultou em uma porosidade de 59,05%, observando assim que as membranas tubulares apresentaram um comportamento semelhante ao das membranas planas, ou seja, a porosidade aumenta conforme o tratamento térmico das argilas.

Como observado na FIGURA 31, os valores de porosidade das cerâmicas extrusadas foram inferiores aos corpos cerâmicos prensados. Essa diferença pode estar relacionada com as propriedades plásticas das argilas atribuídas aos diferentes métodos de fabricação. Lorente-ayza et al., (2015a) utilizaram argila, carbonato de cálcio e amido como matéria-prima, para fabricação de suportes cerâmicos para membranas de microfiltração. Os autores fizeram uma comparação em termos de propriedades entre os suportes obtidos por prensagem e extrusão na mesma composição, e exibiram resultados semelhantes a este trabalho, ou seja, os suportes extrusados possuem menor porosidade que os suportes prensados.

FIGURA 31- POROSIDADE APARENTE vs TIPO DE ARGILA DAS MEMBRANAS TUBULARES E PLACAS



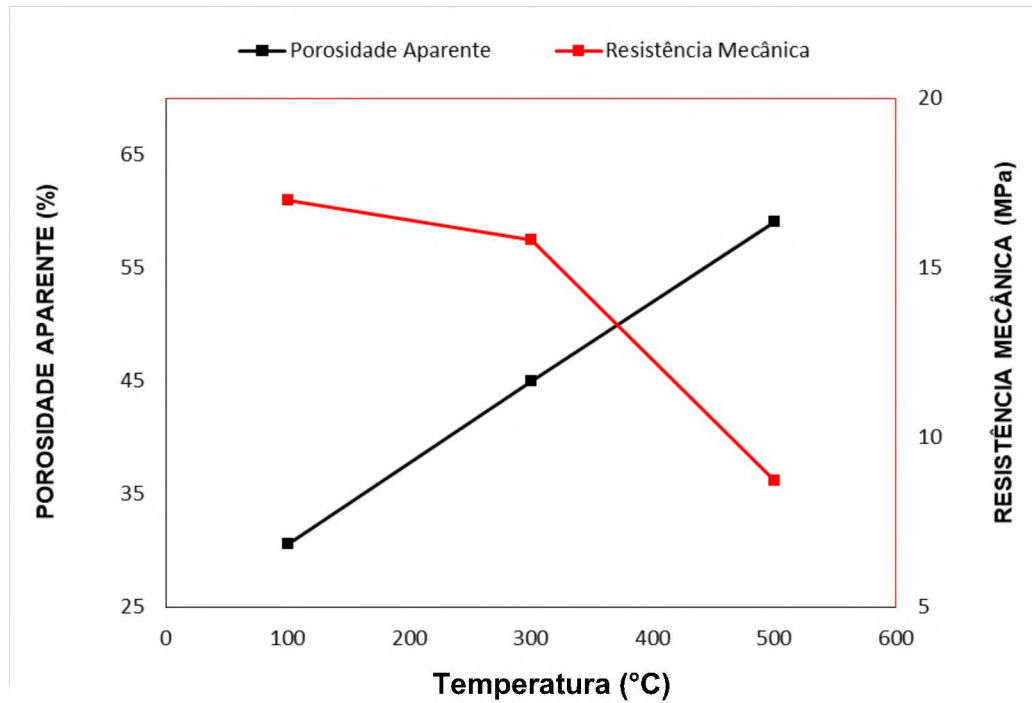
#### 4.3.2 Resistência mecânica

A resistência mecânica das membranas ( $AN_{100^{\circ}C-7}$ ,  $AT_{300^{\circ}C-7}$  e  $AT_{500^{\circ}C-7}$ ) foi determinada conforme a Equação 2.

A resistência mecânica para as membranas tubulares diminui com o aumento da sua porosidade, conforme observado na FIGURA 32. Pode ser visto que houve uma diminuição dos valores de resistência mecânica com o aumento da temperatura de pré-tratamento das argilas. Para a  $AN_{100^{\circ}C}$  a resistência foi de 16,99 MPa enquanto que para as membranas  $AT_{300^{\circ}C}$  e  $AT_{500^{\circ}C}$  foram de 15,84 e 8,75 respectivamente. Uma maior porosidade aparente leva a diminuição da resistência mecânica, esse comportamento foi observado nas membranas planas na mesma composição. Este resultado está de acordo com as tendências encontradas na literatura, onde os valores de resistência mecânica tem uma variação entre 3 a 16 MPa (DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., 2017; ISSAOUI et al., 2017; NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008). Portanto, os resultados de resistência mecânica para membranas extrusadas variaram de 8,75 a 16,99 MPa, e podem ser considerados

suficientemente bom para permitir que as membranas elaboradas sejam aplicadas em operações de filtração.

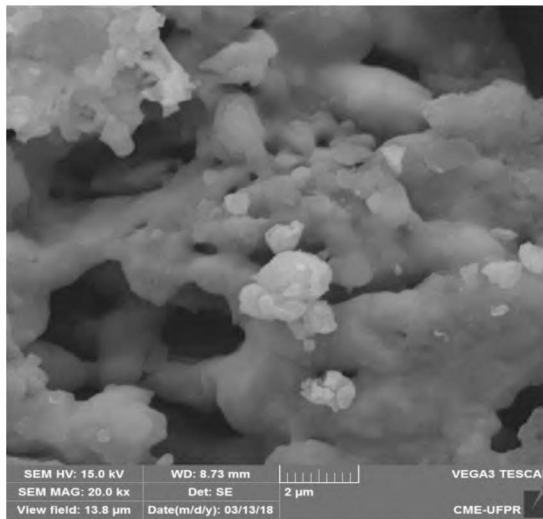
FIGURA 32- POROSIDADE APARENTE vs RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS TUBULARES



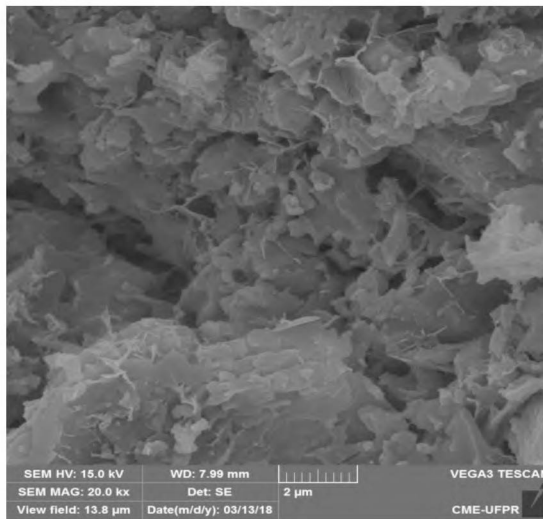
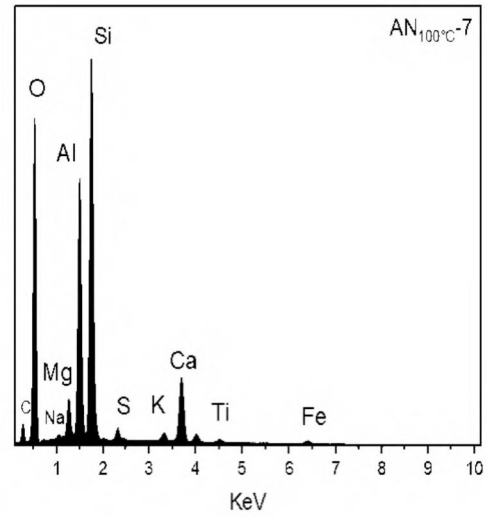
#### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A caracterização realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas cerâmicas (magnificação de 20.000 vezes) mostra que em todas as membranas conferiu-se a presença de vazios na sua estrutura.

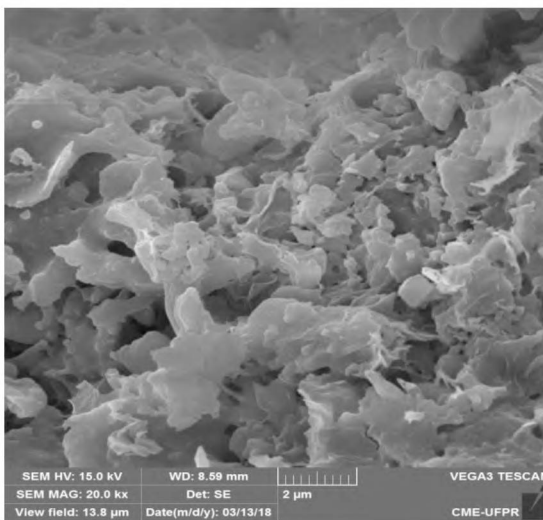
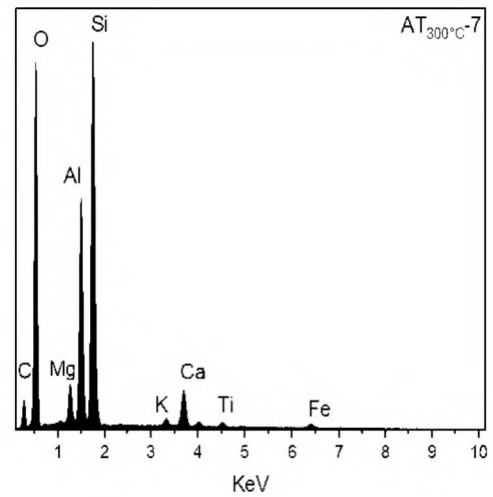
FIGURA 33- MICROGRAFIA E ESPECTRO EDS DAS MEMBRANAS (A) AN<sub>100°C</sub>-7, (B) AN<sub>300°C</sub>-7 e (C) AN<sub>500°C</sub>-7.



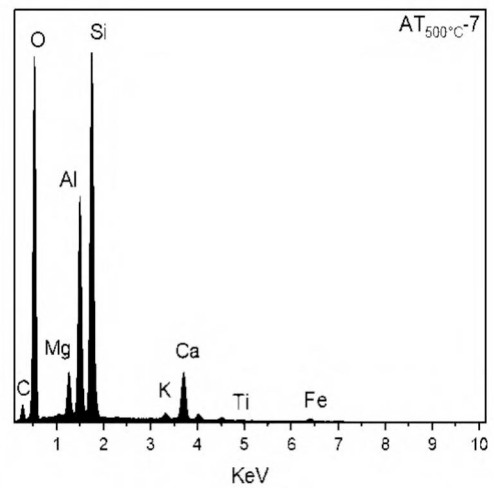
(a)



(b)



(c)



Em todas as micrografias é possível observar a formação de aglomerados de formas irregulares, com uma estrutura porosa. Na micrografia da membrana cerâmica (AN<sub>100°C-7</sub>) apresentada na FIGURA 33 (a) é possível observar algumas regiões que não contêm poros muitos conectados, e também se observa maior empacotamento, o que justifica o aumento na resistência mecânica na membrana AN<sub>100°C-7</sub> em comparação a membrana AN<sub>500°C-7</sub>. No entanto, nas membranas cerâmicas AT<sub>300°C-7</sub> e AT<sub>500°C-7</sub> houve um aumento da porosidade representada pelas regiões mais escuras nas FIGURAS 33 (b) e 33 (c) respectivamente. Também observa-se que os poros obtidos estão conectados uns aos outros. Isto explica os resultados obtidos pelo Princípio de Arquimedes, onde a porosidade aumentou em comparação com a membrana AN<sub>100°C-7</sub>. O efeito do tratamento térmico aplicado na argila contribui para o aumento das regiões escuras nas membranas. Além disso, o amido e a casca de ovo geram poros arredondados na membrana cerâmica, conforme relatado em membranas cerâmicas de baixo custo preparadas com amido e carbonato de cálcio (LORENTE-AYZA et al., 2015a; NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008).

A caracterização química elementar da membrana cerâmica realizada por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) mostra que a composição química de todas as membranas, é constituída principalmente por alumínio (Al), silício (Si) e cálcio (Ca) conforme a TABELA 8. Os demais elementos como carbono (C), magnésio (Mg) e sódio (Na), podem ser devido a contaminantes.

TABELA 9- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS MEMBRANAS POR EDS

Elementos	AN <sub>100°C-7</sub>	AT <sub>300°C-7</sub>	AT <sub>500°C-7</sub>
O	41,9	43,4	46,2
C	8,3	1,2	7,0
Mg	1,9	1,8	2,4
Al	13,0	11,5	11,9
Si	21,8	20	22,8
K	0,9	0,6	0,7
Ca	8,1	7,0	6,5
Ti	0,7	0,9	0,8
Fe	1,7	1,6	1,4
S	1,0	0,5	0,3
Na	0,6	0,3	0,2

FONTE: O autor (2018)

Em geral, na FIGURA 33, os espectros de todas as membranas apresentam uma intensidade do sinal dos elementos bastante semelhantes. A intensidade do pico nem sempre corresponde à quantidade relativa dos elementos, pois dependem da energia presente no sistema.

#### 4.3.4 Características membranas tubulares

A membrana cerâmica com argila tratada termicamente na temperatura de 500°C em comparação com a argila natural possui um maior valor de porosidade aparente, pode-se dizer que além dos aditivos a AT<sub>500°C</sub> proporcionou melhora na porosidade aparente. A absorção de água foi calculada conforme proposto por (OBADA et al., 2017b). Os valores de absorção de água para membrana AN<sub>100°C</sub>-7 foi de 20% e para a membrana AN<sub>500°C</sub>-7 foi de 41%, esses resultados mostram uma tendência crescente similar aos valores de porosidade aparente, ou seja, existe uma relação proporcional entre essas duas propriedades.

Seguindo o procedimento de preparação, as membranas cerâmicas tubulares foram preparadas com sucesso, pois as membranas não apresentaram nenhuma trinca ou defeito o que confirma que o processo de sinterização foi bem sucedido, pois visualmente a superfície da membrana está sem rachaduras. As membranas preparadas podem ser aplicadas em sistemas de microfiltração para avaliar sua eficiência, devido as suas boas características tais como superfície de qualidade, excelente porosidade, absorção de água e resistência mecânica.

## 5 CONCLUSÕES

Por meio desta pesquisa é possível concluir que os resíduos de casca de ovo, junto com o amido de mandioca catiônico em combinação com as argilas tratadas termicamente, podem ser usadas na produção de membranas cerâmicas pelos métodos de prensagem e extrusão. Os teores dos aditivos geradores de poros variaram entre 5 a 15% em massa com temperaturas de sinterização entre 950 e 1100°C. A porosidade aparente das membranas planas aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico das argilas, independentemente da temperatura de sinterização e do agente gerador de poros.

Foi observado que na temperatura de sinterização de 950°C não foi possível obter membranas planas usando 10 e 15% de resíduo da casca de ovo em combinação com argilas tratada termicamente nas temperaturas de 500 e 600°C, isso pode ser devido à decomposição que CO<sub>2</sub> libera em grandes quantidades.

A análise de DRX das membranas cerâmicas planas sinterizadas a 1100°C confirmou que não foram observadas variações significativas nas fases presentes, possivelmente devido à mesma temperatura de sinterização. As principais fases observadas no difratograma foram anortita, albita e rutilo.

Os valores das propriedades mecânicas das membranas cerâmicas tubulares sinterizadas a 1100°C nas duas composições (AN<sub>100°C</sub>-7 e AN<sub>500°C</sub>-7) apresentaram maiores valores de resistência mecânica, esse resultado pode estar associado à adição da casca de ovo que contribui para incidência da fase anortita.

O melhor resultado de porosidade aparente da membrana com argilas tratadas termicamente em comparação com a argila natural pode ser explicado pelas mudanças estruturais observadas nas análises, incluindo principalmente transformação da caulinita em metacaulinita. Estes resultados indicam que as novas membranas com argilas tratadas termicamente podem ser utilizadas como membranas cerâmicas porosas.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, C. M.; FONTES VIEIRA, S. N.; MONTEIRO, F. V. J. Recycling of Steel Sludge into Red Ceramic. **Materials Science Forum**, v. 530–531, p. 544–549, 2006.
- BELIBI BELIBI, P. et al. Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2752–2759, 2015.
- BEN, M. et al. Preparation and characterization of new ceramic membranes for ultra filtration. n. October, 2017.
- BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRÍGUEZ, M. A. Membranas cerámicas. Tipos, Métodos de Obtención y caracterización. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 43, n. 5, p. 829–842, 2004.
- BILAD, M. R.; ARAFAT, H. A.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 7, p. 1283–1300, 2014.
- BOUDAIRA, B. et al. Preparation and characterization of ZnO microfiltration membrane and its support using kaolin ( DD3 ) and CaCO<sub>3</sub> ( Preparação e caracterização de membrana de microfiltração de ZnO. **Cerâmica**, v. 62, p. 186–190, 2016.
- CHANDRASEKHAR, S.; RAMASWAMY, S. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 3–4, p. 133–142, 2002.
- CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 2389–2397, 2004.
- DE OLIVEIRA HENRIQUES, J. D. et al. Thermal treatment of clay-based ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus*. **Applied Clay Science**, v. 150, n. April, p. 217–224, 2017.
- DEMIRBAS, A. Use of algae as biofuel sources. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2738–2749, 2010.
- ELOMARI, H. et al. Influence of starch content on the properties of low cost microfiltration membranes. **Integrative Medicine Research**, p. 0–6, 2017.
- ESPAÑA, V. A. A. et al. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. **Environmental Technology and Innovation**, 2016.
- FALAMAKI, C.; NAIMI, M.; AGHAIE, A. Dual behavior of CaCO<sub>3</sub> as a porosifier and

sintering aid in the manufacture of alumina membrane / catalyst supports. v. 24, p. 3195–3201, 2004.

FENG, Y. et al. Effect of the addition of polyvinylpyrrolidone as a pore-former on microstructure and mechanical strength of porous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7551–7556, 2013.

FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 240–244, 2006.

GASPARINI, E. et al. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 417–425, 2013.

GOMES, C. **Agilas o que são e para que serve**. [s.l.: s.n.].

GREGOROVÁ, E. et al. Porous Ceramics Made Using Potato Starch as a Pore-forming Agent. **Ceramics International**, v. 42, n. Rice 1998, p. 2257–2262, 2009.

GURU, P. S.; DASH, S. Sorption on eggshell waste - A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 49–67, 2014.

GUZMAN, I. Y. Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures . Properties and Applications ( a Review ). v. 60, p. 280–283, 2003.

HABERT, A.; BORGES, C.; NOBREGA, R. **Processos de Separação Separação por p or Membranas**. Rio de Janeiro- Brasil: [s.n.].

HARABI, A. et al. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1329–1340, 2014.

HE, R.; QU, Z.; CHENG, X. Effects of starch addition amount on microstructure, mechanical properties and room temperature thermal conductivity of porous Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2257–2262, 2016.

HENRIQUES, J. D. D. O. **AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE MICROALGAS Acutodesmus obliquus AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE MICROALGAS Acutodesmus obliquus**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2017.

HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4538–4560, 2018.

ISOBE, T. et al. Extrusion method using nylon 66 fibers for the preparation of porous alumina ceramics with oriented pores. v. 26, p. 2213–2217, 2006.

ISSAOUI, M. et al. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 4, p. 496–504, 2016.

- ISSAOUI, M. et al. Manufacture and optimization of low-cost tubular ceramic supports for membrane filtration : application to algal solution concentration. p. 9914–9926, 2017.
- JACANGELO, J. G.; TRUSSELL, R. R.; WATSON, M. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. v. 9164, n. 97, 1997.
- JEDIDI, I. et al. New ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash. p. 31–39, 2009.
- JOHNSON, D. J.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties. **Desalination**, v. 434, p. 12–36, 2018.
- KLOSEK-WAWRZYN, E.; MALOLEPSZY, J.; MURZYN, P. Sintering behavior of kaolin with calcite. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 572–582, 2013.
- KUMAR, A. et al. Low cost porous alumina with tailored gas permeability and mechanical properties prepared using rice husk and sucrose for filter applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 48–58, 2015.
- KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in micro filtration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92–102, 2015.
- LARBOT, A. Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes. v. 25, p. 535–543, 2001.
- LI, S.; WANG, C.-A.; ZHOU, J. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 8833–8839, 2013.
- LORENTE-AYZA, 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. Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 13, p. 3681–3691, 2015b.
- LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. . Processing of porous ceramics by “starch consolidation”. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 2, p. 131–140, 1998.
- MALIK, A. A. et al. Commercial Utilization of Membranes in Food Industry. v. 3, n. 3, p. 147–170, 2013.
- MÉAR, F. et al. Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass. **Ceramics International**, v. 33, n. 4, p. 543–550, 2007.

MILLAR, G. J.; COUPERTHWAIT, S. J.; MOODLIAR, C. D. Strategies for the management and treatment of coal seam gas associated water. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 669–691, 2016.

MOTTA, J. F. M. et al. As Matérias-Primas Cerâmicas . Parte II : Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 1, p. 33–40, 2002.

MOUIYA, M. et al. Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 427, n. June 2017, p. 42–50, 2018.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.

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

OBADA, D. O. et al. Physico-mechanical and gas permeability characteristics of kaolin based ceramic membranes prepared with a new pore-forming agent. **Applied Clay Science**, v. 150, n. July 2016, p. 175–183, 2017a.

OBADA, D. O. et al. Physico-mechanical and gas permeability characteristics of kaolin based ceramic membranes prepared with a new pore-forming agent. **Applied Clay Science**, v. 150, n. July 2016, p. 175–183, 2017b.

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Cationic starch: An effective flocculating agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, p. 417–423, 2005.

PARK, S. et al. Eggshell membrane: Review and impact on engineering. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 446–463, 2016.

R. J. MCL. Clay Mineralogy. By Ralph E. Grim. pp. xii + 384, 46 tables, 121 figs., appendix A-G tables. McGraw-Hill Book Co., New York, 1953. Price 64s. 6d. **Geological Magazine**, v. 91, n. 4, p. 335, 1 ago. 1954.

SAFFAJ, N. et al. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 1–2, p. 110–119, 2006.

SONG, N. et al. A review of graphene-based separation membrane : Materials , characteristics , preparation and applications. **Desalination**, v. 437, n. March, p. 59–72, 2018.

SOUZA, M. T. et al. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 60–64, 2017.

TIRONI, A. et al. Thermal treatment of kaolin : effect on the pozzolanic activity. v. 1,

p. 343–350, 2012a.

TIRONI, A. et al. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343–350, 2012b.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 154–163, 2011.

VISCONTI, Y. S. **Argilas e Minerais Afins**. Rio de Janeiro- Brasil: [s.n.].

WESCHENFELDER, S. E. et al. Journal of Petroleum Science and Engineering Evaluation of ceramic membranes for oil field produced water treatment aiming reinjection in offshore units. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 51–57, 2015.

WITTOON, T. et al. Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling. **Ceramics International**, v. 111, n. 1–3, p. 3291–3298, 2008.

YANG, X. et al. Purification of cellulase fermentation broth via low cost ceramic microfiltration membranes with nanofibers-like attapulgite separation layers. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 435–442, 2017.

ZENIKHERI, F. et al. Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw materials. **Ceramica**, v. 62, n. 363, p. 242–248, 2016.

ZHANG, X. et al. Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5297–5304, 2010.

ZHU, Z. et al. Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via in-situ reaction method. **Applied Clay Science**, v. 120, p. 135–141, 2016.