ROBERTA DELCOLLE

Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Sergio Rodrigues Fontes

São Carlos

2010

*Aos meus pais, com todo amor
e gratidão, por terem dado a mim uma base sólida para o meu
amadurecimento pessoal e profissional e pelos conselhos
sábios e amorosos dados nos momentos mais oportunos.*

Agradecimentos

O caminho percorrido até a linha de chegada foi árduo, mas o incomparável gosto da vitória faz com que tudo àquilo que parecia cansativo e incompensável, se torne gratificante e compensador. Para a conquista do prêmio, pude contar com a colaboração de várias pessoas. Por isso, divido-o com todos que, de alguma forma, ajudaram-me a conquistá-lo.

Devo esse prêmio primeiramente à Jeová Deus, por ter me dado saúde, coragem e sabedoria, pois sem tais qualidades certamente não teria vencido. Embora tenha enfrentado obstáculos, pude sempre sentir a Sua presença, dando-me força para superá-los e seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Sérgio R. Fontes pela orientação, paciência e compreensão que demonstrou durante todo o tempo.

Também ao Prof. Dr. Carlos A. Fortulan, pela participação efetiva durante toda a pesquisa como co-orientador, pelos conselhos, disponibilidade e atenção demonstrada.

Ao Prof. Dr. Benedito Purquério, por disponibilizar o uso do Laboratório de Tribologia e Compósitos (EESC-USP) e materiais para manufatura das membranas cerâmicas.

Aos técnicos do Laboratório de Termodinâmica e fluidos: Hélio, José Roberto, Luchesi e Roberto Prata pela ajuda na montagem e manutenção dos equipamentos usados para a realização dos experimentos.

Ao Prof. Valdir Schalch, chefe do departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, por disponibilizar o uso do equipamento para análise de TOC. E ao Júlio, técnico do Laboratório de Saneamento, pela ajuda prestada.

À Profa. Dra. Maria Elizabete D. Zaniquelli, do Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides (USP-Ribeirão Preto), por disponibilizar o uso do goniômetro e ao João Ventrici por realizar as medidas de ângulo de contato e ajudar na interpretação dos dados.

Às Professoras Lireny A. G. Gonçalves e Ruth Herta G. A. Kiminami pelos conselhos e valiosas sugestões dadas para a finalização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida, ao CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro oferecido para a pesquisa.

Aos meus colegas de trabalho do NETef, especialmente à Renata, Juliana, Ernesto, Sérgio, Antônio, Rita e Maria pelos momentos de descontração e amizade que tornaram o trabalho mais prazeroso.

“Feliz o homem que achou sabedoria e o homem que obtém discernimento, porque tê-la por ganho é melhor do que ter por ganho a prata, e tê-la como produto é melhor do que o próprio ouro. Ela é mais preciosa do que os corais, e todos os outros agrados teus não se podem igualar a ela. Na sua direita há longura de dias; na sua esquerda há riquezas e glória. Seus caminhos são caminhos apazíveis e todas as suas sendas são paz. Ela é árvore de vida para os que a agarram, e os que a seguram bem devem ser chamados de felizes” (Provérbios 3: 13-18).

Tradução do Novo Mundo das Escrituras Sagradas.

RESUMO

DELCOLLE, R. Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática e uso de sacarose como agente porogênico para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial. 2010. 147f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Esta tese descreve o projeto e manufatura de membranas cerâmicas para separação de emulsões óleo/água. A escolha correta do material para a fabricação de membranas é importante para processos cujo desempenho depende da afinidade entre o meio poroso e o fluido. As condições de manufatura são também importantes, pois determinam a morfologia da membrana, que influencia fortemente as propriedades de transporte e conseqüentemente, a eficiência da membrana. Tendo isso em vista, este trabalho teve como objetivo desenvolver membranas cerâmicas tubulares (porosas e densas) por prensagem isostática, aplicáveis em processos de microfiltração para a separação de emulsões óleo-água. Para tanto, foi realizado um controle rigoroso do tamanho e distribuição dos poros através do uso da sacarose como agente porogênico. Suspensões de alumina e zircônia com sacarose de diferentes dimensões foram preparadas. Após esse processo a barbotina foi seca e granulada para obtenção do pó usado na conformação das membranas porosas ou como suporte das membranas densas. Para a manufatura das membranas densas, uma fina camada da suspensão foi depositada no núcleo do molde que foi preenchido com o pó (de alumina ou zircônia) e então submetido à co-prensagem (isostática) para obter simultaneamente o suporte e o filme de zircônia. Posteriormente, as membranas (porosas e densas) sofreram um tratamento térmico (para queima parcial da sacarose) e foram sinterizadas (a 1500°C). As membranas foram caracterizadas por MEV, porosimetria por intrusão de mercúrio, medidas de peso por imersão (para obtenção da porosidade e densidade aparente), ensaios de permeabilidade ao ar e à água. A caracterização morfológica das membranas constatou a formação de membranas porosas de alumina e de zircônia e de membranas densas: uma integral (ZrO_2/ZrO_2) e outra composta (ZrO_2/Al_2O_3). A análise de porosimetria por intrusão de mercúrio apresentou tamanho médio de poros de 1,8 μm para as membranas porosas e de 0,01-0,03 μm e 1,8 μm para as membranas densas, respectivamente para camada seletiva e suporte. Todas as membranas obtiveram porosidade total de aproximadamente 50%, que é considerada uma porosidade satisfatória. Os ensaios de permeabilidade ao ar demonstraram que as membranas de zircônia obtiveram maior permeabilidade do que as membranas de alumina. Já os ensaios de permeação de água, na condição de fluxo tangencial, mostraram que as membranas porosas apresentaram maior fluxo transmembrana do que as membranas densas, na mesma velocidade de escoamento. As membranas densas e porosas foram testadas na separação óleo-água e a maioria apresentou bom desempenho no processo de microfiltração e alta rejeição da fase óleo (entre 98 e 99%). Dentre essas membranas, a membrana densa composta (sinterizada a 1400°C) foi a que obteve melhor desempenho, pois apresentou fluxo permeado de aproximadamente 230 L/h.m² e coeficiente de rejeição médio de 99,77%, os quais são valores desejáveis para a aplicação de membranas em processos industriais.

Palavras-chave: Membranas de separação. Membranas cerâmicas. Sacarose. Prensagem isostática. Emulsões. Microfiltração.

ABSTRACT

DELCOLLE, R. **Project and manufacture of ceramic membranes way isostatic pressing and use of sucrose as porogenic agent for separation of vegetable oil/ water emulsions by tangential microfiltration.** 2010. 147f. Ph. D. Thesis (Mechanical Engineering) – Engineering School of Sao Carlos, University of Sao Paulo, Sao Carlos, 2010.

This thesis describes the project and manufacture of ceramic membranes for separation of oil/water emulsions. The selection of raw material for the manufacture of membranes is fundamental in processes whose performance depends on the affinity between the porous medium and the fluid. The manufacturing conditions are also important as they determine the membrane's morphology. Such morphology strongly influences the transport properties hence the membrane's performance. In this context, this work aims to develop tubular ceramic membranes (porous and asymmetric) by isostatic pressing which will be applicable to microfiltration processes for the oil-water emulsions separation. For such a purpose, a rigorous control was realized on the distribution and size of pores by use of the sucrose as porogenic agent. Suspensions of zirconia and alumina with sucrose of different dimensions were prepared. After that process, the slurry was dried and granulated to obtain the dust used in the manufacture of the membranes. For the manufacture of the supported zirconia membranes, a thin layer of suspension was deposited onto the nucleus of the mould, which was filled with the dust (of alumina or zirconia) and then, it was subjected to co-pressing (isostatic) to obtain the support and the zirconia top-layer, simultaneously. Next, the porous and supported membranes underwent a thermal treatment (for a partial burning of sucrose) and were sintered (until 1500°C). They were characterized by SEM, porosimetry by mercury intrusion, measurements of weight by immersion (for the determination of the apparent porosity and density) and water and air permeability tests. The morphologic characterization of membranes identified the formation of zirconia and alumina porous membranes, an asymmetric ZrO_2 membrane (zirconia top-layer on the porous zirconia support) and a supported $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membrane. The results of porosimetry analysis by mercury intrusion presented a mean pore size of 1,8 μm , for the porous membranes and for the other membranes, 0,01-0,03 μm and 1,8 μm , respectively, for the top-layer and support. All membranes achieved a total porosity of about 50%, which is considered a satisfactory porosity. The air permeability tests showed that the zirconia membranes achieved higher permeability than the alumina membranes. Otherwise, the water permeation tests in cross-flow condition showed that the porous membranes (of alumina and zirconia) presented higher transmembrane flow than the asymmetric ZrO_2 and supported $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes in the same flow average velocity. Such membranes were applied to oil-water emulsions separation and the most they presented good performance in the microfiltration process and high rejection of oil phase (between 98 and 99%). Among those membranes, the zirconia supported membrane (sintered until 1400°C) obtained the most performance because it showed transmembrana flow of about 230 L/h.m² e rejection coefficient of 99,77%, which are appreciable values for the application of membranes in industrial processes.

Keywords: Separation Membranes. Ceramic membranes. Sucrose. Isostatic pressing. Emulsions. Microfiltration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Comparação entre os métodos convencional (a) e tangencial (b).	24
Figura 2. Resistências adicionais ao transporte de massa pela membrana em PSM, devido aos fenômenos de incrustação e polarização. Adaptado de Habert et al. (2006).	26
Figura 3. Representação esquemática da reversão de fluxo (Sondhi et al., 2003).	32
Figura 4. Fenômeno de polarização por concentração nos PSM (HABERT et al., 2006).	45
Figura 5. Energia de interação entre partículas coloidais em função da distância de separação r (CASTELLAN, 1986).	48
Figura 6. Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.	56
Figura 7. Princípio da rejeição da gotícula de óleo por pressão capilar na superfície da membrana. Adaptada de Ting e Wu, 1999.	60
Figura 8. Esquematização do projeto para obtenção das membranas cerâmicas.	62
Figura 9. Sequência metodológica.	63
Figura 10. Sequência experimental realizada para manufatura das membranas.	66
Figura 11. Desenho das membranas cerâmicas tubulares com suas respectivas dimensões. Membrana porosa (a), membrana com filme fino (b) e forma tubular (c).	67
Figura 12. Materiais e procedimento para obtenção das membranas porosas tubulares. Adaptado de Fortulan et al., 2006.	68
Figura 13. Procedimento para manufatura das membranas densas tubulares. Adaptado de Fortulan et al. (2006).	68
Figura 14. Fotografias do molde utilizado para prensagem das pastilhas.	72
Figura 15. Prensa isostática à frio via úmido (FORTULAN, 1997).	73
Figura 16. Curva de queima das membranas e pastilhas.	74
Figura 17. Esquema da equipamento experimental para medidas de permeabilidade (VASQUES, 2001).	79
Figura 18. Equipamento experimental. (1) tanque (encamisado) de alimentação; (2) bomba de deslocamento positivo; (3) rotâmetro; (4) módulo com membrana; (5) sistema de controle da aceleração da bomba e controle de temperatura; (6) manômetro; (7) bomba para circulação de água (resfriamento do tanque).	80

Figura 19. Distribuição de tamanho de poros para membranas manufaturadas com diferentes tempos de moagem da sacarose.....	86
Figura 20. Distribuição do tamanho de poros para membranas com variação no intervalo de abertura das peneiras e tempo de moagem da sacarose de: (a) 2 horas e (b) 20 minutos.	87
Figura 21. Distribuição do tamanho de poros para membranas com variação na faixa de entrada das peneiras e sem moagem da sacarose.	88
Figura 22. Distribuição de tamanho de poros para membranas porosas: de zircônia (a) e alumina (b) e para membranas densas: integral (c) e composta (d).	89
Figura 23. Distribuição de tamanho de poros para a membrana densa composta sinterizada a 1400°C.....	90
Figura 24. Imagens da seção das membranas. Membranas manufaturadas com 16 h (a), 4 h (b), 2 h (c) e 20 min. de moagem (d).....	94
Figura 25. Imagens das membranas porosas de alumina (a) e de zircônia (b).	95
Figura 26. Imagens da membrana composta zircônia-alumina, com destaque para o filme ou camada de zircônia. Aumento de 100x (a), com aumento de 500x (b) e com aumento de 1000x (c).	96
Figura 27. Espectro dos raios-X realizados através do microscópio eletrônico de varredura. Espectro respectivo à figura 25 (b).....	97
Figura 28. Imagens da membrana integral zircônia-zircônia, com destaque para o filme ou camada de zircônia. Aumento de 100x (a), com aumento de 500x (b) e com aumento de 1000x (c).	98
Figura 29. Imagens da membrana densa composta zircônia-alumina (sinterizada a 1400°C), com destaque para o filme ou camada de zircônia. Aumento de 25x (a), com aumento de 200x (b), com aumento de 500x (c), corte longitudinal da membrana (d) e superfície interna da membrana (e).	99
Figura 30. Partículas de sacarose antes da moagem, com aumento de 100x (A) e de 2500x (B). Imagens das partículas de sacarose moídas por 16 (C), 4 (D) e 2 h (E) e por 20 min (F).	101
Figura 31. Curva de retração linear em função da temperatura para o pó de zircônia compactado.....	102
Figura 32. Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas de alumina (a) e para as membranas de zircônia (b). ...	103
Figura 33. Fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana para membranas densas e porosas. Ensaios realizados em Reynolds diferentes. $Re \cong 24000$ (a) e $Re \cong 18500$ (b).	106

Figura 34. Fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana para membrana densa composta $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sinterizada a 1400°C).	107
Figura 35. Fluxo permeado em função do tempo para membranas porosas de alumina com tamanho médio de poros diferentes.	109
Figura 36. Fluxo permeado em função do tempo para membranas densas e porosas em diferentes condições hidrodinâmicas: $\text{Re} \approx 17960$ (a) e (b); $\text{Re} \approx 24450$ (c) e (d). ..	110
Figura 37. Fluxo permeado em função do tempo para a membrana densa composta sinterizada a 1400°C	112
Figura 38. Distribuição de tamanho de gotículas na emulsão óleo de soja/água com 3 vol.% de óleo.....	114
Figura 39. Medidas de TOC das membranas de alumina com tamanho médio de poros diferente.	115
Figura 40. Medidas de TOC das membranas densas em duas condições de escoamento: $\text{Re} \approx 17960$ (a) e $\text{Re} \approx 24450$ (b).	117
Figura 41. Medidas de TOC para as membranas porosas de alumina e de zircônia em duas condições de escoamento: $\text{Re} \approx 17960$ (a) e $\text{Re} \approx 24450$ (b).....	118
Figura 42. Medidas de TOC para a membrana densa composta zircônia-alumina sinterizada a 1400°C	120
Figura 43. Variação do ângulo de contato em função do tempo para a superfície da membrana assimétrica de zircônia em contato com água (a) e com óleo (b), para a superfície da membrana porosa de zircônia (c) e de alumina (d) em contato com o óleo e para a membrana composta em contato com o óleo (e).	123
Figura 44. Tubos quebrados após a queima até 1000°C	145
Figura 45. Tubos sem trincas, queimados até 1000°C	146
Figura 46. Moldes. (a.1, a.2) não reajustado e (b.1, b.2) reajustado.	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem dos componentes presentes na alumina comercial.	63
Tabela 2 – Porcentagem de impurezas na sacarose.	64
Tabela 3 - Custo dos materiais utilizados para manufatura das membranas.	65
Tabela 4 - Procedimento realizado para o processamento das barbotinas.	70
Tabela 5 - Composição e dados das barbotinas preparadas.	71
Tabela 6. Resultados obtidos dos testes de imersão para algumas membranas porosas de alumina (temperatura de sinterização de 1500°C).	91
Tabela 7. Resultados obtidos dos testes de imersão para membranas densas e porosas.	92
Tabela 8. Retração das membranas porosas de alumina e zircônia sinterizadas a 1400 e 1500°C.	93
Tabela 9. Constantes de permeabilidade Darciana para as membranas densas e porosas.	104
Tabela 10. Coeficiente de rejeição das membranas densas e porosas.	121
Tabela 11. Medidas de ângulo de contato das membranas densas e porosas.	125

LISTA DE SIGLAS

EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
LTC	Laboratório de Tribologia e Compósitos
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PSM	Processos de Separação por Membranas
PVA	Poly (vinyl alcohol) ou álcool poli vinílico
PVB	Poli vinil butirol
HPC	Hidroxi propil celulose
SHS	Laboratório de Saneamento
UF	Ultrafiltração
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	constante de proporcionalidade (dependente das características da membrana e da solução)
A	área da membrana (m^2)
C_B	concentração do meio fluido (ppm)
C_0	concentração do meio fluido na entrada do tubo (ppm)
D	diâmetro interno do tubo cerâmico (m)
D_{ap}	densidade aparente (g/cm^3)
J	fluxo transmembrana ou fluxo permeado (m/s ou L/h. m^2)
K	constante de Kozeni-Carman
k_1	permeabilidade Darciana (m^2)
L	espessura do meio poroso (m)
L_p	permeabilidade da membrana ao solvente ou à solução ($\text{L/h.m}^2.\text{bar}$)
ΔP	pressão transmembrana (N/m^2 ou bar)
Δz	espessura da membrana (m)
P_{ap}	porosidade aparente (%)
P_e	pressão de entrada do fluido (Pa)
P_s	pressão de saída do fluido (Pa)
P_i	peso imerso
P_f	poros fechados (%)
P_s	peso seco
P_{total}	porosidade total (%)
P_u	peso úmido
Q	vazão (m^3/s)
R	raio interno da membrana (m)
r	raio médio dos poros da membrana (m)
R	coeficiente de rejeição (%)
Re	adimensional de Reynolds

R_T	resistência total ao transporte de massa pela membrana (m^2/Kg);
R_m	resistência ao transporte da própria membrana (m^2/Kg);
R_a	resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção (m^2/Kg);
R_b	resistência adicional devido ao bloqueio dos poros (m^2/Kg);
R_g ou R_c	resistência adicional devido à formação da camada gel sobre a membrana (m^2/Kg);
R_p	resistência adicional devido ao fenômeno de polarização por concentração (m^2/Kg).
S	área superficial por unidade de volume do meio poroso (m^2/cm^3).
t	tempo (min)
V	velocidade média (m/s)
W_{SL}	trabalho de adesão entre o sólido e o líquido (N/m)

LETRAS GREGAS

μ	viscosidade dinâmica da mistura ($N\ s/m^2$ ou Centipoise)
ρ	densidade (Kg/m^3)
δ	espessura da camada de polarização
ν	viscosidade cinemática do concentrado (m^2/s)
ε	porosidade superficial da membrana (%)
η	viscosidade do solvente ou da solução que permeia a membrana
τ	tortuosidade dos poros
γ_s	energia de superfície do sólido (N/m)
γ_l	tensão superficial do líquido (N/m)
γ_{lv}	tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor (N/m)
γ_{sl}	energia da interface sólido – líquido (N/m)
θ	ângulo de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Objetivos.....	22
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1	FILTRAÇÃO TANGENCIAL – Teoria e Aplicações	23
2.1.1	Membranas – características e aplicações	27
2.1.2	Membranas de Zircônia	32
2.2	MATERIAL CERÂMICO - Manufatura e Propriedades	35
2.2.1	Síntese de membranas	38
2.3	PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO PROCESSO	41
2.4	MISTURAS EMULSIVAS - Características e Propriedades	46
2.4.1	Desemulsificação de emulsões	50
2.5	PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE.....	52
2.5.1	Ligações químicas	52
2.5.2	Fenômenos de superfície	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1	MATERIAIS.....	63
3.2	MÉTODOS	65
3.2.1	Manufatura das membranas cerâmicas.....	65
3.2.1.1	<i>Preparação da barbotina e do pó</i>	69
3.2.1.2	<i>Conformação dos tubos e pastilhas</i>	72
3.2.1.3	<i>Secagem e sinterização</i>	73
3.2.2	Caracterização estrutural das membranas.....	74
3.2.2.1	Porosimetria por intrusão de mercúrio	74
3.2.2.2	Determinação da porosidade e densidade aparente.....	74
3.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
3.2.2.4	Análise de dilatométrica.....	76
3.2.3	Caracterização fluidodinâmica	77
3.2.3.1	Testes de permeabilidade ao ar	77
3.2.3.2	Testes de permeação de água em escoamento tangencial	79
3.2.4	Caracterização do processo de microfiltração tangencial.....	80
3.2.4.1	Caracterização do permeado	81
3.2.4.2	Caracterização da emulsão	82
3.2.5	Medidas de ângulo de contato	82
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS MEMBRANAS	85
4.1.1	Análise porosimétrica.....	85
4.1.2	Análise da porosidade e densidade aparente das membranas.....	90
4.1.3	Análise morfológica das membranas.....	93
4.1.4	Análise dilatométrica do material compactado	102
4.2	CARACTERIZAÇÃO FLUIDODINÂMICA DAS MEMBRANAS	103
4.2.1	Análise dos testes de permeabilidade ao ar	103
4.2.2	Análise dos testes de permeação de água	106
4.3	ANÁLISE DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO	108

4.3.1	Caracterização da emulsão.....	113
4.3.2	Análise do permeado.....	114
4.3.3	Análise da molhabilidade das membranas	122
5	CONCLUSÕES	127
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS	131
	GLOSSÁRIO	139
	APÊNDICE - Ajustes na manufatura das membranas cerâmicas	145

1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores importantes para a preparação de membranas é a escolha adequada do processo de manufatura, pois este determina a aplicação, o formato, o nível de produção e o custo da membrana desejada. Outro fator importante é a seleção de aditivos para geração de poros na estrutura cerâmica, geralmente substâncias que se decompõem durante a queima. Tais aditivos possibilitam a formação de uma estrutura com tamanho e volume de poros (abertos e fechados) específicos, os quais influenciam respectivamente, a porosidade e seletividade e permeabilidade da membrana (DEL COLLE; FORTULAN; FONTES, 2009). Dentre estas, a seletividade é a propriedade que define a aplicação da membrana em determinados processos de separação.

Deste modo, desenvolver um método de manufatura que possibilite o controle da porosidade e do tamanho dos poros da membrana e ainda a obtenção de uma camada ativa na estrutura da membrana é de grande proveito para a indústria, na qual a tecnologia de membranas tem sido aplicada em diversos casos como técnica de separação.

Existem no mercado várias técnicas para separação de misturas (sólido/líquido ou líquido/líquido) com uso de membranas: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. O que as distingue é a pressão aplicada durante o processo e o tamanho das partículas a serem separadas. O conhecimento do tipo de mistura possibilita o uso da técnica mais adequada para a separação desejada. De acordo com a própria natureza físico-química da membrana é possível também controlar quais componentes da mistura serão ou não retidos.

Essas técnicas apresentam diversas vantagens como operar sem aditivos (agentes químicos usados em processos de destilação e precipitação), separar seletivamente os materiais e não necessitar da mudança de estado do solvente (no caso da destilação) para separação da fase aquosa, diminuindo o custo energético do processo. Em um sistema de separação por membrana, o custo operacional se resume à energia elétrica para o funcionamento da bomba hidráulica. Não há necessidade de equipamentos como trocadores de calor, o que evita problemas como poluição térmica e sobrecarga do sistema de efluentes.

Por estes motivos, os processos de separação por membranas tornam-se interessantes para vários ramos da indústria, como: petroquímica, química e de alimentos, especialmente no que diz respeito ao tratamento de efluente.

Alguns tipos de indústrias despejam resíduos gordurosos ou oleosos em água, causando problemas ambientais. Por exemplo, a indústria têxtil usa água para remover óleos naturais, já as indústrias automotivas e aeronáuticas usam água para uma variedade de limpezas e remover graxa de equipamentos por meio químico. Em vários processos de fabricação de alimentos, gorduras naturais (animal/vegetal) e óleos são gerados como produtos secundários (resíduos) e descartados em efluentes.

Esses resíduos quando presentes em água podem formar emulsões óleo-água instáveis que, podem ser quebradas mecânica ou quimicamente e então separadas. Porém, muitos escoamentos de efluentes envolvem emulsões estáveis que são difíceis de serem quebradas devido à presença de detergentes (surfactantes) usados para limpeza e remoção de graxa de equipamentos.

Estas emulsões podem ser encontradas nos efluentes das refinarias de óleos vegetais (por conter grande quantidade de matéria graxa em suspensão ou microdispersa), que são tratados normalmente por técnicas como: flotação, floculação e coagulação e processos biológicos (ESCOLA de Química, 2006). Mas a tecnologia com membranas pode ser também utilizada nesse caso, apresentando diversas vantagens: menor custo energético, ausência de produtos químicos, retenção de nutrientes e outros compostos desejáveis, redução ou eliminação de água no processo e seu conseqüente tratamento e simples procedimento operacional (SCHUCK, 2004).

Entretanto, o tratamento dos efluentes dessas indústrias apresenta como principal dificuldade a complexidade física e química dos resíduos, porque os mesmos são constituídos de uma parcela significativa de compostos lipídicos, frações de carboidratos complexos e material protéico em degradação (PEREIRA-RAMIREZ; ABIB; KOETZ, 2000), que podem causar incrustações na membrana.

Resíduos oleosos em água normalmente são filtrados por membranas hidrofílicas, visto que membranas hidrofóbicas podem ficar encharcadas com o óleo e prejudicar o fluxo de água durante a operação. As membranas de celulose e poliméricas podem ser usadas para esse fim, sendo que as de celulose fornecem fluxo excelente e resistência ao *fouling* para o

óleo de emulsões, mas tendem a degradar em alto pH e altas temperaturas (ZEMAN; ZYDNEY, 1996). Neste sentido, membranas cerâmicas e determinadas membranas poliméricas hidrofílicas têm se mostrado eficientes na separação de emulsões óleo/água.

Pesquisas com membranas cerâmicas foram inicialmente direcionadas na fabricação de membranas de alumina, sendo amplamente aplicadas até hoje. Mas atualmente, vários outros materiais como zircônia, titânia e sílica estão sendo considerados. Dentre esses, a zircônia é o material mais interessante para membranas inorgânicas, quando aplicadas na separação de emulsões com óleo. As qualidades demonstradas por membranas de zircônia são: alta resistência química, procedimentos de limpeza em ampla faixa de pH, boa permeabilidade em água pura, alta estabilidade térmica e alto fluxo na separação e filtração devido às propriedades de superfície específicas da membrana (YANG et al., 1998).

A motivação deste trabalho é justificada com base no bom desempenho de membranas cerâmicas, especialmente as de zircônia (DEL COLLE, 2005; NABI; AIMAR; MEIRELES, 2000; YANG et al., 1998), na separação de emulsões óleo vegetal/água, através do processo de microfiltração tangencial.

Este trabalho focou a fabricação de membranas cerâmicas de microfiltração para separação de emulsões óleo/água. Para isso, foi desenvolvido um método de manufatura inovador baseado na utilização de partículas de sacarose de dimensão controlada, como agente formador de poros e, conformação das membranas por prensagem isostática em multicamadas. O método de manufatura permitiu o controle da porosidade e do tamanho médio dos poros (específicos para processo de microfiltração) e também a obtenção de uma camada ativa de zircônia sobre suportes porosos de alumina e de zircônia, possibilitando a produção de membranas com diferentes morfologias (densas ou porosas) e materiais.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo principal projetar e manufaturar membranas cerâmicas (de alumina e zircônia) tubulares por prensagem isostática visando sua aplicação no processo de microfiltração tangencial para a separação de emulsões óleo de soja/água.

Para tanto, objetivos coadjuvantes foram estabelecidos:

- i) Controlar a porosidade e o tamanho dos poros na estrutura cerâmica das membranas via controle do tamanho de entrada das partículas de sacarose, utilizada como agente porogênico;
- ii) Adsorver uma película de zircônia sobre suportes cerâmicos de zircônia e de alumina para obtenção de membranas densas;
- iii) Caracterizar a morfologia das membranas cerâmicas (densas e porosas), analisar suas propriedades físicas e fluidodinâmicas e avaliar o desempenho das membranas quanto à separação óleo/água.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FILTRAÇÃO TANGENCIAL – Teoria e Aplicações

A microfiltração tem sido usada desde meados do século 20 com a produção de membranas micro porosas sintéticas baseadas em celulose. Nos últimos 30 anos, a microfiltração foi utilizada em vários processos industriais. Atualmente, sua aplicabilidade está progredindo em várias áreas como, por exemplo, no tratamento de águas para consumo humano.

Nos processos com membranas é necessária a existência de uma força motriz para que ocorra o transporte da espécie (de interesse) através da membrana. A grande maioria dos processos com membranas são atérmicos (não utilizam energia térmica para mudanças de fase) e o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão ou de concentração. O transporte das diferentes espécies pela membrana pode ocorrer por mecanismos diferentes: convectivo ou difusivo. O uso de um dos mecanismos ou ambos depende da força motriz empregada e da morfologia da membrana.

Dentro desse contexto, a microfiltração é um processo de separação que utiliza um gradiente de pressão como força motriz, separando partículas com tamanho de 0,1 a 10 μ m através de membranas micro porosas. A microfiltração está classificada entre a ultrafiltração e a filtração convencional e a separação de partículas de materiais distintos ocorre espontaneamente e em função de seus tamanhos, independente da densidade do material a se separar. Esse processo de separação se baseia no efeito peneira molecular e macromolecular que é limitado pela superfície da membrana.

Dois métodos podem ser aplicados na microfiltração, o convencional e o tangencial. No método convencional (Fig. 1a), a corrente de alimentação flui em direção perpendicular à superfície da membrana, havendo alta concentração de partículas na superfície e/ou nos poros da membrana, o que se torna prejudicial ao processo com o tempo, pois haverá formação de uma camada sólida (camada de polarização) que irá diminuir significativamente o fluxo e

consequentemente, a eficiência da filtração. Já na filtração tangencial, a formação desta camada pode ser reduzida devido à passagem da corrente de alimentação ser paralela à superfície da membrana, conforme mostra a Figura 1(b).

Figura 1. Comparação entre os métodos convencional (a) e tangencial (b).

Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, o gradiente de pressão através da membrana deve conduzir o solvente e as pequenas espécies pelos seus poros, enquanto as moléculas maiores devem ser retidas. Por consequência, uma vazão de alimentação é dividida em duas, a vazão do concentrado que será enriquecido de macromoléculas e a vazão do permeado que será pobre em macromoléculas.

A eficiência da filtração tangencial é primariamente uma função dos parâmetros de operação e é medida pela taxa do fluxo do permeado e sua qualidade. Dentre os fatores que podem afetar o desempenho da filtração tangencial estão: pressão transmembrana, velocidade tangencial, temperatura, tamanho do poro da membrana e viscosidade e densidade da mistura de alimentação.

O processo de microfiltração tangencial pode ser:

- Descontínuo (ou batelada):

O produto a ser filtrado é recirculado tanto quanto necessário até se obter a concentração desejada de sólido no tanque de alimentação ou até que o mesmo atinja os

limites de fluidez. Nesse momento diminui a eficiência da filtração e o processo é interrompido.

•Contínuo:

Parte do volume do concentrado é retirado continuamente de circulação. O volume equivalente à soma do volume concentrado retirado e do volume filtrado, obtido a partir do instante em que é introduzido no tanque de alimentação.

A microfiltração tangencial pode ser processada de dois modos: mantendo-se a pressão constante através do meio filtrante, com conseqüente perda de vazão ou, aumentando-se a pressão para manter a vazão.

Os fenômenos hidrodinâmicos relativos aos processos com membranas podem ser quantificados por diferentes parâmetros, como: tensão de cisalhamento ou taxa de deformação na parede da membrana, velocidade tangencial, pressão transmembrana, resistência da membrana e da camada de polarização, número de Reynolds e efeitos de superfície das partículas com o meio filtrante.

As principais causas para o decréscimo do fluxo permeado através da membrana, são: polarização por concentração, formação da camada gel e *fouling*.

Os processos de filtração tangencial são principalmente caracterizados pela formação da camada de polarização na membrana que ocorre logo no início do processo e é manifestada pela diminuição do fluxo permeado e alteração nas propriedades seletivas da mesma.

Outros fenômenos existentes em processos com membranas podem provocar alterações irreversíveis na membrana devido às espécies presentes na solução a ser processada. O conjunto dessas alterações é chamado de incrustação ou *fouling*. Ao contrário desse, a polarização é um fenômeno reversível em nível de camada limite, podendo ser controlada, por exemplo, com condições de operação de fluxo reverso. Em termos simples, a polarização por concentração é o acúmulo, na superfície da membrana, de moléculas do soluto retidas pela mesma que estão na corrente de alimentação em processos de ultra e microfiltração (AL-MALACK; ANDERSON, 1997).

O *fouling* pode ser causado por diferentes fenômenos, tais como: adsorção das moléculas de soluto, fechamento (oclusão) dos poros da membrana e acúmulo de material em suspensão na superfície da membrana. Na adsorção, as moléculas ficam aderidas às paredes dos poros ou na superfície da membrana devido a interações físicas e/ou químicas com o material. Na oclusão, as moléculas têm tamanho muito próximo ao dos poros da membrana e são forçadas a atravessá-los pela aplicação de pressão durante o processo, conduzindo ao bloqueio dos poros (na superfície ou interior da membrana). Quando se tem soluções de macromoléculas, próximo à superfície da membrana, uma alta concentração pode ser alcançada de modo a permitir a formação de um gel (torta) nessa região, restringindo a passagem do solvente ou permeado.

Um declínio acentuado e reversível no fluxo transmembrana caracteriza o efeito de polarização por concentração, enquanto que um declínio em longo prazo e irreversível distingue o *fouling*, causado pela formação da camada gel devido à evolução dos fenômenos de polarização por concentração, adsorção e oclusão (COUTINHO, 2008).

Tanto o fenômeno de polarização por concentração como o de incrustação representam resistências adicionais ao transporte de massa pela membrana. A figura 2 abaixo ilustra uma membrana micro porosa onde ocorrem esses fenômenos.

Figura 2. Resistências adicionais ao transporte de massa pela membrana em PSM, devido aos fenômenos de incrustação e polarização. Adaptado de Habert et al. (2006).

Cada um dos fenômenos ilustrados na figura 2 representa uma resistência adicional ao transporte. Levando em consideração cada resistência, a relação entre o fluxo permeado e a diferença de pressão transmembrana aplicada pode ser expressa pela equação 01 abaixo:

$$J = (1/\eta R_T) \Delta P \quad \text{sendo} \quad R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_p \quad (01)$$

2.1.1 Membranas – características e aplicações

A membrana pode ser constituída por um polímero orgânico ou inorgânico, metal, cerâmica, camadas químicas ou mesmo líquidos ou gases. A aplicação de uma força direcionada (pressão, concentração, potencial elétrico etc.) pressiona alguns elementos da solução pela membrana que, por sua vez, controla a taxa relativa do transporte de várias espécies e, como toda separação, proporciona um produto com baixas concentrações de um determinado componente e outro produto com altas concentrações do mesmo.

O desempenho da membrana é definido em termos de dois parâmetros simples: fluxo e retenção ou seletividade. Fluxo ou taxa de permeado é a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana. Seletividade é uma medida da taxa relativa de permeado de vários componentes através da membrana.

A seletividade ou capacidade seletiva da membrana pode ser definida de várias formas dependendo do tipo de processo aplicado. Por exemplo, processos em que a força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, relativa a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de Rejeição (R). Por outro lado, processos que utilizam membranas densas para a permeação de gases e pervaporação, a capacidade seletiva da membrana é medida através do fator de seletividade (α) ou fator de enriquecimento (β) (HABERT et al., 2006).

A permoseletividade de uma membrana pode ser obtida por diferentes mecanismos:

Exclusão por tamanho (peneiramento) – a separação ocorre quando as partículas no meio a ser filtrado têm tamanho maior que os poros da membrana.

Diferenças no coeficiente de difusão – movimento aleatório a que as pequenas partículas estão sujeitas.

Diferenças nas cargas elétricas – atração elétrica entre a partícula e o meio filtrante.

Diferenças na adsorção e/ou na reatividade superficial: forças físico-químicas que fazem com que as partículas ou moléculas fiquem imobilizadas na superfície de um meio poroso.

Mas para que uma membrana possa ser aplicada em um processo de filtração, é preciso que haja uma interação entre ela e o meio fluido, que pode ocorrer por diversos mecanismos isolados ou simultâneos a uma retenção mecânica simples. Essa interação pode ser iônica, de Van der Waals ou outras ligações fracas como ligações de Hidrogênio.

Segundo as várias características relativas à natureza das membranas, estas podem ser classificadas como:

- a) Natural ou sintética;
- b) Estrutura densa ou porosa;
- c) Ação de mecanismo: adsorção ou difusiva, troca iônica, osmótica ou membranas não seletivas.

As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada irão definir o uso de uma membrana densa ou porosa. Tais características podem ser definidas em função da morfologia e das propriedades funcionais da membrana.

Seguindo ainda essa classificação, as membranas densas e porosas podem ser simétricas ou assimétricas, ou seja; podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas assimétricas são diferenciadas por uma região superior muito fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), mais fechada (porosa ou não), chamada de filme, suportada em uma estrutura porosa (substrato). Se ambas as regiões são constituídas do mesmo material a membrana é chamada assimétrica integral, caso contrário, a membrana é chamada de assimétrica composta (HABERT et al., 2006).

Para as membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são parâmetros morfológicos relevantes. Já para as membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o material usado e as substâncias a serem separadas e a espessura do filme (polimérico ou não), são parâmetros importantes. Quando se trata de membranas compostas as características do suporte poroso devem ser consideradas. Além disso, propriedades de transporte como permeabilidade (a

gases e líquidos) e seletividade são parâmetros intrínsecos dos processos independentemente do tipo de membrana.

As características estruturais das membranas são determinadas através do processo e dos materiais usados na fabricação das mesmas. Dentre os materiais usados para fabricação de membranas inorgânicas, os cerâmicos se destacam, pois permitem que as membranas de tais materiais obtenham alta velocidade tangencial, resultando em um regime de escoamento turbulento que previne a formação de incrustações e garante um alto fluxo de permeado.

Dentre os diversos materiais cerâmicos usados na fabricação de membranas, estão: alumina, sílica, zircônia e titânia. Outras matérias-primas como mulita e cordierita também têm sido mencionadas na preparação de membranas cerâmicas.

A maior parte das membranas cerâmicas é feita de óxidos metálicos, que são por natureza, hidrofílicos, por causa da presença de grupos hidroxila (OH^-) na superfície. Esta propriedade impede-as de serem usadas em algumas aplicações que requer somente membranas hidrofóbicas, por exemplo, extração de solventes não-polares, permeação de vapor, ozonização da água (processo de desinfecção da água) etc. Por isso, modificações podem ser realizadas na superfície de uma membrana inorgânica para torná-la mais ativa, adequando-a a processos específicos de separação.

Membranas minerais ou cerâmicas podem ser extremamente versáteis, visto que são feitas de materiais inorgânicos e, portanto, demonstram ter poucas das desvantagens associadas com membranas poliméricas. Camadas de alumina sinterizada não serão retiradas sob condições de alta temperatura, pressão ou queda de fluxo. Porém, deve-se lembrar que, ainda que a própria membrana seja muito resistente a parâmetros de operação extremos, a presença de materiais orgânicos no módulo limita seu desempenho (CHERYAN, 1998).

As membranas de prata apresentam certas desvantagens como, por exemplo, podem ser atacadas por ácido sulfúrico e nítrico e têm alto custo (QUEIROZ, 2004).

Algumas vantagens das membranas cerâmicas em comparação com as poliméricas são:

- Resistência a temperaturas acima de 280°C (especialmente modelos desenvolvidos e sistemas acima de 700°C);

- Boa resistência à corrosão: resistente a solventes orgânicos e extensa faixa de pH;
- Membranas cerâmicas são apropriadas para limpeza e esterilização;
- Longa vida operacional;
- Quimicamente inerte: aplicações variadas na indústria.

As desvantagens em relação às membranas poliméricas são:

- Devido sua fragilidade devem ser manuseadas com cuidado;
- São suscetíveis à propagação de trincas devido ao uso e ao choque térmico;
- A taxa superficial área/volume é baixa, conduzindo a sistemas com maiores dimensões;
- O investimento inicial em membranas cerâmicas é alto (SCOTT, 1995).

Atualmente, as membranas cerâmicas movimentam um mercado variado em termos de materiais e aplicações. E novas aplicações e benefícios estão sendo encontrados para essas membranas.

Membranas cerâmicas podem ter diversas aplicações úteis. Na filtração do caldo da cana de açúcar, por exemplo, essas membranas podem ser usadas em vários estágios, do produto bruto até o refino do açúcar.

Clarificação de sucos de fruta natural como maçã e uva são também uma das mais amplas e bem sucedidas aplicações de membranas cerâmicas. Tais membranas são uma alternativa particularmente atrativa por substituir métodos convencionais, pois produzem clarificação superior de sucos a baixo custo comparado com processos convencionais de clarificação (SONDHI; BHAVE; JUNG, 2003).

Membranas cerâmicas resistem ao ataque biológico e esterilização à vapor, havendo menor contaminação por bactérias. Tal aspecto é de grande interesse para indústrias do setor alimentício e farmacêutico. No trabalho de Del Colle et al. (2008) tubos micro porosos de alumina com partículas de prata em sua estrutura foram usados para a microfiltração de suspensões de bactérias do soro residual do processamento de queijo. Constatou-se que esses tubos foram eficientes na retenção de bactérias devido às partículas de prata aderidas na estrutura cerâmica porosa.

Koltuniewicz e Field (1996) estudaram experimentalmente a separação de óleo presente em água por meio de membranas, variando parâmetros que influenciam diretamente o processo, tais como: pressão transmembrana, regime de escoamento, concentração de óleo e temperatura. O desempenho de membranas cerâmicas e poliméricas foi comparado e constatou-se que as membranas cerâmicas demonstraram (dentro das condições estudadas) melhor desempenho, tendo pouca diminuição do fluxo transmembrana e inibição do efeito de polarização.

O uso de membranas cerâmicas na indústria do óleo de soja também está sendo estudado, visto que o óleo de soja é extraído dos grãos normalmente por hexano, que depois precisa ser removido por destilação. Isso acarreta o aumento do consumo de energia de uma planta típica para produção de óleo de soja. O uso da tecnologia de membranas nessa área tem crescido nos últimos anos, devido a certas vantagens que apresenta como: melhoramento do processo de produção (simplificação do processo), redução do consumo de energia e a produção de águas residuárias, com possibilidade de ausência de insumos químicos (MOURA et al., 2007).

A viabilidade de processos com membranas para remover o solvente do óleo vegetal cru foi examinada por Köseoglu, Lawhon e Lusas (1990). Constataram que as membranas poliméricas foram prejudicadas pelo hexano. Se o hexano é parcialmente separado por ultrafiltração, usando membranas cerâmicas, o consumo de vapor pode ser menor do que o processo de destilação comum, sem danos a essas membranas.

Membranas cerâmicas também foram usadas com êxito em sistemas tinta/água para a recuperação de tintas de impressão. Poros com tamanho de 0,2 μm formam uma barreira suficiente para pigmentos coloridos. Mas o alto custo de módulos cerâmicos limita seu uso em condições de operação extremas (PSOCH et al., 2004).

Vários compostos inorgânicos podem causar significativa *fouling* em membranas durante a microfiltração. Muitos desses compostos estão presentes nos alimentos e nas águas de superfície. Uma consequência direta do *fouling* causado por esses e outros compostos é o alto custo de manutenção e limpeza da membrana. Como resultado, dependendo da natureza e extensão do *fouling*, a restauração do fluxo pode requerer agentes potentes de limpeza que podem reduzir a vida útil da membrana. Para membranas de acetato de celulose que tem um limite de pH, de temperatura e de tolerância ao cloro, isso pode se tornar um problema, ao

contrário de outras membranas poliméricas e inorgânicas que podem tolerar procedimentos de limpeza agressivos.

Membranas cerâmicas são ideais para limpeza com agentes químicos a altas temperaturas. Soda cáustica, cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e ácidos inorgânicos fortes podem ser usados aliados ou não a esterilização à vapor. Fluxo reverso também pode ser usado como método de limpeza das membranas. Tal método consiste na inversão do fluxo do permeado por aplicar pressão no lado do permeado (SONDHI; BHAVE; JUNG, 2003). Desta forma, o líquido do permeado é forçado a voltar através da membrana para o lado da mistura de alimentação, conforme mostra a figura 3. Esse procedimento auxilia a reduzir o *fouling* e aumentar a eficiência da filtração.

Figura 3. Representação esquemática da reversão de fluxo (Sondhi et al., 2003).

2.1.2 Membranas de Zircônia

Cerâmicas baseadas em zircônia parcialmente estabilizada são empregadas em aplicações eletrônicas e estruturais que exigem propriedades termo-mecânicas, eletro-eletrônicas e químico-biológicas. As principais propriedades da zircônia são: alto ponto de fusão (2680°C), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, boa condutividade iônica. As

cerâmicas de zircônia são utilizadas como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, componentes eletrônicos e pigmentos, dentre outras aplicações.

A zircônia é considerada também um material adequado para a obtenção de membranas cerâmicas, considerando a forma e o tamanho das partículas de zircônia como parâmetros principais (PAIVA et al., 2006).

Diversos estudos com membranas de zircônia indicaram desempenho superior no fluxo transmembrana e na separação de emulsões. Processos de emulsificação e desemulsificação são fortemente influenciados pela morfologia dos poros da membrana e pelos fenômenos de superfície (ângulo de contato, energia livre de superfície, tensão superficial etc.), que representam as interações entre a membrana e as fases da mistura fluida.

O comportamento diferenciado de membranas alumina-zircônia é atribuído provavelmente às suas propriedades superficiais, como por exemplo, tensão superficial, carga de superfície e sorção de íons em solução aquosa (YANG et al., 1998).

Membranas MF de alumina e de zircônia foram comparadas no trabalho de Pei, Xu e Shi (2000). Os resultados mostraram que as membranas compostas de zircônia obtiveram maior fluxo e rejeição de óleo (maior eficácia) em relação às membranas de alumina. A razão para esse resultado pode estar na elevada energia livre de superfície da zircônia, que pode evitar que os poros da membrana sejam obstruídos por compostos orgânicos.

Pesquisadores empregaram membranas compostas, contendo em sua composição alumina, zircônia e sílica, no processo de ultrafiltração para separação do asfalto no óleo cru. Constataram que membranas de zircônia mostraram maior fluxo do que membranas de alumina e sílica, pois estas apresentavam baixo nível de interação com asfalto (TSURU et al., 2001).

Hyun e Kim (1997) avaliaram a eficiência na separação do óleo de emulsões para membranas compostas de alumina e de zircônia, ambas com parâmetros de operação iguais. Em ambos os casos houve uma queda significativa no fluxo do permeado, mas mais abrupta para a membrana composta de alumina (de 280 para 50 L/m²h em 20 minutos de operação) devido a camada criada na superfície da membrana pelo acúmulo das gotículas de óleo, aumentando a resistência ao fluxo. O *fouling* foi pouco pronunciado para a membrana

composta de zircônia e as duas membranas apresentaram quase 100% de eficiência na rejeição de óleo.

Nabi, Aimar e Meireles (2000) estudaram o efeito da adsorção de uma emulsão de óleo de oliva pouca estabilizada (5% em óleo) e do óleo puro na superfície da camada de zircônia. Em parte da membrana comercial (Carbosep) tubular foi constatado que a gota de óleo desapareceu rapidamente por dentro dos poros por capilaridade, já a emulsão de óleo em água permaneceu na superfície. Quando tentaram lavar a superfície com água destilada, só foi possível eliminar parte da emulsão. Diante dessas observações puderam concluir que a superfície da membrana era altamente hidrofóbica.

No trabalho de Del Colle, Longo e Fontes (2007) o processo de desemulsificação foi estudado usando como meio filtrante tubos cerâmicos (à base de alta alumina) impregnados com solução portadora de zircônio que, após tratamento térmico, obtiveram em sua estrutura porosa aglomerados de nano partículas de zircônia. Os tubos foram testados através do processo de microfiltração tangencial para avaliar o desempenho na separação de emulsões óleo vegetal/água. Foi constatado por meio de várias análises que o método de impregnação foi satisfatório, pois, a presença de zircônia na estrutura porosa dos tubos influenciou de forma significativa (dentro das condições estudadas) tanto o fluxo de permeado como a rejeição de óleo, que obteve um índice de rejeição de óleo de quase 100%.

O mecanismo de separação de emulsões óleo/água através de membranas cerâmicas (MF) e a influência de parâmetros de operação foram investigados por Wang, Xu e Shi (2000), com o objetivo de estudar a possibilidade de aplicação de membranas zircônia MF para tratar emulsões como resíduo da laminação de uma indústria de aço. Como resultados, observaram que o pré-tratamento de emulsões residuárias pode promover alto fluxo e alta eficiência na rejeição de óleo.

Membranas compostas alumina-zircônia podem ser usadas também para outras aplicações, como mostra o trabalho de Hao et al. (2004). Neste trabalho membranas compostas alumina-zircônia, preparadas pelo método sol-gel, obtiveram bons resultados em relação à separação de gases (N_2/Ar).

2.2 MATERIAL CERÂMICO - Manufatura e Propriedades

Existe um vasto e crescente campo de aplicações com membranas cerâmicas. Estima-se que a utilização de membranas cerâmicas em processos de separação cresce 15% ao ano, apesar de ainda ser restrito o conhecimento a respeito de suas aplicações comerciais (SILVA; LIRA, 2006).

Conhecer o material que compõe a membrana é essencial para casos em que o fator que determina a separação é a afinidade penetrante/material (polimérico ou cerâmico). A seleção das condições de operação também é importante para um bom desempenho na separação. As condições de preparo (processamento) determinam a morfologia das membranas e são fundamentais para otimizar as propriedades de transporte.

Para serem aplicáveis, os filtros cerâmicos devem apresentar não somente alta permeabilidade e eficiência na retenção de inclusões sólidas, mas também boa resistência mecânica. Tais parâmetros são fortemente influenciados pelo tipo de estrutura cerâmica que se apresenta (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002).

Tanto a permeabilidade quanto a seletividade de membranas cerâmicas pode ser escolhida com ampla liberdade pelo processamento cerâmico. A porosidade característica de uma estrutura porosa deve ser maior que 50% e o tamanho dos poros é estabelecido de acordo com a aplicação desejada (FORTULAN et al., 2006). Para a microfiltração, o processamento cerâmico deve ser controlado de forma que o diâmetro dos poros esteja entre 0,1 e 10 μm .

A permeabilidade é uma propriedade muito importante com respeito a membranas. Para certos casos e dependendo do tipo de material que se tem, a porosidade pode ser controlada ou anulada. Esse controle, parcial ou total, é realizado através da redução ou aumento do tamanho dos poros, ou conexão destes através da fase sólida. O controle da porosidade de um meio influi, portanto, na permeabilidade de um fluido, pois permitirá que o mesmo escoe com maior ou menor facilidade por este meio.

Do ponto de vista físico, a permeabilidade é o resultado de uma interação mecânica entre um fluido e as paredes dos poros. Através de propriedades como velocidade do fluido e pressão exercida por este, é possível deduzir que a dificuldade encontrada pelo fluido para atravessar um meio poroso irá gerar uma queda de pressão no fluido. Esta diferença de

pressão (entre a de entrada e de saída) está diretamente relacionada com a permeabilidade, ou seja; quanto maior a dificuldade do fluido atravessar um meio poroso, maior será a queda de pressão e menor a permeabilidade (VASQUES, 2001).

Cabe ressaltar que embora a porosidade expresse a quantidade total de vazios no volume, para uma mesma quantidade de vazios, a permeabilidade pode ser bem diferente em dois meios, ou seja; o importante é saber como estes vazios estão distribuídos no volume ou distinguir os tipos de poros que existem na estrutura, se esses estão conectados entre si ou não.

Em processos de microfiltração, porosidade e permeabilidade são propriedades extremamente importantes, pois o controle de tais propriedades poderá conduzir a processos com altos fluxos de permeado e a interações mútuas, que poderá resultar no aumento da separação.

Portanto, desenvolver uma técnica que seja capaz de modificar ou melhorar a estrutura cerâmica dos filtros, variando porosidade e tamanho de poros para adequar as propriedades do filtro à aplicação que se deseja, é de grande interesse.

Filtros cerâmicos porosos (tubulares) usados na microfiltração são constituídos de substrato e membrana, sendo ambos porosos, mas com finalidades distintas. O substrato (subcamada porosa) proporciona resistência mecânica, tendo porosidade entre 30e 40% (ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006). Ao passo que o filme fino que é depositado sobre o substrato proporciona seletividade e é mais fechada (com ausência ou não de poros).

Para manufaturar filtros cerâmicos, um agente porogênico pode ser misturado à suspensão ou barbotina, a qual dará origem ao pó cerâmico. Posteriormente, realiza-se a conformação ou moldagem do pó para obtenção do compactado à verde e depois se remove parcialmente o agente porogênico através de pré-sinterização do material cerâmico.

Diversos materiais podem ser utilizados como agentes formadores de poros, incluindo amido, grafite, sacarose, naftaleno, farinha de trigo etc. Porém, cuidados devem ser tomados quanto à pureza desses materiais, particularmente com materiais inorgânicos liberados durante a degradação térmica. Entretanto, em algumas aplicações, resíduos inorgânicos podem ser planejados favorecendo a sinterização, desde que estejam finamente dispersos e sejam reativos (CAMILO, 2006).

Aditivos tais como, dispersantes, ligantes e tenso-ativos também são necessários no processamento de cerâmicas. Os ligantes são classificados como orgânicos e inorgânicos. Os ligantes inorgânicos permanecem no sistema após queima podendo reagir quimicamente, contaminando o filtrante. Já os orgânicos, se decompõem em temperaturas elevadas, antes do início da sinterização (GOUVÊA; SAVAGLIA NETO; CAPOCCHI, 1999).

A conformação de materiais cerâmicos pode ser realizada por diferentes técnicas, dentre as quais se podem citar a colagem de barbotina, colagem em fita, prensagem uniaxial e isostática, injeção, extrusão e deposição por eletroforese (FORTULAN, 1999).

A prensagem isostática é um processo de conformação utilizado para a obtenção de cerâmicas avançadas que conduz a uma alta qualidade e uniformidade das peças cerâmicas e possibilidade de fabricação de multicamadas (no caso de filtros cerâmicos) (IKEGAMI, 2007). Este processo utiliza um molde flexível (elastomérico) cuja cavidade é preenchida com o pó e em seguida selada. O molde é introduzido em um vaso onde é prensado isostaticamente por um fluido pressurizado (geralmente água) que comprime o molde em todas as direções, obtendo um produto compactado à verde (não sinterizado).

A prensagem isostática é particularmente aplicada a produtos que apresentam formas cilíndricas. Vazios internos podem ser obtidos com adição de um núcleo metálico dentro do molde elastomérico. Entretanto, outras formas podem ser obtidas pelo emprego da prensagem isostática após a conformação prévia por outros processos.

Na prensagem isostática via úmida, o operador tem contato com o fluido em cada alimentação e descarga dos moldes. Nessa prensagem é possível introduzir vários moldes no interior do vaso, permitindo obtenção de produtos diversificados, porém, com baixo volume de produção. Já na prensagem isostática a seco, o operador não entra em contato com o fluido, pois o molde é integrado ao vaso de pressão, sendo que a tampa do molde é a própria tampa do vaso. Nesse processo a troca do molde não ocorre com frequência, tornando-o favorável para a produção de componentes de pequenas dimensões e formas geometricamente simples, como por exemplo, os isoladores de velas de ignição. Nestas prensas existe a possibilidade de automação a alto nível, o que eleva a taxa de produção a um custo relativamente baixo do produto final (FORTULAN, 1997).

Embora membranas cerâmicas sejam conhecidas por terem maior estabilidade térmica do que membranas poliméricas, a sinterização pode mudar a estrutura dos poros de

membranas cerâmicas a elevadas temperaturas. Essa mudança pode influenciar as propriedades destas membranas e, conseqüentemente, o desempenho das mesmas. Por isso, a estabilidade térmica das membranas (em especial das cerâmicas) é de grande importância, pois indica que suas propriedades (composição química, estrutura de fase, tensão mecânica e mais significativamente, a estrutura dos poros) permanecerão inalteradas.

Portanto, a sinterização é um processo chave na produção de materiais cerâmicos. A sinterização pode ser descrita como um processo complexo em que pós (cristalinos ou não) compactados são tratados termicamente em uma temperatura abaixo da sua temperatura de fusão, envolvendo mudanças microestruturais no material por meio de um ou mais mecanismos de transporte para se obter um sólido coeso.

A redução da energia livre de superfície do sistema ou a tendência do sistema em atingir o estado de menor energia é o parâmetro mais importante da sinterização. Essa redução de energia livre é acompanhada por uma redução nas áreas superficiais e interfaces dos grânulos compactados. Durante esse processo ocorre o crescimento de grãos e a substituição de interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia, ou seja, ocorre a densificação.

2.2.1 Síntese de membranas

A natureza do material que constitui a membrana bem como a sua morfologia define o tipo de aplicação e a eficiência da membrana nos processos de separação. Portanto, projetar uma membrana com características desejadas para uma determinada aplicação, é o grande ideal dos pesquisadores que trabalham em síntese de membranas.

Membranas sintéticas comerciais podem ser produzidas a partir de duas classes de material: os materiais orgânicos, sendo a grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como metais, óxidos e cerâmicos. As membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. Por outro lado, estas apresentam várias vantagens como, maior vida útil e maior resistência a processos de limpeza mais agressivos (QUEIROZ, 2004).

Existem muitas técnicas de manufatura de membranas micro porosas (simétricas ou não), tais como: inversão de fase, precipitação térmica, por evaporação de solvente e por

imersão, estiramento e sinterização. Esta técnica consiste na fusão incipiente de materiais na forma de pó, com granulometria controlada, em um molde sob pressão. A porosidade final da membrana e o tamanho médio de poros dependem, entre outros fatores, do material, da granulometria do pó, da pressão aplicada no molde e da temperatura de sinterização. Esta técnica pode ser aplicada para vários tipos de materiais como, polímeros, metais e cerâmicos (HABERT et al., 2006).

Para a síntese de membranas densas simétricas, as técnicas mais utilizadas são: evaporação de solvente, extrusão, laminação ou sopro, que são técnicas utilizadas industrialmente para fabricação de filmes poliméricos. Em laboratório, quando não há o polímero na forma de filme, a técnica mais utilizada é a de evaporação de solvente, que consiste na dissolução do polímero em solvente adequado, espalhamento da solução em superfície plana e posterior evaporação do solvente. Para a síntese de membranas densas assimétricas, utilizam-se técnicas como: polimerização *in situ* e polimerização por plasma, que são de uso mais restrito; espalhamento e deposição de um filme denso sobre um suporte micro poroso. Existem dois métodos de deposição de filme sobre o suporte: *dip-coating* e *casting*. Este consiste no espalhamento de uma solução diluída do polímero (ou suspensão de partículas de um óxido) de interesse sobre a superfície de uma membrana micro porosa, seguida da evaporação controlada do solvente (HABERT et al., 2006). A técnica sol-gel também tem sido bastante usada para produção de membranas cerâmicas (CHANG e LI, 1994; HAO et al., 2004; YANG et al., 1998).

De Lange et al. (1995) usaram essa técnica para preparar membranas de γ -alumina em suporte de α -alumina por realizar a deposição de um filme fino sobre o suporte (pelo método *dip-coting*). Eles modificaram as membranas preparadas por sobrepor uma camada adicional de sílica sobre o suporte usando sílica sol. Também prepararam membranas suportadas utilizando soluções binárias de titânia, zircônia e alumina em combinação com sílica. Estas membranas foram empregadas na separação de uma mistura gasosa de H_2 e CH_4 .

A técnica sol-gel também tem sido usada para produzir membranas cerâmicas de nanofiltração. No trabalho de Tsuru et al. (2001) foram preparadas membranas compostas sílica-zircônia, através do processo sol-gel, para aplicação na nanofiltração de soluções não aquosas de etanol e metanol.

Membranas cerâmicas de microfiltração têm sido preparadas pela técnica de sinterização, o processo consiste em preparar primeiro uma suspensão de finas partículas (de um material cerâmico) que serão depositadas em um suporte poroso pelo método *slip-casting* ou *dip-coating*, em seguida o suporte revestido é aquecido para sinterizar as partículas. Yang et al. (1998) sintetizaram membranas assimétricas de zircônia sobre suporte tubular de α -alumina através dessa técnica. Para tanto, foi preparada uma suspensão de zircônia em água deionizada, utilizando polímero (PEG ou PVA) como ligante, disperso em solução ácida de HNO_3 ou HCl .

Das e Dutta (1999) sintetizaram membranas de alumina e titânia suportadas em substrato de α -alumina pelo método *dip-coating*. Estas membranas foram sinterizadas a temperaturas de 450-550°C para a formação das membranas de titânia, e de 600-800°C para a formação das membranas de alumina.

Membranas compostas de alumina e zircônia para separação óleo-água foram produzidas pela técnica chamada *reverse dip-drawing* (HYUN; KIM, 1997). Para preparar estas membranas, tubos de α -alumina foram usados como suporte. Para a síntese das membranas suportadas, foram preparadas suspensões de zircônia e de alumina utilizando 2-propanol, como dispersante e, etil celulose, como ligante. A técnica *reverse dip-drawing* é baseada em uma idéia similar à da técnica de *dip-drawing*, para formar uma fina camada uniforme sobre a superfície externa do suporte, sendo que a camada superficial foi revestida na parte interna do suporte.

Outros métodos têm sido descritos na literatura. Por exemplo, membranas compostas ($\text{NaA}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de microfiltração foram preparadas pelo método da síntese hidrotermal para o tratamento de águas contaminadas com óleo (Cui et al., 2008). O método da sinterização no estado sólido foi usado por Zhang et al. (2009) para preparar membranas compostas ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) de microfiltração para a separação óleo-água.

No trabalho de Silva e Lira (2006) membranas cerâmicas tubulares de cordierita foram produzidas a partir de matérias-primas naturais, pela técnica de extrusão, para aplicação em processos de microfiltração. Esta técnica também foi aplicada na produção de suportes tubulares de alumina, sobre estes suportes porosos foram depositados, pelo método *dip-coating*, camadas de zircônia para a obtenção de membranas compostas alumina-zircônia.

Estas membranas foram aplicadas em processos de separação óleo/água, especificamente na indústria petrolífera (PAIVA et al., 2006).

ZHOU et al. (2008) prepararam uma membrana de titânia suportada em uma liga Ti-Al porosa pela combinação das técnicas de deposição eletroforética e *dip-coating*.

Tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões foram produzidos pelo método da colagem de suspensões e uso de aditivos inorgânicos (para geração de poros), tendo como diferencial a associação da membrana e do substrato em uma única camada (ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006).

A prensagem isostática também tem sido usada como método de manufatura para produção de peças cerâmicas como, por exemplo, componentes automotivos, isolantes térmicos e elétricos, revestimentos cerâmicos e membranas (KHARTON et al., 2006; MOSTER e MITCHELL, 2008). Entretanto, a prensagem isostática não tem sido considerada em pesquisas recentes como método de manufatura de membranas cerâmicas de micro e ultra filtração.

O método utilizado nesse trabalho pode ser considerado inovador uma vez que as membranas produzidas até então, como demonstra a literatura, utilizam outros materiais (como polímeros ou materiais inorgânicos) para geração de poros e outros métodos de fabricação. O método de conformação utilizado proporcionou neste trabalho, a produção de membranas densas tendo como diferencial a obtenção de suporte e membrana (filme fino) simultaneamente.

2.3 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO PROCESSO

Este tópico dará uma visão geral a respeito das propriedades mais importantes de escoamentos de fluidos, dando enfoque ao tipo de escoamento estudado neste trabalho.

Classificar e caracterizar os escoamentos são tarefas importantes, pois as propriedades físicas de interesse e que são transportadas pelos meios fluidos estão sujeitas às condições do escoamento em questão. Portanto, classificar o escoamento como laminar ou turbulento afeta de forma relevante o fenômeno de transporte a ser estudado. Porém, se o escoamento está em fase transiente (que tende assintoticamente ao regime permanente), o

fenômeno de transporte também sofrerá alterações temporais, sendo necessário considerá-las na avaliação do processo em estudo (SCHULZ, 2003).

Quando se trata da classificação de um escoamento, deve-se levar em consideração algumas propriedades específicas do escoamento, como por exemplo, o número de Reynolds – número adimensional que envolve variáveis relevantes ao estudo do fenômeno. Em seus estudos, Reynolds considerou tubos cilíndricos e determinou que há uma relação crítica entre a velocidade média (V) do escoamento, o diâmetro (D) interno do tubo que o confina e a viscosidade cinemática (ν) do fluido, que permite quantificar a transição do regime laminar para o turbulento. Essa relação é conhecida como:

$$Re = \frac{VD}{\nu} \quad (02)$$

Fisicamente, o número de Reynolds é uma relação entre forças inerciais e forças viscosas, quando o efeito das forças viscosas é predominante, as diferenças (ou variações) de velocidades entre pontos vizinhos em um fluido são minimizadas e o escoamento se torna laminar. Porém, quando o efeito das forças inerciais predomina, as perturbações não são suprimidas e o escoamento se torna turbulento.

No escoamento laminar, supostamente as camadas de fluido deslizam umas sobre as outras sem haver mistura macroscópica e a velocidade, em regime estacionário, é constante em qualquer ponto. Quando há aumento da velocidade, o escoamento se torna turbulento e há mistura entre as camadas, ocasionada por turbilhões, e a velocidade em um ponto oscila em torno de um valor médio.

Utilizando-se diferentes tubos circulares e fluidos verifica-se que o escoamento laminar existe normalmente quando o número de Reynolds é menor que 2100. Mas pode existir escoamento laminar mesmo quando o Reynolds é maior do que 2100. Isso acontece quando o fluido escoa em tubulações muito lisas. Porém, neste caso, o escoamento é instável e qualquer perturbação pode causar a transição para o escoamento turbulento. Se dois fluidos estiverem escoando em tubulações idênticas e com a mesma velocidade, o fluido com menor viscosidade cinemática será mais suscetível ao desenvolvimento de turbulência.

Para líquidos e gases em geral, assume-se que a velocidade na parede do tubo é zero. Assim, a velocidade aumenta, a partir da parede, de um valor zero até um valor máximo no centro do tubo. Portanto, é possível obter uma curva de u em função de y (distância a partir da

parede), que é denominada perfil de velocidades. Após a região de entrada o perfil de velocidades assume uma forma constante e o escoamento é dito desenvolvido. Esse perfil depende do regime de escoamento que se tem (laminar ou turbulento).

Dentro deste contexto, os processos com membranas são exemplos de escoamentos (perpendicular ou tangencial) que têm sido amplamente estudados, principalmente com relação aos fenômenos hidrodinâmicos (extrínsecos a esses processos), com o objetivo de entender e solucionar problemas relativos à resistência ao transporte (de massa) convectivo e/ou difusivo das espécies permeantes, melhorando o desempenho desses processos.

Os processos com membranas (MF, UF, NF e OI) que utilizam um gradiente de pressão como força motriz podem ser considerados uma extensão da filtração convencional que utilizam meios filtrantes mais fechados, ou seja; com poros cada vez menores (decrecendo da MF para a OI). Membranas com tamanho de poros menores acabam proporcionando maior resistência à transferência de massa, necessitando, portanto, de um aumento na pressão de operação para obtenção de fluxos permeados maiores.

Geralmente, nos PSM que utilizam um gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão (HABERT, 2006), conforme a expressão:

$$J = A.\nabla P \quad (03)$$

sendo A, a constante de proporcionalidade que depende das características da membrana e da solução (concentrado) a ser processada. Essa constante pode sofrer alterações de acordo com as condições operacionais do sistema.

Considerando o transporte de massa na direção z (transversal à membrana), tem-se:

$$J = A.(\Delta P/\Delta z) \quad (04)$$

No caso de membranas porosas, dependendo do formato dos poros (abertos) presentes na matriz porosa da membrana, o fluxo de solvente pode ser calculado através de diferentes equações. Se os poros apresentarem formato cilíndrico, a equação de Hagen-Poiseuille (escoamento tubular) pode ser usada:

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8\eta\tau\Delta z} \text{ ou } J = L_p \cdot \Delta P \quad \text{e } L_p = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau\Delta z} \quad (05)$$

onde, J é o fluxo permeado; ε é a porosidade superficial da membrana; r o raio médio dos poros da membrana; η a viscosidade da solução ou solvente; τ a tortuosidade dos poros e Δz a espessura da membrana. A constante de proporcionalidade, L_p , pode ser definida como a permeabilidade da membrana ao solvente ou à solução.

Por outro lado, se o meio poroso da membrana tiver os poros com formato parecido a esferas que se tocam tangencialmente (característico de materiais sinterizados), o fluxo permeado pode ser calculado utilizando, por exemplo, o modelo de Kozeni-Carman:

$$J = \frac{\varepsilon^2}{k\eta S^2(1 - \varepsilon^2)} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad \text{ou } J = L_p \cdot \Delta P \quad \text{e } L_p = \frac{\varepsilon^2}{k\eta S^2(1 - \varepsilon^2)} \cdot \frac{1}{\Delta z} \quad (06)$$

onde k, é a constante de Kozeni-Carman e S é a área superficial por unidade de volume do meio poroso.

Considerando um solvente puro, admitindo que a membrana é inerte ao solvente e que a mesma não se deforma devido à pressão aplicada, o fluxo permeado apresentará uma dependência linear com a pressão, independente do processo. O coeficiente linear da reta, encontrado nas equações (5) e (6), é a permeabilidade da membrana para o solvente em questão.

Em processos como a microfiltração, por exemplo, em que ocorre a formação de uma camada gel polarizada (devido ao acúmulo de espécies retidas), próxima à superfície da membrana no decorrer do processo, esse efeito pode ser minimizado se as condições hidrodinâmicas do mesmo forem alteradas.

Independentemente do tipo de operação (perpendicular ou tangencial) usada nos PSM, a concentração das espécies retidas, próximo a superfície da membrana, sempre irá aumentar. Devido à diferença de concentração do soluto entre a superfície da membrana e o seio da solução, ocorre um movimento (transporte) difusivo do soluto no sentido de retornar ao seio da solução (da região mais concentrada para a menos concentrada - equilíbrio da concentração).

Quando o sistema é operado em escoamento tangencial, é possível obter um equilíbrio entre a quantidade de soluto que é arrastada pelo fluxo de solvente que permeia a membrana (transporte convectivo), e a quantidade de soluto que volta ao seio da solução por difusão, em outras palavras, há um equilíbrio entre o transporte convectivo e difusivo do soluto. Como resultado, um perfil de concentração é formado próximo à superfície, independente do tempo.

O fenômeno conhecido como polarização por concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo e se estabelece rapidamente em escoamentos do tipo tangencial. Como consequência desse fenômeno, há formação de uma camada de polarização, que também propicia uma resistência adicional à transferência de massa do solvente pela membrana, gerando uma queda no fluxo permeado.

Esse fenômeno é bastante influenciado pelas condições de escoamento da corrente de alimentação, definidas pelo número de Reynolds (Re). Por exemplo, conforme a velocidade tangencial do escoamento aumenta (aumento da tensão cisalhante sobre a membrana), a espessura (δ) da camada de polarização diminui (figura 4), consequentemente há um aumento do fluxo permeado (HABERT et al., 2006). Para obter tal efeito, aumenta-se o número de Reynolds (aumento da velocidade tangencial) do escoamento.

Figura 4. Fenômeno de polarização por concentração nos PSM (HABERT et al., 2006).

O aumento da pressão de operação deve causar um aumento no fluxo permeado, que acontece em pressões mais baixas. Mas a pressões mais elevadas, isso pode causar o aumento da concentração das espécies retidas na superfície da membrana e, consequentemente, a diminuição do fluxo. Portanto, a uma dada pressão, um incremento dessa causa um

crescimento equivalente na resistência ao transporte do solvente, devido à polarização por concentração. Haverá um momento em que por mais alta que seja a pressão aplicada, não ocorrerá o aumento do fluxo permeado, permanecendo este constante. Este valor de fluxo constante em uma dada pressão é chamado de fluxo limite.

Operar o sistema em baixas pressões conduz a um fluxo permeado menor, mas por outro lado, diminui o arraste de soluto (transporte convectivo) até a superfície da membrana. Como os fenômenos relacionados à incrustação (adsorção e formação da camada gel) estão relacionados com a concentração de soluto na superfície da membrana, em tal condição de operação esses efeitos são minimizados, causando menor redução do fluxo permeado.

2.4 MISTURAS EMULSIVAS - Características e Propriedades

Emulsões são dispersões coloidais, constituídas por uma fase dispersante e uma fase dispersa. A maior parte das emulsões tem como um dos componentes a água. Assim, existem normalmente dois tipos de emulsão:

(1) óleo em água, simbolizado por O/A; sendo a fase dispersa o óleo e a dispersante a água.

(2) água em óleo, simbolizado por A/O; sendo a fase dispersa a água e a dispersante o óleo.

Além da observação visual, existem outros meios para distinguir emulsões do tipo O/A e A/O. Pode-se examinar o efeito da adição de um dos componentes ou adicionar um corante solúvel em uma das fases, ou então realizar medidas de condutividade, pois as emulsões O/A apresentam maior condutividade que as do tipo A/O (RABOCKAI, 1979).

Microemulsões são formadas espontaneamente, ao contrário das macroemulsões (tamanho de gotícula: 200 – 500 nm) e miniemulsões (tamanho de gotículas: 100 – 400 nm), as microemulsões são isotrópicas e termodinamicamente estáveis. Além disso, estas são opticamente transparentes porque as gotículas de óleo e água são bastante pequenas (10 – 200 nm) no espalhamento de luz visível (MOREIRA, 1994).

O comportamento de emulsões depende da natureza da fase dispersa e o ambiente de dispersão, do método de formação da emulsão e importantes fatores que afetam subprocessos que ocorrem na preparação de emulsões.

Sob certos aspectos, a estabilidade é uma das propriedades mais importantes das emulsões, que pode ser favorecida pela baixa tensão interfacial, filme interfacial mecanicamente forte, repulsão das duplas camadas elétricas, volume da fase dispersa relativamente pequeno, gotículas pequenas e alta viscosidade.

Por outro lado, a instabilidade de emulsões é manifestada na mudança das propriedades físicas da dispersão, como: a distribuição do tamanho das gotículas, as propriedades reológicas ou outros parâmetros que são uma consequência da coalescência das gotas ou da floculação.

A agitação de dois líquidos puros conduz a uma emulsão que poderá se separar em duas camadas de líquidos rapidamente. Por isso, normalmente é adicionado à emulsão um terceiro componente conhecido como emulsificante, o mesmo confere a emulsão certo grau de estabilidade. Os emulsificantes são substâncias ou misturas que, acumulados na interface, criam uma barreira energética elevada no caminho da coalescência das gotículas, conduzindo a uma redução na tensão interfacial e, portanto, a uma maior estabilidade.

Os emulsificantes podem atuar na formação de emulsões através de três mecanismos:

- a) redução da tensão interfacial – estabilização termodinâmica;
- b) formação de um filme rígido interfacial – barreira física para coalescência;
- c) formação de dupla camada elétrica – barreira contra a aproximação das gotículas.

Em uma mistura água e óleo, a parte lipofílica é atraída pelo óleo e a parte hidrofílica pela água. Assim, em um sistema A/O (água /óleo), o agente emulsificante ficará na interface com seus grupos orientados para as respectivas fases em que é mais solúvel (WUST, 2004).

A probabilidade de junção das gotículas é uma função das forças de interação e da tensão superficial. Assim, um estudo da coalescência e de sua dependência na concentração

de diferentes misturas e das condições de preparo, são fatores significantes (MISHCHUK; SANFELD; STEINCHEN, 2004).

A dupla camada elétrica exerce também papel importante na estabilização de emulsões. Essa camada existente na interface das gotículas dispersas acarreta repulsão entre elas, impedindo a coalescência.

O equilíbrio de uma emulsão pode ser esclarecido pelo balanço de forças de atração e repulsão entre as partículas de uma emulsão.

A energia potencial de interação entre duas partículas, que possuem dupla camada elétrica, resulta em forças de repulsão (da dupla camada elétrica) e de atração (de Van der Waals) que conduzem a uma energia potencial total, conforme indica a figura 5.

Figura 5. Energia de interação entre partículas coloidais em função da distância de separação r (CASTELLAN, 1986).

Na figura 5, a curva (a) representa a energia potencial devida à força de atração de van der Waals e a curva (b) representa a energia potencial relativa à força de repulsão, ambas em função da distância de separação entre duas partículas. Na curva (a), a aproximação das partículas ocorre até certa distância (ponto de inflexão onde a curva decresce), na qual as forças atrativas são predominantes, havendo diminuição da energia potencial. A partir dessa distância, uma maior aproximação irá causar uma instabilidade muito grande e há predominância das forças repulsivas entre as partículas, que conduz ao aumento abrupto da energia potencial. A curva combinada para a repulsão da dupla camada elétrica e a atração de van der Waals é mostrada pela curva (c). Existe um ponto de energia máxima para a curva (c)

onde há uma distância ótima entre as partículas. Este ponto indica equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas e, conseqüentemente, o colóide terá certa estabilidade.

A presença de ar e partículas sólidas são freqüentemente observados em processos industriais ou emulsões naturais e executam uma função importante na proporção e na taxa de agregação. Além disso, propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas da superfície das partículas promovem efeitos antagônicos para diferentes tipos de emulsões. Por exemplo, isto foi mostrado por partículas hidrofílicas e hidrofóbicas de sílica que promoveram a estabilização de emulsões O/A e A/O, respectivamente. Tal resultado é facilmente compreensível, porque no primeiro caso, as partículas se alojam na água e, no segundo caso, no óleo, ou seja; cria-se um impedimento estérico. Essas partículas também afetam as propriedades viscoelásticas das interfaces e, desta forma, aumentam a estabilidade da emulsão.

No trabalho de Nabi, Aimar e Meireles (2000) foram feitas observações de emulsões com uma concentração de óleo entre 85 e 90% em volume e de aparência muito opaca e leitosa, através de um microscópio óptico, afirmando que essas emulsões eram do tipo (A/O). Diluindo essas emulsões com água resultou em uma mistura de fase aquosa com aglomerados de gotículas de óleo que dispersaram muito lentamente. Isso mostrou, portanto, que o processo de desestabilização dessas emulsões A/O, quando ocorre, é lento. Portanto a concentração de óleo numa emulsão desse tipo é um fator relevante no processo de desestabilização.

Segundo Menon e Wasan¹ (1985 apud HONG; FANE; BURFORD, 2003) a lei de Stoke ilustra a importância do diâmetro das gotículas de óleo na separação de fase de uma mistura. De acordo com essa lei, a taxa de separação gravitacional depende da velocidade crescente da gotícula v , que é proporcional ao quadrado do diâmetro da gotícula d :

$$v = d^2 ((\rho_w - \rho_o) g / 18\mu) \quad (07)$$

sendo que g é a aceleração da gravidade, μ a viscosidade da água e $(\rho_w - \rho_o)$ a diferença de densidade entre a fase água e a fase óleo, respectivamente. Portanto, ela é vantajosa para aumentar o tamanho da gotícula de emulsões estáveis em que o uso da separação gravitacional pode ser aplicado. Por exemplo, uma gotícula com tamanho de $1\mu\text{m}$ e densidade

¹ MENON, V.B.; WASAN, D.T. **Demulsification**. Encyclopedia of Emulsification Technology, New York: Marcel Dekker, 1985.

de 877 Kg.m^{-3} tem uma velocidade de aproximadamente $6 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, enquanto uma gotícula de $10 \text{ }\mu\text{m}$ tem uma velocidade de $6 \times 10^{-6} \text{ m/s}$. Em outras palavras, uma gotícula de $1 \text{ }\mu\text{m}$ leva aproximadamente 93 h para percorrer 2 cm, ao contrário da de $10 \text{ }\mu\text{m}$ que leva 0,9 h para percorrer a mesma distância (HONG; FANE; BURFORD, 2003).

2.4.1 Desemulsificação de emulsões

A desemulsificação significa a quebra da emulsão, mas para que isso aconteça é necessário conhecer o tipo de emulsão, para que sejam usados métodos adequados e inversos à preparação de emulsões.

Geralmente, a desemulsificação de emulsões água/óleo consiste de dois processos: coagulação, isto é; junção da fase dispersa da emulsão e redução da área interfacial, mas sem união das gotículas da emulsão para formar uma unidade de volume maior, isto é um processo reversível. O segundo processo é a coalescência, ou seja; as gotículas coaguladas se unem e tornam-se gotículas maiores, esse processo é irreversível e as emulsões são rompidas (separação das fases). A taxa de desemulsificação é afetada tanto pela preparação da emulsão como as condições de desemulsificação (SUN et al., 1998).

A desemulsificação pode ser alcançada por métodos físicos ou químicos. Métodos físicos (calor, campo elétrico) aumentam a frequência de contato das gotículas dispersas, já o método químico (desemulsificador ácido ou básico) interfere nas propriedades interfaciais das camadas adsorvidas nas superfícies das gotículas, aumentando a taxa de coalescência das partículas dispersas (WUST, 2004).

Quando uma emulsão água/óleo é instável, a decantação e processos de coalescência são adequados, mas quando a fase óleo (em efluentes) está emulsificada de forma estável, neste caso, a desestabilização pela adição de reagentes químicos (ácidos, sais ou polieletrólitos) torna-se necessária antes da separação do óleo presente na fase aquosa, através da decantação, centrifugação, flotação, entre outros (NABI; AIMAR; MEIRELES, 2000).

Várias técnicas fazem uso de centrífugas, células eletrolíticas etc. Porém, um processo mais convencional e simples, como a flotação gravitacional, tem a sua aplicabilidade diminuída quando gotículas de óleo caem na faixa abaixo de micron. O problema torna-se

mais marcante quando surfactantes estão presentes na superfície da camada de gotículas de óleo, aumentando as forças repulsivas entre elas.

A filtração tangencial quando usada na separação de fase, tem a vantagem de reduzir ou evitar o uso de reagentes químicos. Estudos na área de ultrafiltração de emulsões têm sido intensificados com respeito à redução da quantidade de óleo em emulsões, sendo a influência das condições de operação o ponto principal da maioria desses estudos.

Lai e Smith (2001) descreveram a filtração tangencial de óleo altamente viscoso (425 MPas a 80°C) através de membranas tubulares cerâmicas (tubo único e multi canais), com temperaturas entre 120 e 130°C, pressões transmembrana de aproximadamente 500 KPa e tamanhos de poro acima de 0,1 μm . Estes autores obtiveram fluxos na faixa de 2,2–3,1 $\text{kg/m}^2\text{h}$. A vida útil para as membranas a uma velocidade tangencial de aproximadamente 7 m/s foi entre 10 e 12 h.

Sabe-se que membranas hidrofóbicas MF podem ser usadas para desemulsificação de emulsões óleo/água, devido à coalescência de gotículas de óleo nos poros da membrana. Sendo o sucesso da desemulsificação dependente do tipo de emulsão e membrana usada. De acordo com a literatura, para que haja uma alta eficiência durante a microfiltração, o fluxo transmembrana deve ser da ordem de 15 a 90 ($\text{L/m}^2 \text{ h bar}$) e o coeficiente de rejeição maior que 99% (YANG et al., 1998).

O estudo de Kocherginsky, Tan e Lu (2003) demonstrou que membranas poliméricas hidrofílicas podem ser usadas para desemulsificação de emulsões surfactante-água/óleo estabilizadas. O processo de separação não é baseado em efeito peneira, mas em interações com a superfície da membrana. Tamanho dos poros da membrana e pressão transmembrana foram detectados por afetarem a eficiência da desemulsificação, já outros fatores tais como, espessura da membrana e quantidade inicial de água, tiveram pouco ou quase nenhum efeito no processo de separação.

Lipp et al. (1988) fizeram um estudo experimental da ultrafiltração de emulsões óleo/água levando em consideração a distribuição do tamanho de gotículas, que pode afetar tanto o fluxo de permeado como a rejeição de óleo. Medidas de distribuição de tamanho de gotículas forneceram evidência de coalescência (união das gotas) na camada gel, devido a ocorrência de uma distribuição de tamanho de gotas mais ampla e tamanho médio de gotas substancialmente maior na camada gel polarizada. Para todas as membranas testadas foi

constatada uma rejeição de óleo maior que 99,9%, equivalente a uma concentração de óleo menor do que 10 mg/Kg no permeado.

Membranas porosas de vidro (hidrofílicas) foram usadas para desemulsificar emulsões água/óleo no trabalho de Sun et al. (1998). Estes autores avaliaram os efeitos causados devido o tamanho dos poros da membrana, pressão transmembrana e razão volumétrica entre a fase óleo e a fase aquosa da emulsão no processo de desemulsificação. Observaram que, tanto o tamanho dos poros da membrana como a pressão transmembrana podem afetar significativamente a eficiência do processo de separação e, quanto menor o tamanho dos poros, melhor a desemulsificação. Entretanto, uma maior pressão transmembrana tem de ser exercida para que a fase aquosa atravesse os poros da membrana. A eficiência na desemulsificação foi maior do que 96,2%. Além disso, a fase óleo recuperada pela separação pode ser reutilizada mais de uma vez na extração de cádmio oriundo de águas residuárias, alcançando a eficiência dessa extração até 96,5%.

2.5 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

O estudo dos fenômenos interfaciais está atualmente em crescente expansão. Assim, a compreensão desses fenômenos é de grande relevância não só teórica, mas também prática, em amplas áreas como a física, a química e a biologia. As aplicações da físico-química de superfícies abrangem, entre outros processos, à adsorção, catálise heterogênea, detergência, formação e estabilidade de emulsões, flotação, lubrificação, adesão e problemas gerais da química coloidal.

O comportamento de materiais interagindo-se em diferentes estados é regido por leis, que por sua vez, derivam das propriedades e características dos materiais. Nesta seção, será abordado a importância dessas propriedades e os parâmetros que as definem.

2.5.1 *Ligações químicas*

As ligações químicas entre as interfaces dos sólidos são diretamente influenciadas pelas ligações presentes dentro de cada fase e pela estrutura eletrônica dos átomos que

participam dessas interações. Nesta seção serão apresentados alguns aspectos relevantes sobre a estrutura cristalina dos sólidos e do tipo de ligação química que os mantêm unidos para interpretação dos fenômenos de superfície que serão mencionados mais adiante.

A estrutura cristalina e a reatividade dos sólidos dependem da geometria do arranjo dos átomos constituintes, que por sua vez depende do tamanho dos mesmos e da natureza de ligação que os mantêm unidos. Existem três tipos principais de ligação interatômica:

Covalente - ligação entre átomos onde os elétrons são compartilhados entre os núcleos positivos (ligação forte e orientada);

Iônica - ligação entre átomos os quais um aceita elétron e outro doa elétron. Atração mútua entre íons positivos e negativos (ligação forte e não-orientada);

Metálica - ligação em que os elétrons de valência de um átomo são removidos com facilidade e os demais ficam firmemente ligados ao núcleo (ligação forte, não-orientada).

Existe também uma ligação fraca (de longa distância) que mantém as moléculas unidas, mesmo quando as suas ligações primárias entre os átomos (mencionadas acima) estão completamente saturadas, denominada ligação residual ou forças de van der Waals. Esta está presente na coesão das moléculas existentes nos líquidos ou em cristais (MONTE; PERES, 2004).

Entre todas as forças que desempenham algum papel no estado molecular, as de Van der Waals são, sem dúvida, as mais fracas, diferentemente da ligação covalente, que envolve altas energias (da ordem de 100 kcal/mol), a ligação de Van der Waals pode agir a distâncias onde existe pequeno ou nenhum recobrimento ou troca de elétrons e, em geral, é associada a energias menores (da ordem de 1 a 10 kcal/mol).

A ligação química em muitas substâncias cristalinas representa uma combinação de dois ou mais tipos de ligações, ou um tipo de ligação predominante em certos planos do cristal. Há também, a ligação de hidrogênio orientada, em determinados cristais.

Gaudin et al. (1957) classificaram os sólidos cristalinos de acordo com o tipo de ligação dominante, para encontrar uma relação entre a hidrofobicidade e o tipo de ligação. Quando as ligações residuais em um sólido são dominantes, a quebra desta partícula gera uma superfície não-iônica, praticamente indiferente ao contato com água. Isto é, os átomos nos

planos com ligações residuais dominantes (ex: cristais moleculares de parafina) não reagem com a água e são completamente apolares.

De acordo com Liu e Somasundaram² (1994 apud MONTE; PERES, 2004) a estrutura cúbica da pirita é semelhante à do NaCl (considerando a substituição do íon Cl⁻ pelo grupo S-S), sendo neste caso, as ligações químicas são predominantemente covalentes. A essas ligações é atribuído um caráter hidrofóbico da superfície da pirita em comparação com os minerais unidos por ligações não covalentes, tais como a halita (NaCl) e silvita (KCl).

As substâncias salinas interagem fortemente com a água, mediante as forças polares e forças de dispersão, conferindo a elas um caráter hidrofílico. Segundo Gaudin et al. (1957) somente os compostos iônicos são definitivamente hidrofílicos. Portanto, existe um grupo de compostos (metais e sulfetos) onde não se determina diretamente uma relação entre o tipo de ligação e o caráter hidrofílico/hidrofóbico. O mesmo pode acontecer para a estrutura cristalina. Por exemplo, NaCl é hidrofílico e AgCl é hidrofóbico, embora ambos apresentem a mesma estrutura cristalina (cúbica de corpo centrado).

Com base no mencionado acima, entende-se que a polaridade e a capacidade de ionização, não a estrutura cristalina, são os parâmetros principais para prever a hidrofobicidade de sólidos. Dessa forma, reatividades diferentes são previstas para óxidos, sulfetos e metais.

2.5.2 Fenômenos de superfície

A semelhança entre os fenômenos de molhamento, espalhamento e capilaridade está relacionada com a tensão de superfície dos materiais. Esta tensão pode ser explicada da seguinte forma: as moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas a forças de atração (forças de van der Waals) iguais em todas as direções, enquanto as moléculas na superfície do líquido estão submetidas apenas a forças de atração dirigidas para o interior do líquido e que não estão em equilíbrio. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. Isso resulta em uma tensão na superfície do material.

² LIU, D.; SOMASUNDARAM, P. Role of Collector and Frother, and of Hydrophobicity / Oleophilicity of Pyrite on the Separation of Pyrite from Coal by Flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 41, p. 227-238, 1994.

Para a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis, são feitas as mesmas considerações. Novamente existirão forças intermoleculares não equilibradas, mas em menor intensidade. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão.

Esta tensão superficial (ou energia livre de superfície) pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico e reversível (SHAW, 1975). É determinada em unidades de tensão por unidade de comprimento (mN/m, por exemplo).

A energia superficial de um sólido se define como a energia (trabalho) média (o) que é necessária (o) fornecer para criar uma superfície de área ΔA , conforme mostra a equação (8).

$$W = \gamma_s \Delta A \quad (08)$$

Sendo γ_s a tensão de contato do sólido com o ar. É determinado em unidades de energia por unidade de área (m J/ m², por exemplo).

Nas superfícies de uma substância sólida existem muitas variações microscópicas (rugosidade do material). O trabalho para “construir” certa superfície pode ser diferente para construir uma outra superfície aparentemente igual (macroscopicamente), mas, eventualmente muito diferente (microscopicamente). Apesar destas dificuldades de ordem prática para determinar γ_s , o conceito teórico de tensão de contato sólido-ar (tensão superficial de um sólido) continua a ser muito útil.

Quando dois líquidos imiscíveis (1 e 2) estão em contato, a variação de energia livre despendida para unir as duas interfaces por unidade de área é conhecida como energia interfacial ou tensão interfacial (γ_{12}). Esse processo de expansão energética pode ser melhor entendido por dividi-lo em dois passos hipotéticos: primeiro, uma unidade de área dos meios 1 e 2 são criadas, e depois colocadas em contato. A variação de energia livre total, γ_{12} , é, portanto,

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \quad (09)$$

referida como Equação de Dupré (ISRAELACHVILI, 1985).

Para interfaces sólido – líquido, γ_{12} é normalmente indicado por γ_{SL} , γ_1 e γ_2 são indicados por γ_L e γ_S ; respectivamente.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do ângulo de contato θ . Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme ilustra a figura 6.

Figura 6. Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

Onde γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

Considerando que a gota da figura 6 esteja em equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (10)$$

conhecida como Equação de Young (ISRAELACHVILI, 1985).

Quando um corpo sólido é mergulhado num líquido, o mesmo pode sair coberto com uma película desse líquido - diz-se que é molhável pelo líquido, ou então sair seco - neste caso, não é molhável pelo líquido. Uma medida da facilidade ou dificuldade com que um líquido adere a uma superfície sólida é chamada trabalho ou energia de adesão. Trata-se da energia (trabalho) necessária (o) para separar uma unidade de área (1 cm^2 , por exemplo) da interface líquido-sólido criando-se duas interfaces: sólido-ar e líquido-ar (MA et al., 2000). O trabalho de adesão entre o sólido e líquido, pode ser expresso pela Equação de Dupré da seguinte forma:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (11)$$

combinando-se (10) e (11) obtém-se a Equação de Young-Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (12)$$

Esta última equação é mais útil que a Equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} (RABOCKAI, 1979).

Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então:

$$W_{SL} = 2\gamma_{LV} \quad (13)$$

Isso significa que, o trabalho de adesão entre o sólido e líquido é igual ao dobro da tensão superficial, ou seja; $2\gamma_{LV}$, é denominado trabalho de coesão do líquido (trabalho realizado para separar unidade de áreas de dois meios idênticos a partir do contato). Portanto, se observa ângulo de contato igual a zero quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido – sólido igualam ou superam as forças de atração líquido – líquido (RABOCKAI, 1979). Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$, ou seja; não haveria molhamento do sólido pelo líquido. Mas essa situação seria impossível, porque requereria que $W_{SL} = 0$ e $\gamma_{LV} = \infty$ (SHAW, 1975).

Fowkes³ (1964 apud MA et al., 2000) propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^d) e não – dispersivas ou, polares, γ^p :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (14)$$

O mesmo autor ainda afirma que apenas interações dispersivas são importantes através da interface e contribuem para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Com isto, a Equação de Young-Dupré pode ser escrita:

³ FOWKES, F.M. **Ind. Eng. Chem.** [S.I.], v. 56, p. 40, 1964.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Em outras palavras, a equação acima serve para estimar o valor de γ_s^d e não para a energia total γ_s , a partir de uma única medida do ângulo de contato, em que apenas forças dispersivas atuam no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

A Equação de Fowkes pode ainda ser estendida para uma forma mais geral:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

quando combinada com a equação (16) fornece:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Onde os sobrescritos d se referem às componentes de dispersão (não-polar) e p às componentes polares (não-dispersivas), que inclui todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como: dipolo - dipolo, dipolo induzido – dipolo, pontes de hidrogênio etc.

A equação (18) é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos e a medida do ângulo de contato, pode-se facilmente determinar γ_s^d e γ_s^p resolvendo a equação (18).

A medição de ângulos de contato torna-se complicada devido a alguns fatores.

Uma contaminação da superfície líquida tende a diminuir o ângulo de contato. Isso se deduz a partir da equação de Young, já que o valor de γ_L diminui, permanecendo constante W_{SL} ; θ deve então diminuir.

Superfícies sólidas diferem de superfícies líquidas por apresentarem maior grau de heterogeneidade, mesmo sendo cuidadosamente polida segundo os mais rigorosos padrões ópticos; por exemplo, uma superfície sólida pode se mostrar ondulada e cheia de depressões em comparação com uma superfície líquida em repouso. É muito difícil conseguir uma superfície isenta de impurezas, e estas, exercem um efeito acentuado sobre as propriedades de

superfície. Portanto, qualquer propriedade de uma superfície sólida determinada experimentalmente, terá variações, resultado das diferenças inevitáveis entre as amostras.

Freqüentemente, os ângulos de contato não têm uma natureza perfeitamente definida, mas diferem conforme o líquido esteja avançando sobre uma superfície seca ou, retrocedendo de uma superfície úmida. Esse efeito é conhecido como histerese e é mais pronunciado em superfícies impuras; chegando a apresentar uma diferença entre ângulos de contato de líquidos (que retrocedem ou avançam) de até 50° (SHAW, 1975).

Até aqui se descreveu o comportamento dos líquidos em contato com um sólido. Mas existe ainda outro fenômeno relativo à presença de líquidos ou gases sobre sólidos, a adsorção. Este fenômeno tem relação com a adesão (atração molecular entre corpos) de uma substância gasosa ou líquida (ou ainda, uma substância dissolvida num líquido) à superfície de um sólido.

A adsorção gasosa entende-se por uma diminuição da pressão do gás e tem importantes aplicações tecnológicas. No caso da adsorção de uma substância dissolvida, tal adsorção é seletiva, pois só algumas moléculas presentes na solução irão aderir ao sólido. Assim, as forças intermoleculares explicam os fenômenos de adsorção. A capacidade de ligação remanescente das moléculas, átomos ou íons da superfície de um sólido faz com que essas exerçam forças atrativas sobre moléculas diferentes que estejam na vizinhança imediata (moléculas presentes em um líquido ou gás).

Dependendo da natureza das ligações, a adsorção pode ser física ou química. Se existirem forças de ligação de van der Waals, diz-se que a adsorção é física, pois a energia de adsorção é relativamente pequena. Por outro lado, se existirem forças de ligação maiores, a adsorção será química, pois o adsorvente reage com o sólido formando ligações químicas. Neste tipo de adsorção, forma-se apenas uma camada de substância adsorvida na superfície do sólido adsorvente. Já na adsorção física, pode haver várias camadas de moléculas adsorvidas. Mas os dois tipos de adsorção podem ocorrer para um mesmo par adsorvente/adsorvido, podendo ser física a baixas temperaturas e tornar-se química a altas temperaturas.

A intensidade da adsorção tem a ver com a superfície do sólido, sendo maior em sólidos porosos ou pulverizados. Mas a superfície real de tais sólidos é impossível de determinar. Portanto, fala-se em quantidades adsorvidas por unidade de massa do adsorvente

e não por unidade de área. O carvão vegetal, a sílica, o alumínio, as cerâmicas em geral etc. são bons adsorventes.

Levando em consideração as membranas, como materiais adsorventes, segundo Cheryan (1998), para a hidrofilicidade de um fluxo de alimentação aquoso, a membrana ideal seria hidrofílica (afinidade por água); se o material é hidrofóbico, adsorverá componentes que são hidrofóbicos ou anfóteros, e isso poderá causar o *fouling*. Por exemplo, muitas proteínas têm regiões hidrofóbicas dentro de sua estrutura que podem interagir altamente com materiais hidrofóbicos.

Uma medida da hidrofilicidade relativa de uma membrana é o ângulo de contato, que é a medida de quanto o líquido consegue molhar a superfície em contato. Se uma gota de água é colocada em um material completamente hidrofílico, a água se espalha na superfície resultando em um ângulo de contato zero ou baixo. Um material hidrofóbico, por outro lado, repele a água causando um alto valor no ângulo de contato. Materiais hidrofóbicos tendem a atrair óleo em um escoamento de resíduos de água oleosa, mas “hidrofilizando” a membrana, o *fouling* poderia ser minimizado.

Em geral, o ângulo de contato de uma gotícula de óleo na superfície cerâmica de uma membrana em presença de água é maior do que 90° isto é; a superfície da membrana é hidrofílica. Portanto, a pressão capilar é negativa (contrária à pressão hidráulica) e impede a entrada da gotícula de óleo pelo poro da membrana, conforme mostra a figura 7. A pressão hidráulica é comparável à pressão do retentado na operação de filtração (TING; WU, 1999).

Figura 7. Princípio da rejeição da gotícula de óleo por pressão capilar na superfície da membrana. Adaptada de Ting e Wu, 1999.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Membranas cerâmicas microporosas tubulares foram projetadas e manufaturadas para separação de emulsões estáveis óleo/água através de microfiltração tangencial. O óleo de soja foi selecionado para a preparação das emulsões.

O projeto e a manufatura das membranas consistiram em duas fases:

- Primeira fase: consistiu na fabricação das membranas cerâmicas porosas tendo como componentes estruturais alumina e zircônia. Nessa fase foram obtidos dois tipos de membranas (quanto à composição): uma membrana porosa de alumina e uma membrana porosa de zircônia. As membranas de alumina passaram por um controle rigoroso no tamanho de poros até alcançarem tamanho de poros desejado, dentro da faixa de microfiltração (0,1 – 10 μm). Dois tamanhos de poros foram testados para as membranas porosas de alumina: 0,8 μm e 1,4 μm . A comparação entre essas membranas (quanto ao desempenho) influenciou na seleção de propriedades morfológicas (porosidade, tamanho de poros) para a manufatura das membranas porosas de zircônia.

- Segunda fase: de acordo com o desempenho apresentado pelas membranas da primeira etapa, membranas de zircônia densas (integral e composta) foram manufaturadas. Estas membranas são constituídas de duas partes distintas: o suporte (de alumina ou zircônia), com poros de aproximadamente 1,8 μm , e o filme de zircônia (camada ativa), com poros de tamanho médio de 0,01 a 0,1 μm .

O diagrama abaixo (Figura 8) mostra o esquema seguido para a manufatura das membranas cerâmicas visando os objetivos descritos.

Figura 8. Esquematização do projeto para obtenção das membranas cerâmicas.

A manufatura dessas membranas foi planejada para avaliar qual delas teria melhor desempenho no processo de microfiltração e maior eficácia na rejeição de óleo. Baseado em estudos anteriores (DEL COLLE, 2006), procurou-se desenvolver e aperfeiçoar essas membranas para a separação de misturas emulsivas.

A metodologia realizada durante o trabalho pode ser representada pela figura 9.

Figura 9. Sequência metodológica.

3.1 MATERIAIS

Para manufatura das membranas e pastilhas foi utilizada alumina calcinada A 1000 SG, (ALMATIS, Inc.) com diâmetro médio equivalente de partícula de 0,4 μm e área superficial de 8,4 m^2/g . A alumina foi selecionada para manufatura das membranas tubulares devido ao seu comportamento tido como universal, de propriedades mecânicas e biológicas conhecidas e de manufatura estável e passível de ser reproduzida por outros materiais. Optou-se pelo seu uso sem incorporação de fase vítrea na efetivação dos mecanismos de sinterização para assegurar a inércia química da membrana. A composição da alumina comercial está descrita na tabela 1.

Tabela 1 - Porcentagem dos componentes presentes na alumina comercial.

% Al_2O_3	% SiO_2	% Fe_2O_3	% Na_2O	% CaO	% B_2O_3	% MgO
99,8	0,03	0,02	0,07	0,02	0,001	0,04

Zircônia tetragonal TOSOH-3Y (Tosoh Corporation), com diâmetro médio equivalente de partícula de 0,3 μm e área superficial de 7,7 m^2/g , foi também utilizada para a manufatura das membranas porosas e densas, com o objetivo de avaliar a influência de suas propriedades de superfície em relação ao desempenho do processo na separação óleo-água.

Como agente formador de poros foi utilizada sacarose para análise (Synty). Os traços de impureza presente na sacarose são informados na tabela 2 abaixo. A sacarose foi escolhida como agente porogênico devido às diversas vantagens que apresenta, tais como: possibilidade de sua remoção parcial por lixiviação com água, possibilidade de remoção total através de pré-sinterização (degradação térmica), seguro para aplicação (atóxico), custo relativamente baixo a uma elevada pureza, formato dos cristais é pouco modificado após a prensagem.

Tabela 2 – Porcentagem de impurezas na sacarose.

Açúcar invertido (%)	Cloretos (%)	Ferro (%)	Insolúveis (%)	Metais pesados (%)	Resíduo de ignição (%)	Sulfatos e sulfitos (%)
0,05	0,005	0,0005	0,005	0,0005	0,01	0,005

Para a adesão superficial e liga na barbotina, foi usado o Poli-Vinil-Butirol (PVB / Butvar B 98). Este ligante orgânico é totalmente solúvel em álcool isopropílico e praticamente insolúvel em água.

Foi utilizado como solvente do ligante e meio líquido da barbotina, o álcool isopropílico PA (Quemis), com 0,2% de água. A escolha deste solvente foi determinada pela baixa solubilidade que a sacarose apresenta em álcool isopropílico. Tal característica permite a preparação da barbotina mantendo a integridade dos cristais de sacarose, durante o processamento e, conseqüentemente, o tamanho de poros desejado.

O custo de aquisição dos materiais utilizados neste trabalho para a fabricação das membranas é apresentado na Tabela 3. Para a fabricação comercial estes custos devem ser revistos, pois a aquisição poderá ser feita em lotes maiores, diminuindo os custos.

Tabela 3 - Custo dos materiais utilizados para manufatura das membranas.

Material	Data	Preço	Preço	Local
		R\$	US\$ /Kg	
Alumina Calcificada A1000-SG	29/11/2005	4,84/Kg	_____	Brasil
Zircônia TOSOH 3Y	2007	_____	90	Brasil/Porto de Santos
Polivinil-butirol (PVB) (Butvar B98)	29/11/2005	_____	18,44	Brasil/Porto de Santos*
Álcool Isopropílico (PA) - ACS (Quemis)	09/2007	11,50/L	_____	Brasil
Sacarose (PA) Marca Synth	09/2007	8,45/Kg	_____	Brasil

* incidir taxas de importação (na compra mínima ~ 100%)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Manufatura das membranas cerâmicas

A manufatura das membranas cerâmicas foi realizada no laboratório de Tribologia e Compósitos da USP de São Carlos (LTC – USP) onde foram cedidos todos os materiais e equipamentos necessários para a obtenção das membranas. O fluxograma da metodologia empregada no processo de manufatura das membranas cerâmicas é ilustrado na figura 10.

Figura 10. Sequência experimental realizada para manufatura das membranas.

As membranas cerâmicas manufaturadas são representadas conforme mostra a figura

Figura 11. Desenho das membranas cerâmicas tubulares com suas respectivas dimensões. Membrana porosa (a), membrana com filme fino (b) e forma tubular (c).

O processamento cerâmico foi empregado para obtenção de dois tipos de membranas – porosas e densas. As membranas porosas tiveram o tamanho das partículas do agente porogênico (sacarose) variado. Membranas densas (integral e composta) foram também fabricadas tendo o filme (com espessura média de 30 μm), como membrana seletiva, e o suporte.

Antes do preparo da barbotina foi preciso classificar o tamanho das partículas de sacarose através de peneiras. Essa etapa é extremamente relevante para obtenção das membranas, pois restringe o tamanho de poros que a estrutura da membrana obterá, implicando diretamente na sua aplicação. Em seguida os componentes da barbotina foram misturados e a moagem da sacarose foi realizada simultaneamente, em um moinho de jarros, por um tempo determinado, estipulado de acordo com o tamanho de poros desejado. A barbotina foi seca e o pó (das formulações A e Z) obtido foi então prensado para dar origem às membranas porosas tubulares (à verde), conforme mostra a figura 12. Detalhes a respeito do processo são apresentados no apêndice A.

Figura 12. Materiais e procedimento para obtenção das membranas porosas tubulares. Adaptado de Fortulan et al., 2006.

As membranas densas foram preparadas através de deposição da suspensão (barbotina) sobre o núcleo (parte do molde) semelhante à técnica de dip coating (PAIVA et al., 2006).

Para fabricar as membranas densas (película de zircônia aderida ao suporte de alumina ou de zircônia), primeiro o núcleo foi untado para que as membranas fossem desmoldadas mais facilmente após a prensagem. Depois o núcleo foi imerso em uma proveta contendo a barbotina da formulação Z (Tabela 5) e depois de emergido foi seco com auxílio de um soprador de ar quente (para evaporação do solvente). Esse procedimento foi realizado por duas vezes para a formação do filme fino (filme). Posteriormente, o núcleo (com o filme já aderido em sua superfície) foi introduzido no molde e este foi preenchido com o pó da formulação A (Tabela 5) e então, prensado isostaticamente a 100 MPa. A figura 13 ilustra o procedimento descrito acima.

Figura 13. Procedimento para manufatura das membranas densas tubulares. Adaptado de Fortulan et al. (2006).

O mesmo procedimento se aplica para a obtenção das pastilhas com estrutura semelhante às membranas densas, sendo que neste caso, o filme foi depositado somente em uma das faces das pastilhas.

Na etapa seguinte foi realizado um tratamento térmico nos tubos e pastilhas, para remoção parcial da sacarose e, em seguida, foram sinterizados para adquirirem resistência mecânica.

A prensagem isostática foi escolhida como método de conformação das membranas devido à flexibilidade oferecida para o projeto das membranas (complexidade do formato das peças), economia de material em relação à outros métodos, possibilidade de produzir peças com estrutura homogênea e de obter multicamadas uniformes com transição entre camadas bem definida.

3.2.1.1 Preparação da barbotina e do pó

A mistura, desaglomeração e homogeneização das matérias-primas utilizadas para o preparo da barbotina foram realizadas em moinho de jarros, com jarro de polietileno de alto peso molecular (HDPE), tendo volume total de 1200 mL e capacidade volumétrica útil de 400 mL, contendo como elementos de moagem 900,0 g de cilindros regulares de alumina ($\varnothing = 12,0$ mm, $h = 12,0$ mm).

Inicialmente, foi preciso macerar as partículas de sacarose, responsáveis pela porosidade induzida, com almofariz e pistilo e, posteriormente, foram classificadas em sistema de peneiras Tyler. A seleção do diâmetro médio de poros e quantidade de sacarose a ser utilizada implica, respectivamente, no controle do tamanho de poros (distribuição) e na porosidade do material a ser manufaturado. Esse critério de seleção foi realizado planejando-se obter membranas porosas de alumina com tamanho de poros de 0,8 – 3 μm e porosidade acima de 50%. Para tanto, foram selecionadas peneiras com tamanhos de abertura diferentes e tempos de moagem diferentes (descritos na tabela 4).

Para as membranas densas (integral e composta), a faixa de entrada das peneiras utilizadas para a classificação da sacarose, com relação à manufatura do suporte (alumina ou zircônia) e da camada ativa (zircônia) dessas membranas foi de: 177-600 μm e 177-300 μm ,

respectivamente, e o tempo de moagem da sacarose foi de: 20 minutos, para o suporte e, 2 horas para camada ativa.

Após macerar e classificar a sacarose misturou-se no jarro de polietileno o agente estrutural (alumina ou zircônia), o PVB, a sacarose (devidamente classificada) e o álcool isopropílico; resultando em uma suspensão a 30,0 vol.% de sólidos (alumina e sacarose) e 70 vol.% de líquido (composto por 67 vol.% de álcool isopropílico e 3 vol.% de PVB*). A mistura e desaglomeração dos componentes da barbotina foram realizadas simultaneamente à moagem das partículas de sacarose por 16 e 4 horas.

Para os demais tempos de moagem (2 horas ou 20 minutos), foi preciso primeiro introduzir o PVB e o álcool isopropílico no jarro, deixando a mistura girar no moinho por 2 horas, até que o PVB estivesse completamente dissolvido. Depois, a alumina ou zircônia foi adicionada junto ao PVB dissolvido e homogeneizada por 2 horas antes da adição da sacarose. Esse procedimento foi realizado para que o agente estrutural (alumina ou zirconia) pudesse ser bem misturado ao ligante e não houvesse a formação de grumos.

A tabela 4 descreve como foi feito o procedimento de moagem para cada suspensão (barbotina) preparada. A rotação do jarro foi de 104 rpm em cada processamento da barbotina.

Tabela 4 - Procedimento realizado para o processamento das barbotinas.

Sacarose (vol.%)	Faixa de entrada das peneiras (μm)	Tempo de moagem	Adição da sacarose
50	177 – 300	16 h ou 4 h ou 2 h	Junto com demais componentes
50	177 – 600	2 h ou 20 min	Depois da dissolução do PVB e mistura com agente estrutural (alumina ou zircônia)
	300 – 600	20 min	
	0,037 – 75		
50	75 – 300	sem moagem	Depois da dissolução do PVB e mistura com a alumina
	150 – 180		
	45 – 75		

*O PVB foi considerado como líquido por dissolver-se completamente no álcool isopropílico.

A quantidade em massa utilizada para cada componente da barbotina é apresentada na tabela 5.

Tabela 5 - Composição e dados das barbotinas preparadas.

Composição		Barbotinas	
		Formulação A (alumina)	Formulação Z (zircônia)
<i>Componente estrutural (A ou B)</i>	vol%	15	15
	massa (g)	239,4	378
	ρ (g/cm ³)	3,99	6,3
<i>PVB</i>	vol%	3	1,5
	massa (g)	9,24	4,62
	ρ (g/cm ³)	1,1	1,1
<i>Álcool isopropílico</i>	vol%	67	68,5
	massa (g)	146,3	150,0
	ρ (g/cm ³)	0,78	0,78
<i>Sacarose</i>	vol%	15	15
	massa (g)	79,8	79,8
	ρ (g/cm ³)	1,33	1,33
Tempo de mistura e moagem (h)	_____	16 h; 4 h; 2 h; 20 min. ou sem moagem	2h ou 20 min.
Faixa de entrada das peneiras	_____	Todas as citadas na tabela 3	177 - 300 μm 177 - 600 μm

Após a mistura dos componentes formadores da barbotina com a sacarose, o solvente foi evaporado com o auxílio de um soprador de ar quente e manualmente o pó foi granulado até passar em malha de abertura de 250,0 μm . A secagem (para eliminar o álcool isopropílico remanescente) do pó cerâmico obtido foi realizada em estufa a 80°C durante 2 horas.

Tanto a faixa de abertura das peneiras (para a classificação da sacarose) quanto o tempo de moagem da sacarose correspondem a uma formulação das barbotinas preparadas que, conseqüentemente, conduziram a um tipo de membrana, ou, a uma determinada estrutura porosa (porosidade, densidade e tamanho médio de poros específicos). Mas somente algumas membranas manufaturadas foram testadas para avaliação de desempenho.

3.2.1.2 Conformação dos tubos e pastilhas

O pó cerâmico, obtido das formulações A e Z, foi depositado na matriz cilíndrica de aço-liga VC 130 temperado para conformação das pastilhas e, então, prensado uniaxialmente a 102,4 MPa. O molde é apresentado na figura 14 abaixo.

Figura 14. Fotografias do molde utilizado para prensagem das pastilhas.

Para conformação das membranas cerâmicas (porosas e densas), o pó cerâmico foi depositado no molde isostático com o núcleo. Depois o molde foi introduzido no vaso da prensa isostática (figura 15) e o pó cerâmico prensado a 102,0 MPa. Após a prensagem, os tubos e pastilhas obtidos sofreram um tratamento térmico para remoção parcial da sacarose.

As dimensões finais obtidas para as pastilhas foram de: 3,8 – 5,1 mm de espessura e $\varnothing \approx 31,5$ mm.

Figura 15. Prensa isostática à frio via úmido (FORTULAN, 1997).

3.2.1.3 Secagem e sinterização

As membranas e as pastilhas, obtidas após prensagem, foram colocadas em um recipiente refratário e cobertas com amido de mandioca (para absorção parcial da sacarose fundida para manutenção da permeabilidade durante a extração da sacarose). Em seguida foram aquecidas de 100° C a 150°C, em uma estufa (de temperatura programável), com aumento gradativo da temperatura a cada 24 h, para fusão e queima parcial da sacarose. Esta etapa minimiza o risco de fratura dos tubos durante a sinterização devido à expansão térmica da sacarose. Posteriormente, as membranas tubulares sofreram sinterização em forno elétrico, em atmosfera de ar, da temperatura ambiente até 150°C com taxa de aquecimento de 1°C/min, depois até 600°C a 1,4°C/min, em seguida até 1200°C a 5°C/min e, finalmente até 1500°C (ou 1400°C) a 6°C/min, com patamar de 60 minutos seguido de resfriamento do forno (até temperatura ambiente). O resfriamento ocorreu dentro do forno (depois de desligado) para evitar o surgimento de trincas. A programação do forno para a sinterização das membranas e pastilhas é apresentada na figura 16.

Figura 16. Curva de queima das membranas e pastilhas.

3.2.2 Caracterização estrutural das membranas

3.2.2.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Todas as membranas manufaturadas foram caracterizadas quanto à distribuição do tamanho médio de poros presente na estrutura cerâmica. Essa análise foi realizada com o objetivo de verificar a influência tanto do tamanho da abertura das peneiras usadas para a classificação da sacarose como também do tempo de moagem da mesma, já que o tamanho dos poros a serem obtidos na estrutura cerâmica tem grande relevância no processo de separação. Para a análise porosimétrica foi utilizado um porosímetro de mercúrio modelo PORESIZER 9320 (Micrometrics Instruments Corporation).

3.2.2.2 Determinação da porosidade e densidade aparente

Os valores de densidade e porosidade aparente das membranas (porosas e densas) foram obtidos pelo método de imersão, baseado no princípio de Arquimedes, utilizando água como fluido, conforme a norma ASTM C373-88 (1999). O experimento foi realizado em uma balança analítica Mettler Toledo – XP Excellence Plus e o aparato utilizado foi disponibilizado pelo LTC – USP.

Os ensaios foram realizados utilizando quatro amostras para cada membrana. Após a obtenção dos pesos seco, imerso e úmido foi possível calcular a porosidade e densidade aparente, porosidade total e volume de poros fechados das membranas, utilizando as equações abaixo:

$$P_{ap} = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] \times 100 \quad (19)$$

$$D_{ap} = [P_s / (P_u - P_i)] \times \rho_{\text{água}} \quad (20)$$

$$P_{total} = P_{ap} + [(1 - (D_{ap} / 3,99)) \times (1 - P_{ap})] \times 100 \quad (21)$$

$$P_f = (P_{total} - P_{ap}) \times 100 \quad (22)$$

em que P_{ap} e D_{ap} é a porosidade e densidade aparente da amostra (porosa), respectivamente; P_{total} é a porosidade total, P_u é o peso úmido, P_s é o peso seco, P_i é o peso imerso, P_f é o volume de poros fechados e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água.

A temperatura da água também foi medida para cálculo da densidade aparente.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A observação da microestrutura permite verificar a existência e a concentração de vazios, a observação dos grãos (forma, distribuição, tamanho, homogeneidade), contornos de grãos e morfologia em geral. Com estas observações é possível analisar qualitativamente o desempenho do produto.

Todas as amostras preparadas para a caracterização microestrutural foram infiltradas com resina epóxi (à vácuo), para a estabilidade mecânica das amostras durante o polimento, e

depois, cada peça foi desgastada com lixas de carbeto de silício (mesh #240, #320, #400, #600, respectivamente) em meio aquoso por 2 minutos. Em seguida, as superfícies foram polidas com pastas diamantadas (9 μ m, 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m, respectivamente) e vibradas (em ultrassom) por 5 minutos, em álcool etílico, a cada troca de lixa, para a remoção dos grãos de diamante e de carbeto de silício encravados nos poros e nos defeitos localizados nos contornos de grãos (FORTULAN, 1999).

Após o polimento, as amostras foram recobertas com 20 nm de ouro em um metalizador BALSERS modelo SDC 050. As peças foram analisadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (equipamento LEO com detector OXFORD), operando com feixe de elétrons de 20kV.

3.2.2.4 *Análise de dilatometria*

A dilatometria térmica mede o comprimento de uma amostra enquanto esta é aquecida e resfriada utilizando um ciclo térmico comparado a um padrão. Quando peças cerâmicas são aquecidas diretamente após a conformação, a dilatometria mostra o comportamento de expansão e contração devido à expansão térmica, mudanças de fases dos materiais, perdas de massas por decomposição térmica e retração devido à sinterização durante o aquecimento e resfriamento do corpo de prova.

A expansão térmica dos materiais pode ser muito rápida ou de grande intensidade quando os mesmos sofrem polimorfismos. Os materiais fabricados a partir de pós podem sofrer grande retração em função de diversas reações, fusão e sinterização. Assim, a natureza das variações dimensionais (expansões e contrações) possibilita a compreensão do comportamento de um material em função da temperatura, para vários processos de fabricação.

Para a realização da análise a amostra foi anteriormente preparada. Primeiro, o pó preparado a partir da formulação Z foi prensado na forma de um tarugo em uma prensa isostática a 100 MPa. Posteriormente, o material compactado foi usinado a verde por retífica na forma de um cilindro de dimensões Ø6mm x 27mm, com as superfícies planas paralelas. Para a usinagem foi empregado um disco abrasivo de alumina marrom, liga vítrea, tamanho de partícula # 60 mesh, o qual foi rotacionado a velocidade periférica de 54 m/s contra

500rpm da amostra com sentido de giro concordante. Para o ensaio de dilatometria foi utilizado um dilatômetro horizontal NETZSCH.

Neste trabalho, a dilatometria foi usada com o objetivo de determinar a curva de sinterização do pó de zircônia utilizado para a manufatura das membranas de zircônia (densa e porosa). A dilatometria foi realizada de modo irreversível, ou seja, a amostra à verde foi submetida a um processo completo de maturação a partir da temperatura ambiente até a temperatura final de sinterização e depois foi resfriada até a temperatura ambiente.

3.2.3 Caracterização fuidodinâmica

3.2.3.1 Testes de permeabilidade ao ar

As medidas de permeabilidade das membranas foram realizadas em uma equipamento experimental tendo por base os conceitos de Darcy e Forchheimer (MÜLLER et al., 2006) para a medida de queda de pressão por passagem de fluido. A montagem consiste em uma câmara cilíndrica com fluxo perpendicular à amostra que é posicionada na região central da câmara confeccionada com tubo de PVC (1m de comprimento), conectada com a amostra. O tubo conduz o fluido (ar comprimido) diretamente à amostra, o que reduz a turbulência e mantém o escoamento estável durante as medidas. O equipamento foi cedido pela Embrapa (São Carlos) sob responsabilidade do Prof. Dr. Odílio B. Garrido de Assis.

Os ensaios de permeabilidade nas pastilhas cerâmicas foram realizados variando-se a velocidade de escoamento do fluido (ar) de acordo com a pressão aplicada. Para cada valor de velocidade determinou-se o valor da queda de pressão correspondente.

A permeabilidade pode ser determinada pela equação de Forchheimer para fluidos compressíveis, expressa por:

$$\frac{(P_e^2 - P_s^2)}{2 \times P_e \times L} = \frac{\eta}{k_1} \times v_s + \frac{\rho}{k_2} \times v_s^2 \quad (23)$$

onde P_e e P_s são respectivamente, pressão absoluta antes e depois do filtro; L a espessura do meio; η e ρ são respectivamente, a viscosidade e densidade do fluido (ar) e V_s é a velocidade

superficial de escoamento do fluido. Os parâmetros k_1 e k_2 são as permeabilidades Darciana e não-Darciana, respectivamente.

No modelo de Forchheimer, considera-se que o fluido e o meio poroso exercem influência na queda de pressão através do meio poroso, independentemente um do outro. O primeiro termo da equação (23) corresponde à contribuição das forças viscosas sobre a queda de pressão, devido ao atrito entre as moléculas do fluido e ao atrito entre o fluido e o meio poroso. O segundo termo corresponde às forças inerciais, causadas pela turbulência do fluido e/ou pela tortuosidade do meio poroso.

A predominância de um ou outro termo é função da faixa de velocidade utilizada. No entanto, para baixas velocidades, normalmente apenas o primeiro termo é significativo, então a equação (23) reduz-se ao modelo de Darcy:

$$\frac{(P_e^2 - P_s^2)}{2 \times P_e \times L} = \frac{\eta}{k_1} \times v_s \quad (24)$$

Através da equação (24) e dos dados coletados foram construídos gráficos da queda de pressão em função da velocidade de escoamento para determinar a permeabilidade das membranas porosas e densas.

A figura 17 abaixo apresenta o esquema geral do equipamento utilizado para as medidas de permeabilidade, incluindo o posicionamento dos rotâmetros e as saídas para a entrada do medidor digital de pressão.

Figura 17. Esquema da equipamento experimental para medidas de permeabilidade (VASQUES, 2001).

A densidade e viscosidade do ar foram consideradas respectivamente, como $\rho = 1,079 \text{ Kg/m}^3$ e $\mu = 1,83 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$. Os testes foram realizados a temperatura ambiente.

3.2.3.2 Testes de permeação de água em escoamento tangencial

Os ensaios de permeabilidade à água foram realizados no equipamento utilizado para os ensaios de microfiltração tangencial.

Os testes foram realizados em duas condições hidrodinâmicas diferentes para cada membrana. Cada ensaio foi conduzido sob velocidades de escoamento diferentes, ou seja; Número de Reynolds (N_{Re}) de 18000 e 24000, sendo que em cada velocidade três pressões transmembrana foram aplicadas: 2, 3 e 4 bar. O permeado (água) foi recolhido a cada três minutos e a pressão aumentada a cada 9 minutos, tendo um total de 27 minutos de processo para cada velocidade de escoamento. Após os testes, o fluxo permeado (J) foi calculado para obtenção da permeabilidade de cada membrana.

3.2.4 Caracterização do processo de microfiltração tangencial

As membranas cerâmicas tubulares produzidas foram testadas em um equipamento de microfiltração tangencial, para avaliação de seu desempenho na separação água e óleo. Para realização dos experimentos, emulsões óleo de soja/água foram produzidas em laboratório, por agitação mecânica (liquidificador), com concentração de 3 vol.% de óleo de soja na mistura. A agitação foi mantida em alta rotação até a formação de uma mistura homogênea na qual a água é tida como fase dispersante e o óleo como fase dispersa.

Através de uma bomba de deslocamento positivo a mistura fluida (no tanque de alimentação) foi circulada constantemente a fim de se obter filtrado livre de óleo. Durante os ensaios três pressões transmembrana foram empregadas: 2, 3 e 4 bar, sem interrupção do processo para mudança de pressão, mantendo constantes a temperatura (28°C) e a velocidade média (m/s) do fluxo de alimentação. A temperatura da mistura fluida foi mantida por meio de um banho termostatzado e circulante no tanque de alimentação encamisado. O equipamento de microfiltração é apresentado na figura 18.

Figura 18. Equipamento experimental. (1) tanque (encamisado) de alimentação; (2) bomba de deslocamento positivo; (3) rotâmetro; (4) módulo com membrana; (5) sistema de controle da aceleração da bomba e controle de temperatura; (6) manômetro; (7) bomba para circulação de água (resfriamento do tanque).

Para cada membrana testada, duas velocidades médias foram fixadas variando em cada uma delas apenas a pressão transmembrana durante o tempo do processo (120 min). Os permeados foram coletados a cada 5 ou 10 minutos para obtenção do fluxo transmembrana e do número de Reynolds e para análise de teor de Carbono Orgânico Total. A vazão mássica do filtrado e as dimensões do tubo foram usadas para calcular o fluxo permeado (J) segundo a equação 25:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (25)$$

onde V é o volume de filtrado em litros, A é a área da membrana em m² e t é o intervalo em horas entre as coletas de permeado.

O coeficiente de rejeição foi calculado conforme mostra a equação (26):

$$R = 100 \left(1 - \frac{T_f}{T_e} \right) \quad (26)$$

onde R é o coeficiente de rejeição percentual (%), T_f e T_e são os teores de carbono do filtrado e da emulsão, respectivamente (ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006).

A limpeza do equipamento foi realizada no término de cada experimento, através da circulação de água de torneira com detergente neutro (EXTRAN MA 02 – MERCK) durante 30 minutos, depois somente água foi circulada várias vezes até que o detergente e o resíduo da mistura (óleo) fossem eliminados. Após esse procedimento, as membranas foram submetidas a uma limpeza adicional, sendo imersas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 0,1 Molar, a fim de eliminar o óleo remanescente.

3.2.4.1 Caracterização do permeado

Durante os experimentos realizados, amostras de permeado foram recolhidas em intervalos de tempo previamente estabelecidos para análise de Carbono Orgânico Total (TOC). As análises foram realizadas através de um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu-5000 A), disponível no laboratório de saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS)-EESC/USP.

3.2.4.2 Caracterização da emulsão

As emulsões foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho de partículas da fase dispersa (óleo) através do aparelho APS-100 (Matec), que utiliza a técnica de espectroscopia de atenuação acústica. O equipamento APS-100 é adequado para análises de espectro de tamanho de partículas sem a necessidade de controle da concentração da fase dispersa (soluto). Durante a análise o aparelho mantém a mistura sob agitação constante, favorecendo a homogeneidade da mistura. O aparelho mede a atenuação acústica na faixa de frequência de 1 a 100 MHz e o espectro de atenuação acústica é modelado para o tamanho e distribuição de partículas.

A tecnologia ultrasônica foi desenvolvida com base no princípio de que a matéria é capaz de absorver o som, atenuando-o (diminuindo a propagação do som) ou alterando sua velocidade, ou seja; o movimento de qualquer onda é afetado pelo meio onde ela está se propagando. Dessa forma, a propagação das ondas sonoras em determinado meio fornece informações sobre este pela análise da transmissão ou da reflexão dos sinais gerados (PONSANO et al., 2007).

Devido à freqüente variação de forma e propriedades de partículas, a definição matemática para caracterização do tamanho de partículas é estabelecida pela norma britânica ISO 9276 (BRITISH STANDARDS INSTITUTE, 1998 e 2001), em que as partículas são modeladas para a forma esférica.

Durante a análise a emulsão foi mantida sob agitação para garantir a homogeneidade do fluido. A densidade da emulsão foi medida através de um picnômetro de 50 mL e o TOC da emulsão foi medido através de um analisador de carbono orgânico total - Shimadzu-5000 A.

3.2.5 Medidas de ângulo de contato

A determinação da molhabilidade das membranas (de alumina e zircônia) foi realizada através de medidas de ângulo de contato em função do tempo. As medidas de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Físico-Química de Superfícies e

Colóides (USP/ Ribeirão Preto) por meio de em um goniômetro (DataPhysics modelo OCA-20) através da formação da imagem da gota séssil sobre a superfície das amostras (pastilhas cerâmicas). As imagens foram registradas a partir de sua deposição até certo período de tempo (segundos) ou até a absorção total da gota, permitindo a obtenção da variação do ângulo de contato (dinâmico) com o tempo e do ângulo de contato em equilíbrio.

Para as medidas do ângulo de contato foram utilizadas pastilhas de alumina e de zircônia, cuidadosamente limpas em banho de ultra-som a uma temperatura de 80°C e depois de secas, as amostras foram limpas também com solvente orgânico (hexano). Várias medidas foram feitas (para cada pastilha), em pontos distintos das amostras, depositando inicialmente duas gotas de água deionizada (aproximadamente 15 mL) sobre a superfície das pastilhas de alumina e de zircônia, depois foram realizadas várias medidas depositando duas gotas de óleo de soja sobre a superfície dessas pastilhas. As medidas do ângulo formado entre a gota de água ou de óleo e a superfície das pastilhas foram obtidas utilizando o Software do próprio equipamento. Após a obtenção dos dados foi possível analisar o comportamento (molhabilidade) de cada material (alumina e zircônia) em relação à água e ao óleo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS MEMBRANAS

4.1.1 *Análise porosimétrica*

Neste trabalho, diversas membranas foram manufaturadas com determinados tamanhos de poros, para aplicação em processos de microfiltração. De acordo com as peneiras utilizadas para classificar o agente porogênico (sacarose) e o tempo de moagem deste, diferentes tamanhos de poros foram obtidos para as membranas porosas de alumina. Análises de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizadas para detectar o tamanho médio dos poros de cada membrana manufaturada.

A Figura 19 apresenta a distribuição de tamanho de poros para as membranas porosas de alumina cujo tempo de moagem da sacarose foi: 16 h, 4h, 2h e 20 min, que correspondem as respectivas entradas de peneiras: 177-300 μm ; 177-300 μm ; 177-600 μm e 177-600 μm . Todas as membranas foram sinterizadas a 1500°C – 1h.

Figura 19. Distribuição de tamanho de poros para membranas manufaturadas com diferentes tempos de moagem da sacarose.

Os resultados obtidos para a análise de porosimetria dessas membranas indicam micro porosidade em suas estruturas. Observa-se também uma distribuição de tamanho dos poros mais homogênea para as membranas que tiveram maior tempo de moagem da sacarose. Por outro lado, menor tempo de moagem da sacarose conduziu a maiores tamanhos médios dos poros (0,8 e 1,4 μm) das membranas. Desta forma, o tempo de moagem da sacarose interferiu no diâmetro médio dos poros das membranas, o que pode influenciar tanto a permeabilidade como a seletividade dessas.

Dessas membranas, apenas duas foram escolhidas para testes de microfiltração: a membrana com tamanho médio de poros de 0,8 e a membrana com 1,4 μm .

Buscando melhorar essas membranas por obter uma distribuição do tamanho de poros mais estreita e assim, estruturas porosas mais homogêneas, outras membranas com os mesmos tamanhos de poros foram manufaturadas, mudando apenas o intervalo de entrada das peneiras (para a classificação da sacarose) durante o processamento das mesmas. O resultado obtido é mostrado na Figura 20.

Figura 20. Distribuição do tamanho de poros para membranas com variação no intervalo de abertura das peneiras e tempo de moagem da sacarose de: (a) 2 horas e (b) 20 minutos.

Através dos gráficos na Figura 20 observa-se que há variações na distribuição de tamanho de poros na estrutura das membranas processadas com tempos de moagem da sacarose diferentes. Para a membrana com tamanho médio de poros de 0,8 μm (figura 20 a) a diminuição na faixa de abertura das peneiras – de 177 a 600 μm para 177 a 300 μm – resultou em uma distribuição de tamanho de poros mais homogênea. Já a membrana com tamanho médio de poros de 1,4 μm a distribuição ficou mais larga e a frequência de poros com tamanho de 1,4 μm diminuiu em relação à distribuição anterior. Isso mostra que a faixa de entrada das peneiras, para a classificação do agente porogênico, interfere na estrutura porosa dessas membranas, pois tal mudança altera a porosidade e densidade (incluindo poros abertos e fechados) das mesmas.

Na tentativa de se obter membranas porosas (de alumina) com tamanho médio de poros em torno de 3 μm , novas membranas foram manufaturadas. Para tanto, variou-se a faixa de entrada das peneiras e o agente porogênico não foi moído. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos.

Figura 21. Distribuição do tamanho de poros para membranas com variação na faixa de entrada das peneiras e sem moagem da sacarose.

Todas as membranas obtiveram tamanhos médios de poros de aproximadamente 0,1 μm e 1,8 μm . Todas também demonstraram uma distribuição pouco homogênea, principalmente a membrana em que o agente porogênico foi classificado nas peneiras com entrada de 75 e 300 μm , pois apresentou poros com vários tamanhos médios e poros com tamanho médio acima da faixa de microfiltração (10 μm). Portanto, nenhuma dessas membranas foi testada.

Outras membranas, porosas (de alumina e de zircônia) e densas (integral e composta), sinterizadas a 1500°C foram também analisadas pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio. A Figura 22 apresenta a distribuição de tamanho de poros para essas membranas.

Figura 22. Distribuição de tamanho de poros para membranas porosas: de zircônia (a) e alumina (b) e para membranas densas: integral (c) e composta (d).

Nos gráficos (a), (b) e (c) da Figura 22 é possível perceber que as membranas porosas de zircônia e alumina e a membrana densa integral apresentaram alta frequência de poros com tamanho de 1,8 μm aproximadamente. Isso acontece porque o mesmo procedimento foi empregado para classificar e moer a sacarose durante o processamento dessas membranas. Já as membranas densas – integral e composta – apresentaram poros com tamanho médio de aproximadamente 0,01 e 0,03 μm, respectivamente. Esses valores correspondem aos tamanhos médios de poros presentes no filme dessas membranas. Os poros com tamanho médio maior que 1 μm são relativos aos poros presentes no suporte das membranas.

Um ponto interessante a destacar é que, a maioria das membranas demonstrou um aspecto semelhante em suas estruturas por apresentarem poros com tamanho médio de 0,1 μm , aproximadamente. Tal fato sugere que sejam poros intrínsecos do processo de manufatura e não devido ao agente porogênico utilizado.

Outra membrana composta foi manufaturada a fim de avaliar a influência da temperatura de sinterização da membrana no seu desempenho no processo de microfiltração. A Figura 23 apresenta a distribuição de tamanho de poros para a membrana densa composta zircônia alumina sinterizada a 1400°C.

Figura 23. Distribuição de tamanho de poros para a membrana densa composta sinterizada a 1400°C.

Observa-se que a diminuição de 100°C na temperatura de sinterização conduziu a uma melhor distribuição dos poros se comparado à membrana densa composta sinterizada a 1500°C (Figura 22 d). Nota-se também que houve o fechamento dos poros menores que 0,1 μm e que a estrutura da membrana apresentou maior frequência de poros com tamanho médio de 1,76 μm .

4.1.2 Análise da porosidade e densidade aparente das membranas

Com os dados obtidos através dos ensaios de imersão em água (princípio de Arquimedes) foi possível determinar a porosidade (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}),

porosidade total (P_{total}) e percentual de poros fechados (P_f) das membranas correspondentes a Figura 19. Os valores obtidos são apresentados na tabela 6 abaixo.

Tabela 6. Resultados obtidos dos testes de imersão para algumas membranas porosas de alumina (temperatura de sinterização de 1500°C).

Propriedades intrínsecas da membrana	Tempo de moagem da sacarose e faixa de entrada das peneiras para cada membrana			
	16 h (177-300 μm)	4 h (177-300 μm)	2 h (177-600 μm)	20 min (177-600 μm)
Porosidade total (%)	66,6	64,2	65,6	63,7
Porosidade aparente (%)	41,5	38,4	39,05	33,9
Densidade aparente (g/cm^3)	2,28	2,32	2,2	2,2
Poros fechados (%)	25,03	25,8	26,6	29,3

A tabela 6 mostra que a introdução de 50 vol.% de agente porogênico ocasionou uma porosidade aparente de 41,5; 38,4; 39,05 e 34,7 vol.% nas membranas manufaturadas com 16 h, 4 h, 2 h e 20 min de moagem da sacarose, respectivamente. A redução da porosidade aparente está diretamente relacionada à diminuição progressiva no tempo de moagem, já que a temperatura de sinterização foi a mesma para todas as membranas. Nota-se também uma concentração de porosidade aparente relativamente superior para a membrana obtida com 16 h de moagem da sacarose; isto se deve a melhor distribuição granulométrica da sacarose. É perceptível que embora as membranas tenham uma quantidade (em volume) expressiva de poros fechados, a porosidade total é predominada por poros abertos (porosidade aparente), responsáveis pela permeação. Visto que a porosidade característica de uma estrutura porosa não deve ser inferior a 40% (VERINGA; TERPSTA; PHILIPSE, 1990), pode-se dizer que a porosidade obtida para essas membranas foi satisfatória.

Testes de imersão em água também foram realizados para membranas porosas (de alumina e de zircônia) e densas (integral e composta sinterizadas a 1500°C – 1h) e membrana composta sinterizada a 1400°C – 1h, respectivas às Figura 22 e 23. Os resultados obtidos para essas membranas estão descritos na tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos dos testes de imersão para membranas densas e porosas.

Propriedades intrínsecas da membrana	Membranas densas e porosas				
	Densa integral (ZrO ₂ -ZrO ₂) 1500°C	Densa composta (ZrO ₂ -Al ₂ O ₃) 1500°C	Densa composta (ZrO ₂ -Al ₂ O ₃) 1400°C	Zircônia porosa 1500°C	Alumina porosa 1500°C
Porosidade total (%)	50,97	60,78	61,47	47,75	63,2
Porosidade aparente (%)	21,42	30,77	30,33	17,21	33,91
Densidade aparente (g/cm ³)	3,93	2,26	2,21	3,98	2,22
Poros fechados (%)	29,54	30,01	31,13	30,54	29,31

Os valores mostrados na tabela 7 indicam que a adição de 50 vol.% de sacarose ocasionou uma porosidade aparente de 21,42; 30,77 e 30,33 vol.% nas membranas densas e 17,21 e 33,91 vol.% nas membranas porosas. Observa-se que entre as membranas densas, a membrana integral (ZrO₂-ZrO₂) obteve menor porosidade aparente. Comparando as membranas porosas, a menor porosidade foi obtida pela membrana de zircônia. Portanto, as membranas que apresentaram apenas zircônia em sua estrutura obtiveram menor volume de poros abertos e maior densidade. Isso ocorreu devido à alta retração da zircônia (que compõe o material compactado), pois no estágio final da sinterização, que ocorreu a 1500°C, o crescimento de grãos é predominante conduzindo à diminuição do volume de poros abertos na estrutura da membrana e, conseqüentemente, ao aumento da densidade do material.

Comparando as membranas compostas, percebe-se que quando a temperatura de sinterização da membrana foi diminuída de 1500°C, houve um pequeno aumento no volume de poros fechados (de 30,01 para 31,13 vol.%), o que contribuiu para um aumento na porosidade total da membrana densa composta (1400°C).

Embora as membranas apresentem grande volume de poros fechados (30% em média), a porosidade total presente na microestrutura das membranas é maior que 40%, o que é recomendado na literatura (VERINGA; TERPSTA; PHILIPSE,1990).

Tabela 8. Retração das membranas porosas de alumina e zircônia sinterizadas a 1400 e 1500°C.

<i>Membrana</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>R_φ (%)</i>	<i>R_L (%)</i>	<i>Porosidade total (%)</i>
ZrO ₂	1400	20,6	20,4	48,91
ZrO ₂	1500	21	20,7	47,75
Al ₂ O ₃	1400	10	9,9	68,52
Al ₂ O ₃	1500	14,2	14,2	63,2

É observado pela tabela 8 que as membranas porosas de zircônia sinterizadas a 1400 e 1500°C tiveram retração em torno de 21%, com porosidade total de aproximadamente 48%. Por outro lado, as membranas porosas de alumina sinterizadas a 1400 e 1500°C apresentaram maior porosidade (68,5 e 63%) e obtiveram retração de 10 e 14,2 %, respectivamente. Portanto, temperaturas menores que 1400°C podem ser empregadas para a sinterização das membranas de zircônia a fim de se obter membranas com maior porosidade e, possivelmente, maior permeabilidade.

4.1.3 *Análise morfológica das membranas*

A microestrutura das membranas porosas e densas foi analisada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostram as figuras a seguir. As imagens da Figura 24 correspondem às membranas porosas de alumina que foram manufaturadas com diferentes tempos de moagem. Essas membranas apresentaram uma distribuição de tamanho de poros conforme demonstrado na Figura 19.

Para a membrana obtida com 16 h de moagem houve uma diminuição das partículas grandes de sacarose, causando uma distribuição de vazios menores e mais homogêneos. A grande quantidade de poros pequenos inibe a percolação direta entre os grandes poros, o que faz prevalecer como meio permeável os poros submicrométricos.

Figura 24. Imagens da seção das membranas. Membranas manufaturadas com 16 h (a), 4 h (b), 2 h (c) e 20 min. de moagem (d).

Observa-se que conforme o tempo de moagem diminui (da membrana A para a membrana D), a quantidade de poros grandes aumenta. Para a membrana obtida com 20 minutos de moagem da sacarose (Figura 24d) há poros maiores, em maior proporção (comparado às outras membranas) e a distribuição de vazios não é uniforme.

De acordo com a literatura (FORTULAN; SOUZA, 1999), quando uma estrutura possui fração volumétrica de partículas (consideradas esféricas) superior a 22% (a membrana D apresentou porosidade aparente maior que 30%), as trajetórias de percolação (permeação) estão interconectadas estabelecendo uma rede tridimensional. Neste caso, a probabilidade de haver percolação entre os grandes poros é maior. Assim, a porosidade relativa aos poros maiores prevalece como meio permeável.

Imagens das membranas porosas e densas (composta e integral) foram também obtidas conforme ilustra a Figura 25 e as Figura 26, Figura 28 e Figura 29, respectivamente. A distribuição de tamanho de poros dessas membranas foi apresentada nas Figura 22 e Figura 23.

Figura 25. Imagens das membranas porosas de alumina (a) e de zircônia (b).

A Figura 25 mostra imagens da seção de corte das membranas porosas preenchidas com resina epóxi e polidas com lixas e pasta de diamante para melhor visualização da morfologia das membranas. Através das imagens é possível observar os poros preenchidos pela resina e a região densa das membranas que corresponde à alumina ou à zircônia.

De acordo com as imagens é evidente a maior distribuição de vazios para a membrana porosa de alumina (Figura 25 a), o aspecto morfológico destas membranas está coerente com o resultado de porosidade apresentado, visto que a porosidade obtida para a membrana de alumina (63%) foi maior do que a porosidade obtida para a membrana de zircônia (48%), ou seja, a membrana de zircônia mostrou-se mais densa do que a membrana de alumina. Isso mostra que, embora as duas membranas tenham sido manufaturadas sob condições semelhantes – mesma abertura das peneiras para classificação das partículas de sacarose, mesmo tempo de moagem (20 min.) da sacarose e mesma temperatura de sinterização (1500°C) – o material usado como agente estrutural (alumina ou zircônia) foi determinante para que houvesse a modificação na estrutura das membranas, pois a 1500°C à alta retração da zircônia e consequentemente, maior densificação do material.

As imagens a seguir apresentam a microestrutura das membranas densas, composta e integral. A Figura 26 apresenta imagens da seção de corte da membrana preenchida com resina epóxi e polida. A Figura 26 (a) demonstra nitidamente a película (filme) de zircônia sobre o suporte poroso de alumina. As imagens constataam, portanto, a formação de uma membrana densa composta zircônia - alumina, com espessura média de 40 μm.

As Figura 26 (b) e (c) representam as imagens ampliadas da seção de corte da membrana. Através destas imagens, observa-se a boa adesão do filme ao suporte poroso, este

com grande volume de poros. Isto está coerente com os resultados de porosidade apresentados já que a membrana densa composta obteve porosidade total de 60,78% e densidade aparente relativamente baixa.

Figura 26. Imagens da membrana composta zircônia-alumina, com destaque para o filme ou camada de zircônia. Aumento de 100x (a), com aumento de 500x (b) e com aumento de 1000x (c).

A Figura 27 mostra o espectro na região dos raios-X correspondente à Figura 26 (b). Através desse espectro é possível detectar os elementos presentes na amostra e sua proporção.

Pode-se observar no espectro da Figura 27 a presença do Alumínio (em maior proporção), do Zircônio e do Oxigênio, outros elementos foram detectados, mas em proporção

muito pequena. Desses, os elementos de maior interesse são o Alumínio (presente na estrutura do suporte) e o Zircônio (que compõe a membrana densa sobre o suporte).

Figura 27. Espectro dos raios-X realizados através do microscópio eletrônico de varredura. Espectro respectivo à figura 25 (b).

Através do espectro, fica comprovada a existência de um filme ou de uma membrana densa de zircônia sobre o suporte. A proporção (na região analisada) verificada para o Alumínio e o Zircônio foi de 30,74% e 20,87%, respectivamente.

A Figura 28 ilustra as imagens obtidas para a membrana densa integral, polida apenas com lixa. A Figura 28 (a) mostra o filme (camada) de zircônia sobre o suporte poroso de zircônia, constatando a formação de uma membrana densa integral zircônia - zircônia, tendo uma espessura de aproximadamente 50 μm . As Figuras 28(b) e (c) representam as imagens ampliadas da Figura 28 (a). Nas figuras 28 (b) e (c) pôde-se constatar também a boa adesão do filme de zircônia sobre o suporte poroso. Observa-se que o suporte apresenta uma distribuição dos poros mais uniforme em relação à membrana da Figura 26 e, que a fração de vazios é alta e predominada por grandes poros. Isso mostra que há concordância nos resultados obtidos, pois a membrana densa integral apresentou alta porosidade (50,97%) e alta frequência de poros com tamanho médio de 1,8 μm (que corresponde à estrutura do suporte).

Figura 28. Imagens da membrana integral zircônia-zircônia, com destaque para o filme ou camada de zircônia. Aumento de 100x (a), com aumento de 500x (b) e com aumento de 1000x (c).

As imagens a seguir apresentam a morfologia da membrana densa composta (sinterizada a 1400°C – 1h) e das partículas de sacarose (previamente classificadas) antes e depois da moagem por 20 minutos no moinho de jarros.

Figura 29. Imagens da membrana densa composta zircônia-alumina (sinterizada a 1400°C), com destaque para o filme ou camada de zircônia. Aumento de 25x (a), com aumento de 200x (b), com aumento de 500x (c), corte longitudinal da membrana (d) e superfície interna da membrana (e).

A Figura 29 mostra imagens da seção de corte da membrana preenchida com resina epóxi e polida. A Figura 29 (a) mostra nitidamente a camada ativa de zircônia aderida por todo o suporte poroso de alumina (uma pequena parte da camada não é vista devido ao desgaste causado pelo processo de polimento nesta parte). As imagens apresentadas nas figuras 29 (c) e (d) foram obtidas através da detecção de elétrons retro-espalhados, esse tipo de análise permite o contraste de elementos com peso atômico diferentes. Como a membrana é composta de alumina e zircônia, devido ao maior peso atômico do zircônio (presente na zircônia), a camada de zircônia aparece com uma coloração mais clara. Essas imagens evidenciam a formação de uma membrana densa composta zircônia - alumina, com espessura média de 40 μm .

As imagens da Figura 29 (d) e (e) representam a membrana densa composta cortada no sentido longitudinal (apenas polida) e a superfície interna da membrana (superfície da camada de zircônia). Através da imagem da figura 29 (d) é possível observar a camada ativa de zircônia em três dimensões, mostrando o recobrimento da camada sobre toda a superfície do suporte de alumina. A superfície côncava interna da membrana é representada pela figura 29 (e). Essa imagem demonstra uma estrutura porosa mais fechada que a estrutura porosa do substrato, o que está de acordo com o resultado de porosimetria apresentado na figura 23.

Amostras das partículas de sacarose, antes e após a moagem, foram utilizadas para sua análise morfológica. Para a obtenção das amostras, foi realizada uma simulação experimental da moagem das partículas de sacarose sendo empregados os tempos de moagem da sacarose para obtenção das membranas porosas (figura 24), respeitando a relação volume de sólidos/meios de moagem. Portanto, as imagens das partículas de sacarose moída (figura 30) representam qualitativamente as partículas de sacarose durante a moagem efetiva no processamento da barbotina, uma vez que no preparo da barbotina há a influência do pó cerâmico no processo de moagem; sendo assim uma aproximação do processo real de moagem.

A Figura 30 apresenta as imagens das partículas de sacarose moída por 16, 4 e 2 horas e 20 minutos e antes da moagem.

Nota-se através da figuras 30 (a) e (b) que as partículas de sacarose antes do processo de moagem apresentaram-se pouco uniformes, ou seja; com diferentes tamanhos e formatos.

Figura 30. Partículas de sacarose antes da moagem, com aumento de 100x (A) e de 2500x (B).
Imagens das partículas de sacarose moídas por 16 (C), 4 (D) e 2 h (E) e por 20 min (F).

Observa-se também que o aumento no tempo de moagem ocasionou uma diminuição no tamanho dos cristais de sacarose, bem como a mudança no formato desses cristais. Portanto, um maior tempo de moagem (figura 30 c) conduziu a cristais de tamanho menor e formato mais arredondado. Esse fato pode ser comprovado através da análise porosimétrica (figura 19) e das imagens obtidas para as membranas porosas de alumina (figura 24), já que a

membrana produzida com um maior tempo de moagem da sacarose (16 h) obteve uma distribuição de poros mais homogênea.

4.1.4 Análise dilatométrica do material compactado

Neste trabalho, a dilatometria foi usada para analisar o comportamento de um pó de zircônia compactado (produzido a partir da formulação Z), em função da temperatura. A Figura 31 mostra o resultado obtido para o ensaio de dilatometria realizado em atmosfera de Argônio.

Figura 31. Curva de retração linear em função da temperatura para o pó de zircônia compactado.

Observa-se através da Figura 31 uma pequena expansão do material que inicia em 50°C e termina em 158°C (aproximadamente), essa expansão é devido à queima da sacarose, utilizada como agente porogênico. Através dessa análise foi possível definir o ciclo térmico empregado na pré-sinterização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FLUIDODINÂMICA DAS MEMBRANAS

4.2.1 Análise dos testes de permeabilidade ao ar

Após a caracterização física, as membranas foram analisadas quanto à permeabilidade ao ar através de um equipamento desenvolvido em laboratório (Figura 17). Neste equipamento os dados de queda de pressão ($\Delta P/L$) através dos filtros cerâmicos (em forma de pastilhas) de espessura L foram coletados em função da vazão volumétrica pela área da seção transversal, perpendicular ao escoamento do fluido (ar).

A Figura 32 apresenta os valores da queda de pressão em função da velocidade do fluido para essas membranas. Através dos gráficos é possível encontrar a permeabilidade correspondente a cada membrana manufaturada.

Figura 32. Valores experimentais da queda de pressão do ar em função da velocidade do fluido para as membranas de alumina (a) e para as membranas de zircônia (b).

Através dos gráficos (Figura 32), observa-se que houve uma relação praticamente linear da queda de pressão com a velocidade de escoamento para as membranas porosas (de alumina e de zircônia), aproximando-se ao modelo de Darcy. Para as membranas densas de zircônia, com suporte de alumina (Figura 32a) e com suporte de zircônia (Figura 32b), ocorreu uma dependência não-linear da queda de pressão em relação à velocidade do fluido, que se aproxima do modelo de Forchheimer.

Sabe-se que a permeabilidade Darciana é decorrente das contribuições viscosas sobre a queda de pressão, principalmente devido ao atrito entre o fluido e o meio poroso.

Segundo a literatura (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002), quando a porosidade aparente do meio diminui, o contato entre fluido e sólido aumenta, o que resulta em um maior atrito e, conseqüentemente, maior perda de pressão pelo fluido. Isso explica por que houve uma redução na permeabilidade da membrana porosa de zircônia em relação à membrana densa de zircônia. A diminuição da porosidade (aparente) também causou uma redução da permeabilidade da membrana densa composta em relação à membrana porosa de alumina (tabela 9).

Tabela 9. Constantes de permeabilidade Darciana para as membranas densas e porosas.

Membranas	Porosidade aparente (%)	Tamanho médio de poros (μm)	Permeabilidade Darciana, k_1 (m^2)	Relação k_1/P_{ap} (m^2)
alumina (porosa) (1500°C – 1h)	33,12	0,1 e 1,8	2,31 E-12	6,97 E-12
zircônia (porosa) (1500°C – 1h)	17,21	1,8	9,05 E-12	52,58 E-12
zircônia-zircônia (densa integral) (1500°C – 1h)	21,42	0,01 – 1,76	25,6 E-12	119,51 E-12
zircônia-alumina (densa composta) (1500°C – 1h)	30,77	0,03 – 2,0	0,873 E-12	2,84 E-12

A relação k_1/P_{ap} mostrada na tabela 9, que é a permeabilidade específica com relação à porosidade aparente, foi muito maior para as membranas de zircônia (densa e porosa) que para as membranas de alumina (densa e porosa). O coeficiente k_1 , que traduz a interação fluido-sólido, mostra que para o fluido ar, materiais com zircônia são mais permeáveis. Isso denota que o material presente na estrutura das membranas pode também influenciar as propriedades estruturais da membrana, que por sua vez irão influenciar seu desempenho fluidodinâmico. Para a membrana densa integral (zircônia-zircônia) a permeabilidade e a relação k_1/P_{ap} mostraram-se bastante discrepantes em relação à membrana densa composta, já que supostamente, a adição de uma película aumentaria a resistência ao fluxo de ar. Essa discrepância pode ser atribuída ao método de conformação (prensagem uniaxial) utilizado para manufatura das pastilhas. Esse método não possibilita a uniformidade do material compactado (distribuição de pressão ao longo da peça não é homogênea), favorecendo o surgimento de defeitos.

Conforme os valores apresentados na tabela 9, as membranas de alumina (porosa) e de zircônia (densa composta) demonstraram os menores valores para as constantes de permeabilidade (k_1), em comparação com as outras membranas. Esta redução pode ser atribuída também às características estruturais das membranas, onde as dimensões iniciais do pó influenciaram a formação de uma estrutura de poros interconectados, estabelecendo uma rede aberta onde os poros menores formaram estruturas que restringem o escoamento do fluido, ocasionando maior perda de pressão ou aumento na queda de pressão (conforme mostra a Figura 32).

Tal explicação está coerente com os resultados apresentados na Figura 22, pois a maior frequência de tamanho de poro encontrada para a membrana composta zircônia-alumina foi de 0,03 μm , relativamente maior se comparada com a maior frequência de tamanho de poro da membrana integral zircônia-zircônia, que foi de 1,76 μm . Portanto, embora a membrana composta zircônia-alumina apresente maior porosidade aparente (30,77%), em comparação com a membrana zircônia-zircônia, sua porosidade é predominada pelos poros com menor diâmetro, o que conduz a uma maior queda de pressão do fluido através do meio poroso e, conseqüentemente, a um menor valor da constante de permeabilidade (k_1).

Esse mesmo raciocínio pode ser usado para explicar o porquê do menor valor de k_1 para a membrana porosa de alumina, em comparação com o valor de k_1 para a membrana porosa de zircônia. Embora a membrana de alumina apresente maior quantidade de poros com tamanho de 1,8 μm , a mesma também apresenta poros com tamanho de 0,1 μm em menor quantidade. Ao contrário da membrana de zircônia que manifesta uma distribuição monomodal com tamanho médio de poros de 1,8 μm e de intensidade semelhante à de 0,1 μm da membrana de alumina. Portanto, os poros de diâmetro menor (0,1 μm) da membrana de alumina podem ter contribuído para um menor valor de k_1 .

É importante mencionar que os valores de permeabilidade (k_1) obtidos para essas membranas (densas e porosas) são maiores do que os apresentados na literatura (ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006), já que os valores da literatura chegam a ser três ordens de grandeza menor e variam de $1,7 \times 10^{-15}$ a $10 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, aproximadamente.

4.2.2 Análise dos testes de permeação de água

As membranas densas e porosas foram submetidas a testes de permeabilidade à água antes de serem testadas com a emulsão. Através dos resultados, foi possível obter curvas de fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana para o processo de microfiltração, conforme mostra a Figura 33. Os ensaios foram realizados em duas condições hidrodinâmicas diferentes (variação da velocidade tangencial) para cada membrana, que conduziu a valores de Reynolds diferentes para cada uma.

Figura 33. Fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana para membranas densas e porosas. Ensaios realizados em Reynolds diferentes. $Re \cong 24000$ (a) e $Re \cong 18500$ (b).

Conforme pode ser observado, há uma grande variação na permeabilidade à água em função da estrutura da membrana e do regime de escoamento utilizado, pois as membranas porosas apresentaram fluxo de permeado relativamente maior nos dois regimes de escoamento, menos e mais turbulento (menor e maior número de Reynolds). Ao contrário das membranas densas, que manifestaram menor fluxo de permeado em velocidade de escoamento tangencial maior e menor (maior e menor número de Reynolds).

Nota-se também que em condições de Reynolds maiores (Figura 33 a) as membranas não manifestaram uma dependência totalmente linear com relação à pressão, havendo uma queda do fluxo transmembrana na maior pressão (4 bar). O uso de velocidades tangenciais elevadas (número de Reynolds elevado), com pressão relativamente baixa através da membrana, favorece a minimização do efeito de incrustação, pois nessas condições os

fenômenos de adsorção e polarização também são minimizados. Por outro lado, operações em alta pressão aumentam o arraste de materiais sólidos (por convecção) em direção à superfície da membrana. Como água pura não foi utilizada como solvente, interações podem ter ocorrido entre a membrana e o fluido, ocasionando a redução do fluxo permeado em alta pressão.

A Figura 33 (b) mostra que em velocidades tangenciais menores, fluxos permeados relativamente menores foram alcançados. Isso denota a ocorrência do fenômeno de polarização, e consequentemente de incrustações, devido à utilização anterior das membranas com solvente não puro (água de torneira).

Testes de permeabilidade a água (destilada) foram realizados para a membrana densa composta (sinterizada a 1400°C) antes e depois de ser testada com a emulsão para análise do fenômeno de adsorção da membrana (*fouling* irreversível). Curvas de fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana foram obtidas para o processo de microfiltração, conforme mostra a Figura 34. Os ensaios foram conduzidos para $N_{Re} \cong 28000$ e pressão transmembrana variando de 1 a 3,0 bar.

Figura 34. Fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana para membrana densa composta $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sinterizada a 1400°C).

A permeabilidade (L) da membrana antes e após o uso (ensaios com a emulsão) foi calculada através da equação da reta obtida entre 1 e 2 bar. Através da Figura 34 é possível observar que a permeabilidade da membrana tende a se estabilizar acima de 3,0 bar. Observa-se também que houve uma queda de aproximadamente 29% na permeabilidade da membrana após o teste de microfiltração da emulsão e procedimento de limpeza. Essa diminuição da

permeabilidade se deve ao fenômeno de adsorção que ocorreu durante o processo de microfiltração da emulsão. Esse fenômeno faz com que as gotículas de óleo fiquem aderidas na parede dos poros da membrana e em sua superfície devido a interações físico-químicas com o material da membrana. A adsorção de óleo no interior dos poros causa uma diminuição efetiva no diâmetro desses poros provocando a queda do fluxo permeado.

No trabalho de Seffaj et al. (2005), foi preparada uma membrana de ultrafiltração composta tendo um suporte cerâmico macroporoso (de argila Marroquina) para suportar uma camada intermediária de zircônia e a camada ativa $\text{TiO}_2/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ de ultrafiltração. Essa membrana foi testada em um equipamento (em escala piloto) de filtração tangencial com fluxo de água (deionizada) e uma permeabilidade média de $9,4 \text{ L/h.m}^2\text{.bar}$ foi alcançada. Essa permeabilidade é bastante inferior a permeabilidade obtida pela membrana composta testada neste trabalho (Figura 34), que alcançou um valor de $338,29 \text{ L/h.m}^2\text{.bar}$ antes de ser testada com a emulsão, e de $238,81 \text{ L/h.m}^2\text{.bar}$ após seu uso e limpeza.

4.3 ANÁLISE DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO

Os resultados obtidos para o processo de microfiltração e desempenho das membranas na desemulsificação da mistura óleo/água são apresentados a seguir. De acordo com os resultados adquiridos a partir da caracterização estrutural das membranas, optou-se testar, em uma primeira etapa, as membranas porosas de alumina com tamanho médio de poros de $0,8$ e $1,36 \mu\text{m}$. A Figura 35 apresenta o gráfico do fluxo permeado em função do tempo de processo em diferentes pressões transmembranas, para as duas membranas porosas de alumina. Os experimentos foram realizados em regime de escoamento turbulento para $\text{Reynolds} \approx 13000$.

Figura 35. Fluxo permeado em função do tempo para membranas porosas de alumina com tamanho médio de poros diferentes.

A Figura 35 mostra que os maiores fluxos de permeado foram obtidos no início do processo a uma menor pressão ($\Delta P_T = 1$ bar). Por outro lado, os menores valores de fluxo foram alcançados quando a pressão transmembrana aumentou para 5 bar (para ambas as membranas testadas). Isso porque no início do processo a camada de polarização está começando a ser formada, ao passo que, no final do processo essa camada já está estabilizada, aumentando a resistência ao fluxo do permeado. Esse comportamento evidencia uma condição de operação limite para essas membranas, pois a 5 bar, a tensão cisalhante não é grande o suficiente para arrastar as partículas (gotículas de óleo) existentes na superfície da membrana, desfavorecendo a permeação da mistura fluida.

Observa-se também que a membrana com maior tamanho de poros (1,36 µm) obteve os maiores valores de fluxo transmembrana na maior parte do processo. Esse comportamento pode ser interpretado, possivelmente, com relação à alta permeabilidade da membrana, ao maior tamanho médio de poros alcançado pela mesma e à sua maior resistência à formação da camada gel polarizada e menor oclusão dos poros.

Esses resultados também comprovam que as membranas testadas podem ser usadas na microfiltração de emulsões, já que a literatura (YANG et al., 1998) recomenda que o fluxo transmembrana esteja entre 15 e 90 (L/h.m²).

A partir dos resultados obtidos, membranas densas (integral e composta) e porosas (de alumina e zircônia) foram manufaturadas e também avaliadas quanto ao desempenho na desmemulsificação de misturas óleo/água. Os resultados estão apresentados na Figura 36.

Figura 36. Fluxo permeado em função do tempo para membranas densas e porosas em diferentes condições hidrodinâmicas: $Re \approx 17960$ (a) e (b); $Re \approx 24450$ (c) e (d).

Observa-se que para todas as membranas os maiores fluxos foram alcançados nas condições de menor pressão transmembrana (2 bar) e maior Reynolds (24450). Esse comportamento é perfeitamente explicável, visto que em velocidades tangenciais elevadas (Reynolds elevado) e baixas pressões transmembrana a minimização dos fenômenos de polarização de concentração e adsorção é favorecida, pois o aumento de velocidade provoca uma diminuição da espessura da camada limite de polarização e, conseqüentemente, a diminuição da concentração das espécies retidas na região próxima à superfície da membrana.

Por sua vez, a operação em baixa pressão por não favorecer o aumento do fluxo permeado, diminui o arraste de soluto (por convecção) em direção à superfície da membrana. Uma vez que os fenômenos relacionados à incrustação dependem da concentração das espécies na região de polarização, essas condições de operação minimizam a queda do fluxo permeado.

Comparando as membranas porosas, nota-se que a membrana porosa de zircônia obteve os menores valores de fluxo permeado nas duas condições hidrodinâmicas empregadas (maior e menor número de Reynolds). Quando as membranas densas são comparadas, percebe-se que a membrana integral ($\text{ZrO}_2 - \text{ZrO}_2$) também obteve os menores fluxos sob ambas as condições estudadas. Por outro lado, as membranas que possuem alumina em toda a estrutura (membrana porosa) ou em grande parte (membrana composta), obtiveram os maiores valores de fluxo permeado. Como estas membranas foram testadas sob as mesmas condições de operação, constatou-se que a micro estrutura e a composição (alumina ou zircônia) das membranas influenciou os resultados de fluxo permeado adquiridos pelas mesmas.

Isso significa que, possivelmente, houve uma interação (físico-química) maior entre a emulsão e a superfície das membranas de zircônia em relação às outras membranas. Esta interação favorece a ocorrência de fenômenos que causam tanto o bloqueio dos poros como a formação da camada gel e, como consequência, reduz o fluxo permeado.

Os valores de fluxo permeado apresentados na Figura 36 demonstram coerência em relação à porosidade das membranas, já que a membrana porosa de alumina e a membrana densa composta ($\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) obtiveram os maiores valores de porosidade aparente (poros abertos) em relação às outras membranas (de zircônia). Como a porosidade aparente implica no caminho livre para a permeação do fluido, quanto maior essa porosidade maior será o fluxo permeado através da membrana.

Quando se comparam os valores de fluxo permeado obtidos com água (Figura 33) com os valores de fluxo permeado obtidos com a mistura (Figura 36), para as membranas densas e porosas, observa-se que houve uma queda brusca do fluxo permeado para todas as membranas. Isso indica a ocorrência do fenômeno de polarização de concentração, que provoca uma resistência adicional ao transporte de massa do solvente pela membrana, ocasionando a queda do fluxo permeado relativa ao fluxo de solvente (água), na mesma pressão (HABERT et al., 2006).

Devido ao bom desempenho demonstrado pela membrana densa composta, uma nova membrana composta foi manufaturada variando apenas a temperatura de sinterização, 1400°C. Seu desempenho no processo de microfiltração também foi avaliado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 37. O experimento foi realizado em regime de escoamento turbulento para Reynolds ≈ 35000 .

Figura 37. Fluxo permeado em função do tempo para a membrana densa composta sinterizada a 1400°C.

Observa-se através da Figura 37 que o aumento na pressão transmembrana causou um aumento no fluxo permeado a cada quarenta minutos durante o processo. Percebe-se também que após vinte minutos de processo para cada pressão aplicada, houve uma queda brusca no fluxo permeado. Isso ocorre porque a polarização devido ao acúmulo de gotículas de óleo próxima à superfície da membrana aumenta com o tempo, dificultando a passagem do fluido permeado através da membrana, conduzindo à queda do fluxo permeado.

Quando se compara os fluxos obtidos para as duas membranas compostas (uma sinterizada a 1500 e a outra a 1400°C), na condição de maior Reynolds (Figura 36d e Figura 37), nota-se que a membrana densa composta sinterizada a 1400°C, obteve os maiores valores de fluxo permeado. Como as duas membranas foram manufaturadas da mesma forma, alterando apenas a temperatura de sinterização, acredita-se que essa diferença de temperatura tenha alterado a estrutura porosa da membrana deixando-a mais permeável. Outra observação importante a ser feita é que a velocidade tangencial da corrente de alimentação empregada para a membrana sinterizada a 1400°C foi relativamente maior que a velocidade tangencial

empregada para a membrana sinterizada a 1500°C. O aumento da velocidade tangencial leva ao aumento do número de Reynolds, como a polarização é fortemente afetada pelas condições de escoamento (quantificadas pelo número de Reynolds), à medida que se aumenta a velocidade tangencial, a espessura da região polarizada tende a diminuir. Consequentemente, o nível de polarização diminui e o fluxo permeado aumenta. Por isso a membrana densa composta sinterizada a 1400°C apresentou valores de fluxo permeado maiores do que a membrana densa composta sinterizada a 1500°C.

É importante mencionar que o valor médio do fluxo permeado obtido para a membrana densa composta (sinterizada a 1400°C) foi de 191, 46 L/m².h. Esse valor é bastante superior aos valores médios de fluxo permeado obtidos para as membranas compostas alumina – zircônia suportada, sintetizadas por Hyun e Kim (1997) e Yang et al. (1998). Os valores encontrados foram de 25 e 93 L/m².h, respectivamente.

Portanto, pode-se dizer que essa membrana foi a que apresentou melhor desempenho durante o processo de microfiltração em relação às outras membranas manufaturadas neste trabalho.

4.3.1 Caracterização da emulsão

A caracterização da emulsão óleo de soja /água foi realizada para determinar a distribuição e o tamanho de partículas (gotículas de óleo) presente na emulsão utilizando a técnica de espectroscopia de atenuação acústica.

A distribuição de tamanho de partículas (óleo) pode ser calculada usando dados de parâmetros específicos. No caso de emulsões, parâmetros como velocidade do som, expansão térmica e atenuação intrínseca do óleo precisam ser conhecidas. Entretanto, quando certos parâmetros de um óleo não são conhecidos, parâmetros de outro óleo com propriedades parecidas ao óleo testado podem ser usados (DUKHIN et al., 2000). Neste trabalho, os parâmetros usados para obtenção da distribuição de tamanho de gotículas de óleo (de soja) na emulsão são conhecidos e estão disponíveis na literatura.

A Figura 38 mostra a distribuição de tamanho das gotículas de óleo na emulsão.

Figura 38. Distribuição de tamanho de gotículas na emulsão óleo de soja/água com 3 vol.% de óleo.

A distribuição bimodal indica partículas (gotículas de óleo) com tamanho médio de 0,01 μm e 10 μm , aproximadamente. No trabalho de Del Colle, Beck Junior e Fontes (2008), o procedimento de agitação mecânica para produção de emulsões parcialmente estáveis foi avaliado com relação às propriedades físicas e a distribuição de tamanho de partículas das emulsões produzidas. A distribuição de tamanho das gotículas obtida para a emulsão produzida de modo similar à deste trabalho é compatível com a distribuição de tamanho de gotículas apresentada na Figura 38.

4.3.2 Análise do permeado

O permeado recolhido dos testes de microfiltração (Figura 35) com as membranas de alumina (Figura 24c e d) foi analisado através de medidas de teor de Carbono Orgânico Total (TOC). As amostras de permeado foram recolhidas a cada 5 minutos, durante 2 horas de processo, para três pressões transmembrana diferentes (1, 3 e 5 bar), em regime de escoamento turbulento ($Re \approx 13000$). Os resultados de TOC para essas membranas são apresentados na Figura 39.

Figura 39. Medidas de TOC das membranas de alumina com tamanho médio de poros diferente.

Em geral, os valores de TOC sofreram um aumento com relação ao acréscimo na pressão transmembrana durante o processo, devido a maior permeação das gotículas de óleo na mistura. Por outro lado, os menores valores de TOC foram obtidos na menor pressão (1 bar). Isso ocorre porque a pressão hidráulica (do retentado) não foi superior à pressão capilar (dentro dos poros), impedindo a entrada forçada das gotículas de óleo pelos poros da membrana. Isso também explica o fato da membrana de 0,8 µm ter apresentado maiores valores de TOC, sendo que a pressão capilar neste caso foi inferior à pressão hidráulica.

Comparando as duas membranas, é perceptível que a membrana com maior tamanho médio de poros (1,36 µm) obteve os menores valores de TOC. Esse comportamento se deve a menor resistência hidráulica dessa membrana e à maior resistência que ela apresenta à formação da camada gel polarizada, já que apresentou maiores valores de fluxo transmembrana. Portanto, houve provavelmente, retenção por adesão, ou seja; as gotículas de óleo têm tamanho menor que o diâmetro dos poros, mas ficam retidas na parede dos mesmos ao invés de passarem livremente por eles (HABERT, 2006). Assim, a separação acontece devido à efeitos de superfície entre o fluido e a membrana.

Segundo a literatura (VASQUES, 2001), a presença de poros fechados em estruturas porosas não significa ausência total de permeabilidade. Há casos em que o uso de meios contendo grande volume de poros fechados é aplicado para adsorver e não para permear o

fluido de interesse. Tal fato pode também esclarecer porque a membrana 1,36 μm deixou permear mais água do que óleo (menor TOC), já que a concentração de poros fechados dessa membrana foi superior (29,0%) à da membrana de 0,8 μm (26,6%). As gotículas de óleo possivelmente ficaram adsorvidas nos poros fechados.

Com relação à rejeição de óleo, ambas as membranas demonstraram-se eficazes, mesmo a membrana (0,8 μm) que apresentou em média maior TOC, ainda assim o coeficiente de rejeição foi de no mínimo 98,55 % e em média 99,64 %. Sendo que a membrana de 1,36 μm apresentou coeficiente de rejeição maior, em média 99,76 %. Portanto, ambas as membranas de alumina desenvolvidas permitiram uma permeação de óleo relativamente pequena, pois a concentração de carbono encontrada no permeado foi em média muito menor do que concentração de carbono na mistura inicial (13670 mg/L).

Medidas de TOC também foram realizadas para as amostras de permeado do processo de microfiltração (Figura 36) com as membranas porosas e densas. As amostras de permeado foram recolhidas a cada 10 minutos, durante 2 horas de processo, para três pressões transmembrana (2, 3 e 4 bar). Duas condições de escoamento foram empregadas: número de Reynolds baixo ($Re \approx 17960$) e número de Reynolds alto ($Re \approx 24450$). Os resultados de TOC para essas membranas são apresentados nas figuras 40 e 41.

Figura 40. Medidas de TOC das membranas densas em duas condições de escoamento: $Re \approx 17960$ (a) e $Re \approx 24450$ (b).

Ao comparar os resultados da Figura 40, observa-se que para ambas as membranas os maiores valores de TOC foram alcançados na maior pressão transmembrana (4 bar), nas duas condições de escoamento (menor e maior Reynolds) avaliadas. Isso ocorre porque a tensão de cisalhamento provocada pelo fluxo permeado pode deformar as gotículas de óleo, forçando a entrada das gotículas pelos poros da membrana. Esta tensão aumenta com o fluxo permeado que, por sua vez, aumenta com a pressão. A deformação das gotículas de óleo pode permitir a sua intrusão nos poros e seu arraste pelo fluxo permeado, diminuindo a rejeição.

Ao observar a Figura 40 fica evidente que a membrana densa composta zircônia-alumina obteve os menores valores de TOC em ambas as condições de escoamento empregadas. A capacidade seletiva dessa membrana pode ser atribuída à sua maior resistência aos fenômenos de polarização e bloqueio dos poros, pois apresentou maiores valores de fluxo permeado em relação à membrana densa zircônia-zircônia (ver Figura 36), e à menor resistência ao transporte do solvente (água).

O teor de carbono orgânico relativamente alto encontrado para a membrana densa integral se deve à polarização e a fenômenos que conduzem à incrustação (ou *fouling*) da membrana, que resultaram em fluxos permeados baixos e queda na rejeição. Esse comportamento leva a crer que essa membrana apresentou uma resistência muito baixa à adsorção (devido a interações físico-químicas da fase óleo com o material da membrana) e à oclusão dos poros, principalmente na superfície da membrana devido à sua morfologia (poros

menores localizados na superfície). Pode-se dizer também que essa membrana manifestou um caráter hidrofóbico, pois permitiu alta permeação da fase óleo.

A Figura 41 mostra os resultados de TOC para as membranas porosas de alumina e de zircônia. Nota-se na Figura 41 que para ambas as membranas, os maiores valores de TOC foram obtidos nas maiores pressões transmembrana (3 e 4 bar), nas duas condições de escoamento (menor e maior Reynolds) empregadas. Isso porque a tensão de cisalhamento provocada pelo fluxo permeado pode deformar as gotículas de óleo, forçando a entrada das gotículas pelos poros da membrana. Uma vez que o aumento na pressão leva a um aumento no fluxo permeado, as gotículas de óleo são deformadas e arrastadas junto com o fluxo permeado, causando decréscimo na rejeição de óleo.

Figura 41. Medidas de TOC para as membranas porosas de alumina e de zircônia em duas condições de escoamento: $Re \approx 17960$ (a) e $Re \approx 24450$ (b).

Observa-se que a membrana porosa de alumina apresentou valores de TOC significativamente mais baixos em relação à membrana porosa de zircônia, nas duas condições de escoamento estudadas, durante todo o processo de microfiltração. Por ter obtido fluxos de permeado bem maior do que a membrana porosa de zircônia pode-se dizer que a membrana porosa de alumina apresentou menor resistência à polarização e ao *fouling*, permitindo a essa membrana maior capacidade seletiva, ou seja, maior rejeição ao soluto

(óleo) e menor resistência à permeação do solvente (água). Esse comportamento conduz a membrana a um caráter mais hidrofílico (afinidade por água) do que hidrofóbico.

Tendo em vista os resultados apresentados, é possível identificar uma tendência de comportamento das membranas avaliadas de acordo com o material que compõe a estrutura das mesmas. Observou-se que as membranas que apresentaram apenas zircônia em sua estrutura, em geral, manifestaram um comportamento altamente hidrofóbico (alta concentração de óleo no permeado). Por outro lado, as membranas que têm alumina em grande parte ou em toda estrutura, apresentaram um comportamento mais hidrofílico do que hidrofóbico. Esse resultado mostra a importância de se analisar quantitativamente fenômenos de superfície como, a energia de adesão (forças de atração sólido-líquido), para que seja possível quantificar a influência que o material da membrana causa no seu respectivo desempenho no processo de separação.

Tendo em vista o bom desempenho mostrado pela membrana densa composta zircônia-alumina (sinterizada a $1500^{\circ}\text{C} - 1\text{h}$), outra membrana densa composta (sinterizada a $1400^{\circ}\text{C} - 1\text{h}$) foi manufaturada com o intuito de obter uma melhora no seu desempenho quanto à eficiência na rejeição de óleo. Para isso, medidas de TOC também foram realizadas para as amostras de permeado recolhidas a cada 5 minutos, durante 2 horas de processo para três pressões transmembrana (2, 3 e 4 bar). O processo foi realizado em regime de escoamento turbulento para $Re \approx 35000$. Os resultados de TOC para essa membrana são apresentados na Figura 42.

Figura 42. Medidas de TOC para a membrana densa composta zircônia-alumina sinterizada a 1400°C.

Nota-se na Figura 42 que os maiores valores de TOC foram obtidos na maior pressão transmembrana (4 bar). Isso ocorre porque a pressão hidráulica foi superior à pressão capilar (dentro dos poros), forçando a entrada de gotículas de óleo pelos poros da membrana.

Ao comparar o desempenho das membranas densas compostas, percebe-se que a membrana sinterizada a 1400°C obteve menores valores de TOC nas três pressões transmembrana. Esse aumento na eficiência de rejeição se deve ao fenômeno da adsorção e bloqueio de poros, que ocorreu de forma mais pronunciada na superfície da membrana devido à sua morfologia (poros menores na superfície impedem a passagem de gotículas com diâmetro maior que o diâmetro desses poros).

A análise do fenômeno de adsorção, conforme mostra a Figura 34, não constatou grandes alterações na membrana, já que a sua permeabilidade ao solvente (água) não foi grandemente alterada após seu uso (microfiltração da emulsão). Isso mostra que a adsorção no interior dos poros (abertos) não ocorreu de forma significativa, pois isso causaria também uma redução no fluxo permeado (Figura 37) devido à diminuição efetiva no diâmetro dos poros, o que não ocorreu. Portanto, a adsorção das gotículas de óleo ocorreu na superfície e nos poros fechados, permitindo a permeação do fluido (água) pelos poros abertos da membrana.

O desempenho das membranas densas e porosas no processo de desemulsificação é mostrado na tabela 10 abaixo.

Tabela 10. Coeficiente de rejeição das membranas densas e porosas.

Membranas	<i>Coeficiente de rejeição médio (%)</i>	<i>Coeficiente de rejeição máximo (%)</i>
Membrana porosa de alumina	97,67	99,35
Membrana porosa de zircônia	82,97	99,18
Membrana densa zircônia- zircônia	98,14	99,53
Membrana densa composta zircônia-alumina (1500°C)	99,51	99,85
Membrana densa composta zircônia-alumina (1400°C)	99,77	99,94

Através da tabela 10 observa-se que as membranas porosas obtiveram menores coeficientes de rejeição (médio e máximo) do que as membranas densas. Em geral, a membrana densa composta zircônia-alumina apresentou os maiores coeficientes de rejeição, ou seja, demonstrou o melhor desempenho na separação óleo-água em relação às outras membranas testadas. Isso mostra que a adsorção do filme de zircônia sobre o suporte de alumina foi eficaz e possibilitou a essa membrana um bom desempenho no processo de separação e relativamente maior do que o de outras membranas apresentadas na literatura (HYUN; KIM, 1997; PAIVA et al., 2006).

Cabe mencionar que, a diminuição na temperatura de sinterização (1500 para 1400°C) da membrana densa composta causou um aumento na eficiência de rejeição da membrana. Assim, a diminuição de 100°C na temperatura de sinterização causou mudanças na estrutura porosa da membrana, melhorando o seu desempenho na separação óleo-água.

Portanto, conclui-se que, a zircônia quando aderida na superfície do suporte como filme, afeta positivamente o desempenho da membrana na separação óleo-água, mas afeta de maneira contrária quando presente em toda a estrutura da membrana, pois desta forma, a membrana deixa de ter um caráter mais hidrofílico, permitindo maior permeação de óleo do que água.

4.3.3 Análise da molhabilidade das membranas

A análise de molhabilidade realizada pôde mostrar de maneira qualitativa a influência do material (alumina ou zircônia) e da estrutura porosa da membrana na sua molhabilidade, possibilitando um melhor entendimento do comportamento e desempenho apresentado pelas membranas produzidas neste trabalho.

A natureza da força de ligação entre as interfaces determina o tipo de molhamento, que pode ser físico ou químico. O molhamento físico pode ser definido como o molhamento de sólidos por líquidos por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos, ou seja; quando não há reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, as forças de Van der Waals, que são interações físicas (ligações fracas e reversíveis), são responsáveis pelo molhamento. Neste caso, o molhamento é definido pelo ângulo de contato (θ), representado pela equação de Young (equação 10). Assim, medidas de ângulo de contato foram realizadas para determinar o molhamento das superfícies das membranas cerâmicas (porosas e densas).

A Figura 43 apresenta os resultados obtidos para as medidas de ângulo de contato em função do tempo.

Figura 43. Variação do ângulo de contato em função do tempo para a superfície da membrana assimétrica de zircônia em contato com água (a) e com óleo (b), para a superfície da membrana porosa de zircônia (c) e de alumina (d) em contato com o óleo e para a membrana composta em contato com o óleo (e).

Por definição tem-se que: quando $\theta > 90^\circ$, não há molhamento do sólido pelo líquido (o líquido não se espalha); quando $\theta < 90^\circ$, há molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; mas quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha completamente sobre o sólido, ou seja; o molhamento é total (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008).

Na Figura 43 (a) observou-se que o ângulo de contato diminuiu rapidamente com a expansão e absorção da gota de água sobre a superfície da membrana de zircônia assimétrica, ou seja; a membrana com a camada ativa de zircônia. Por outro lado, a absorção de água pela membrana porosa de zircônia (sem camada ativa de zircônia) foi muito rápida, impossibilitando sua medida. Portanto, a água se espalhou completamente pela superfície da membrana resultando o molhamento total.

Quando o óleo foi depositado sobre a superfície de zircônia das membranas assimétrica e porosa, a absorção do óleo pela superfície de zircônia ocorreu de forma mais lenta e o ângulo de contato estático medido foi de aproximadamente 23° e 21° , respectivamente (figura 43 b e c).

Comparando os resultados obtidos para as membranas de alumina: porosa e composta (camada ativa de zircônia sobre suporte poroso de alumina), foi observado que a água molhou a superfície de ambas as membranas rapidamente, antes da aquisição de qualquer medida do ângulo de contato. Por outro lado, a deposição da gota de óleo sobre a superfície dessas membranas mostrou que o óleo se espalhou espontaneamente sobre a superfície das membranas havendo molhamento parcial da superfície pelo óleo, pois o ângulo de contato na condição de equilíbrio foi de $1,6^\circ$ para a membrana porosa (figura 43 d), e $4,5^\circ$ para a membrana composta (figura 43e).

Devido às imperfeições nas superfícies dos sólidos (como rugosidade e porosidade superficial), alterações locais nas energias de superfície podem ocorrer, proporcionando a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008). Esta variação do molhamento é chamada de histerese do ângulo de contato. Portanto, a alta porosidade apresentada pelas membranas pode ter causado a histerese no ângulo de contato, conforme mostra os gráficos na Figura 43.

Os resultados indicam que as membranas de alumina e de zircônia tiveram maior afinidade pela água, pois todas tiveram molhamento total da superfície pela água. Quando as membranas porosas e densas são comparadas, observa-se que a adsorção da camada ativa de zircônia sobre o suporte poroso de alumina ou de zircônia causou certa influência no molhamento dessas membranas, uma vez que o ângulo de contato das membranas com a camada ativa de zircônia (membrana composta e assimétrica) em contato com o óleo foi aumentado em relação às membranas sem essa camada (membranas porosas de alumina e de zircônia), como mostra a tabela 11.

O aumento no ângulo de contato diminui a área de contato do sólido com o líquido, ou seja; ocorre menor afinidade do sólido pelo líquido. Isso explica porque as membranas densas obtiveram um maior coeficiente de rejeição de óleo em relação às outras membranas.

Tabela 11. Medidas de ângulo de contato das membranas densas e porosas.

Membranas	Ângulo de contato em relação à água	Ângulo de contato em relação ao óleo	Energia de adesão (mN/m) em relação ao óleo	Coefficiente de rejeição médio(%)
Membrana porosa de alumina	0°	1,6°	71,98	97,67
Membrana densa composta zircônia-alumina (1500°C)	0°	4,5°	71,88	99,51
Membrana porosa de zircônia	0°	21°	69,61	82,97
Membrana densa zircônia-zircônia	0°	23°	69,14	98,14

Substituindo-se os valores de ângulo de contato obtidos para cada membrana e os valores da tensão superficial (SCHMIDT et al., 2004 e RABOCKAI, 1979) do líquido (água ou óleo) na equação 12 foi possível calcular a energia de adesão das membranas em relação à água e ao óleo. Como o ângulo de contato com relação à água foi zero para todas as membranas, todas elas apresentaram a mesma energia de adesão (150 mN/m), portanto, somente os valores de energia de adesão com relação ao óleo são mostrados na tabela 11.

O trabalho de adesão pode ser definido como uma medida da facilidade ou dificuldade com que um líquido adere a uma superfície sólida. Trata-se da energia (trabalho) necessária (o) para separar uma unidade de área (1 cm^2 , por exemplo) da interface líquido-sólido criando-se duas interfaces: sólido-ar e líquido-ar. Então quanto maior a facilidade de aderência de um líquido sobre um sólido (o que reflete num menor ângulo de contato), maior será a energia necessária para separá-los e se criar duas interfaces. Observando os valores de ângulo de contato (tabela 11), pode-se dizer que a água foi aderida à superfície das membranas com maior facilidade, pois houve total molhamento destas pela água, resultando um ângulo de contato zero. Isso explica porque as membranas apresentaram maior energia de adesão com relação à água.

Portanto, pode-se concluir que o material da membrana influenciou nos valores de ângulo de contato e, consequentemente, na energia de adesão. Já que as membranas de alumina (porosa e composta) apresentaram maior energia de adesão quando em contato com óleo. Com relação às membranas densas, conclui-se que a presença da camada ativa de zircônia diminuiu a energia de adesão dessas membranas quando em contato com óleo. Essa

diminuição da energia de adesão melhorou o desempenho dessas membranas devido ao aumento do coeficiente de rejeição, como mostra a tabela 11.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados alcançados para este trabalho, algumas conclusões puderam ser obtidas.

O método de manufatura é considerado original devido ao uso de partículas de sacarose como agente porogênico, que foi capaz de gerar membranas com porosidade e tamanho de poros característicos para aplicação em processos de microfiltração. Além disso, possibilitou a adsorção de uma película (camada) de zircônia sobre o suporte cerâmico de alumina e de zircônia para produção de membranas densas (integral e composta).

A prensagem isostática mostrou-se eficaz como método de conformação das membranas cerâmicas, já que as membranas produzidas apresentaram boa estabilidade mecânica (de forma qualitativa), uniformidade (no formato) e micro-estrutura adequada (porosidade, distribuição e tamanho médio de poros) para processos de microfiltração. O método permitiu a obtenção de membranas densas, sendo que a camada ativa de zircônia e o suporte foram obtidos de forma simultânea.

A caracterização fluidodinâmica das membranas demonstrou que as membranas manufaturadas neste trabalho apresentaram boa permeabilidade em escoamentos de água e ar, apresentando até mesmo valores de permeabilidade maiores do que algumas membranas descritas em outros trabalhos.

Ensaio de microfiltração com a mistura emulsiva (óleo-água) mostraram que as membranas de alumina porosa e densa composta (zircônia-alumina) apresentaram maiores fluxos de permeado em relação às outras membranas.

Com relação ao desempenho na desemulsificação, as membranas com a camada ativa aderida ao suporte cerâmico (membranas densas) apresentaram maior eficácia na separação (coeficiente de rejeição de aproximadamente 99%) do que as membranas sem essa camada superficial (membranas porosas de alumina e de zircônia). Portanto, as membranas densas indicam a possibilidade de aplicação em processos de separação óleo-água.

A membrana densa composta sinterizada a 1400°C apresentou o melhor desempenho no processo de separação óleo-água, pois seu coeficiente de rejeição foi próximo de 100%. Além disso, demonstrou boa resistência ao fenômeno de adsorção (*fouling* irreversível), pois a permeabilidade da membrana a água, depois de seu uso no processo de microfiltração, não foi significativamente alterada (queda de 29% em relação à permeabilidade inicial).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pesquisas futuras foram traçadas com o intuito de dar continuidade a este trabalho:

- Manufaturar novas membranas cerâmicas (de alumina) por prensagem isostática e impregná-las com uma solução de citrato de Zircônio (DEL COLLE et al., 2008) a fim de obter nano partículas de zircônia na estrutura porosa da membrana.
- Utilizar a prensagem isostática para manufaturar suportes cerâmicos adequados à adsorção de filmes poliméricos, resultando em membranas compostas.
- Obter novas membranas cerâmicas densas utilizando outros materiais como, titânia, para a formação da camada ativa.
- Usar o método descrito neste trabalho para obter também uma camada intermediária de alumina sob a camada ativa de zircônia ou titânia.
- Analisar essas membranas utilizando um modelo de resistência da literatura, além de caracterizá-las estruturalmente e avaliar o desempenho das mesmas no processo de microfiltração de emulsões ou suspensões.

REFERÊNCIAS

AL-MALACK, M.H.; ANDERSON, G.K. Use of crossflow microfiltration in wastewater treatment. **Wat. Res.**, v. 31, n. 12, p. 3064-3072, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS C373-88. **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**. West Conshohocken, 1999.

AZEVEDO et al. Estudo da inserção de grupos iônicos em polímeros termorresistentes através de planejamento de experimentos. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 412-419, 2006.

BARBOSA, A.L. **Dicionário de Química**. Goiânia: AB – Editora, 2000.

CAMILO, C.C. **Escafoldes para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análise mecânica e in vitro**. 2006. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Tradução de Cristina M. P. dos Santos e Roberto de Barros Faria. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1986.

CHANG, C.-H.; GOPALAN, R.; LIN, Y.S. A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania, and zirconia membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 91, n. 1-2, p. 27-45, 1994.

CHALLIS, R.E.; POVEY, M.J.W.; MATHER, M.L.; HOLMES, A.K. Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, p. 1541–1637, 2005.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration – Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998.

COUTINHO, C.M. **Aplicação de membranas poliméricas na degomagem do óleo de girassol**. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K.L. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 420-426, 2008.

CZEKAJ, P.; LÒPEZ, F.; GÜELL, C. Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 25-36, 2000.

DAS, R.; DUTTA, B.K. Permeation and separation characteristics of supported alumina and titania membranes. **Separation Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 609-625, 1999.

DE LANGE, R.S.A. et al. Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques. **Journal of Membrane Science**, v. 99, n. 1, p. 57-75, 1995.

DEL COLLE, R. **Desemulsificação de emulsões estáveis de água e óleo de girassol por processo de filtração tangencial**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

DEL COLLE, R. et al. Método de impregnação química aplicado em tubos micro porosos e membranas tubulares para a microfiltração de emulsões e suspensões de bactérias. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 21-28, 2008.

DEL COLLE, R.; BECK JUNIOR, E.; FONTES, S.R. Caracterização física de emulsões de água e óleo de soja produzida por agitação mecânica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17., 2008, Recife. **Anais...** Recife, UFPE, 1994, p. 1-8.

DEL COLLE, R.; FORTULAN, C.A.; FONTES, S.R. Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 527-532, 2009.

DEL COLLE, R.; LONGO, E.; FONTES, S.R. Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes. **Journal of Membrane Science**, v. 289, n. 1-2, p. 58-66, 2007.

DEEN, W.M. **Analysis of Transport Phenomena**. New York: Oxford University Press, 1998.

DUKHIN, A.S. et al. Acoustic and electroacoustic spectroscopy. **Coll. and Surf. A: Phys. Eng. Aspects**, v. 173, p. 127-158, 2000.

ELGA LABWATER. Disponível em: <<http://www.elgalabwater.com/>>. Acesso em: 6 abr 2009.

ESCOLA de Química. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. Impactos ambientais no processamento de óleos comestíveis. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas/suely/2006/aula6_impactos_refino.ppt#257,1,>>. Acesso em: 15 maio 2007.

FONTES, S.R. Mass transfer in microfiltration with laminar and turbulent flow of macromolecular solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 249, p. 207-211, 2005.

FORTULAN, C.A. et al. Manufatura de membranas tubulares. **Revista Minerva**, São Carlos, v. 3, n. 1, p. 123-130, 2006.

FORTULAN, C.A. **Compósito alumina-zircônia: obtenção através de conformação coloidal e caracterização microestrutural**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1999. 82 f. Relatório de Pós-doutorado em Engenharia de Materiais.

FORTULAN, C.A. **Desempenho das cerâmicas estruturais associado aos métodos de conformação por injeção, prensagem isostática e projetos de equipamentos e moldes**. 1997. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

FORTULAN, C.A.; SOUZA, D.P.F. Microstructural evolution of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite its correlation with electrical conductivity. **Material Research**, v. 2, p. 205-210, 1999.

FREITAS, C.T. et al. Separação do asfalteno do petróleo cru. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16., 2007, São Carlos. **Anais eletrônicos...** São Carlos: UFSCar, 2007. Pôster. Disponível em: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster_ii/pii37.pdf>. Acesso em : 6 abr 2009.

GAUDIN, A.M. et al. (1957). Native floatability and crystal structure. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SURFACE ACTIVITY, 2., 1957, Londres. *Proceedings...* Londres, [s.n.]. p.202-219.

GOUVÊA, D.; SAVAGLIA NETO, W.A.; CAPOCCHI, J.D.T. Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 295, p. 150-154, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131999000500008&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 20 dez 2007.

HABERT, A.C. et al. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HAO, Y. et al. Preparation of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science and Engineering A**, n. 367, p. 243-247, 2004.

HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 222, p. 19-39, 2003.

HYUN, S.H.; KIM, G.T. Synthesis of Ceramic Microfiltration Membranes for Oil/Water Separation. **Separation Science and Technology**, v. 32, n. 18, p. 2927-2943, 1997.

IKEGAMI, R.A. **Desenvolvimento de corpos cerâmicos compostos bioativos com estrutura de gradiente funcional**. 2007. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ISRAELACHVILI, J.N. **Intermolecular and surface forces**: with applications to colloidal and biological systems. San Diego: Academic Press, 1985.

- JOSCELYNE, S. M.; TRÄGARDH, G. Membrane emulsification — a literature review. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p. 107-117, 2000.
- KHARTON, V.V.; SHAULA, A.L.; SNIJKERS, F.M.M.; COOYMANS, J.F.C.; LUYTEN, J.J.; MAROZAU, I.P.; VISKUP, A.P.; MARQUES, F.M.B.; FRADE, J.R. Oxygen transport in ferrite based ceramic membranes: effects of alumina sintering aid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3695-3704.
- KOCHERGINSKY, N.M.; TAN, C.L.; LU, W.F. Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 220, p. 117-128, 2003.
- KOLTUNIEWICZ, A.B.; FIELD, R.W. Process factors during removal of oil-water emulsions with cross-flow microfiltration. **Desalination**, v. 105, n. 1-2, p. 79-89, 1996.
- KOONAPHAPDEELERT, S.; LI, K. Preparation and characterization of hydrofobic ceramic hollow fibre membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 291, n. 1-2, p. 70-76, 2007.
- KÖSEOGLU, S.S.; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil micellas. **Journal Am. Oil Chemist's Soc.**, v. 67, n. 5, p. 315, 1990.
- LAI, W.C.; SMITH, K.J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes. **Fuel**, v. 80, n. 8, p. 1121-1130, 2001.
- LIN, L.; RHEE, K.C.; KOSEOGLU, S.S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization. **Journal of Membrane Science**, n. 134, p. 101-108, 1997.
- LIPP, P. et al. A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 36, p. 161-177, 1998.
- LIRA, H.L. **Microfiltração do soro de leite de búfala utilizando membrana cerâmica como alternativa ao processo de pasteurização**. 2007. 73 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
- LOPES, K.S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- MA, K.-X. et al. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. **Thin Solids Films**, v. 341, p. 140-147, 2000.
- MATTOS, I.L.; QUEIROZ, R.R.U. Pervaporação: uma técnica de separação contínua não-cromatográfica. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 02, p. 202-205, 1998.

MISHCHUK, N.A.; SANFELD, A.; STEINCHEN, A. Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 112, p. 129-157, 2004.

MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. Química de superfície na flotação. In: **Tratamento de minérios**. 4.ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2004. Cap. 9, p. 339-407. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2004-187-00.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2007.

MOREIRA, J.C. **Formação de emulsões e microemulsões do tipo óleo em água (o/a) com óleo de soja**. 1994. 100 f. Trabalho de Conclusão do Curso - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1994.

MOSTER, A.L.; MITCHELL, B.S. Mechanical and hydration properties of nafion/ceramic nanocomposite membranes produced by mechanical attrition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1144-1150.

MOURA et al. Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: associação de processos. **Quim. Nova**, v. 30, n. 4, p. 965-969, 2007.

MÜLLER, D. et al. Filtros cerâmicos fibrosos para gases a alta temperatura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n.], 2006. p.1495-1506.

NABI, N.; AIMAR, P.; MEIRELES, M. Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 177-188, 2000.

NAZZAL, F.F.; WIESNER, M.R. Microfiltration of oil-water emulsions. **Water Environment Research**, v. 68, n. 7, p. 1187-91, 1996.

PAIVA, A.C.L.A. et al. Preparação de membranas cerâmicas de zircônia para separação óleo/água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n.], 2006. p.1424-34.

PEI, W.; XU, N.; SHI, J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zircônia microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, p. 159-166, 2000.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; ABIB, E.N.; KOETZ, P.R. Avaliação de um reator uasb para o tratamento de efluentes da indústria de óleo de arroz. **Revista Bras. de AGROCIÊNCIA**, v. 6, n. 2, p. 115-119, 2000. Disponível em: <<http://www.ufpel.tche.br/faem/agrociencia/v6n2/artigo07.pdf>>. Acesso em: 25 set 2007.

PONSANO et al. Correlação entre métodos tradicionais e espectroscopia de ultra-som na determinação de características físico-químicas do leite. **Arq. Bras. Med. Vet.Zootec.**, v. 59, n. 4, p. 1052-1057, 2007.

PSOCH, C. et al. Waste oil conditioning via microfiltration with ceramic membranes in cross flow. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1-2, p. 113-121, 2004.

QUEIROZ, V.M.S. **Estudo experimental do escoamento e da concentração de mistura no processo de filtração tangencial de suspensões macromoleculares**. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington, D.C.: Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1979.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow microfiltration – state of the art. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 19-31, 2002.

ROSA, D.S.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 322, p. 167-171, 2006.

SCHUCK, M. **Degomagem de óleo de soja por ultrafiltração**. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1st ed. Oxford: Elsevier Science Publishers Ltd., 1995.

SALVINI, V.R.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al_2O_3 -SiC. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 307, p. 121-125, 2002.

SEFFAJ, N. et al. Processing and characterization of $\text{TiO}_2/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay. **Ceramics International**, v. 31, p. 205-210, 2005.

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

SHAW, D.J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Tradução de Juergen Heinrich Maar, São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SCHMIDT, W.; DOURADO NETO, D.; BOTREL, T.A. Formação de emulsões e seu efeito na uniformidade de aplicação em quimigação. **Engenharia rural**, v. 15, p. 71-78, 2004.

SCHOENHALS, M. et al. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental – Pesquisa e Tecnologia**, Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n. 2, p. 005-024, 2006.

SCHULZ, H.E. **O essencial em fenômenos de transporte**. 1.ed. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, 2003.

SONDHI, R.; BHAVE, R.; JUNG, G. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, v. 2003, n. 11, p. 5-8, 2003.

SRIJAROONRAT, P.; JULIEN, E.; AURELLE, Y. Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 11-20, 1999.

SUN, D. et al. Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 146, p. 65-72, 1998.

TING, J.K.; WU, J.C.S. Cross-Flow Ultrafiltration of Oil/Water Emulsions Using Porous Ceramic Membrane. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 30, n. 3, p. 207-214, 1999.

TSURU, T. et al. Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica-zirconia membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 253-261, 2001.

VASQUES, R.A. **Preparação e caracterização de elementos porosos para uso em microfiltração**. 2001. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

VERINGA, H.J.; TERPSTA, R.A.; PHILIPSE, A.P. Applications and design of porous ceramic structures. In: DAVIDGE, R.W.; VAN DE VOORDE, M.H. **Designing with structural ceramics**. London: Elsevier Applied Science, 1990. p. 312-320.

WANG, P.; XU, N.; SHI, J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 2, p. 159-166, 2000.

WU, J.C.S.; LEE, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 154, p. 251-259, 1999.

WU, J.; LAYMAN, C.; MURTHY, S.; YANG, R. Determine mechanical properties of particulate composite using ultrasound spectroscopy. **Ultrasonics**, v. 44, p. 793–800, 2006.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.

YANG, C. et al. Preparation and application in oil-water separation of $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ MF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 142, p. 235-243, 1998.

ZEMAN, L.J.; ZYDNEY, A.L. **Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications**. New York: Marcel Dekker, 1996.

ZHAO, Q. et al. Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 58-65, 2005.

ZHANG, Q.; FAN, Y.; XU, N. Effect of the surface properties on filtration performance of Al_2O_3 - TiO_2 composite membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 306-312, 2009.

ZHOU, S. et al. Preparation of titania microfiltration membranes supported on porous Ti-Al alloys. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 546-552, 2008.

GLOSSÁRIO

Anfótero: De acordo com a Teoria ácido-base de Bronsted-Lowry, substância que pode se comportar como um ácido ou como uma base, dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, comportar-se-á como uma base e vice-versa (BARBOSA, 2000).

Asfalteno: O asfalteno é um componente da fração pesada do petróleo, presente tanto na fase de extração como em todos os demais procedimentos de refino. Durante o processamento e estocagem do petróleo pode haver a formação de materiais sólidos devido principalmente a dois componentes, as parafinas e os asfaltenos. Ambos podem precipitar no poço ou durante o tratamento do petróleo cru (FREITAS et al., 2007).

Coalescência: Junção de duas ou mais gotículas de um líquido que se encontra disperso em uma emulsão (BARBOSA, 2000).

Coagulação: A coagulação promove a desestabilização e agregação das partículas coloidais finamente divididas, formando flocos maiores e mais densos passíveis de separação, que é possível pela adição de agentes coagulantes, normalmente sais de ferro e alumínio (SCHOENHALS et al., 2006).

Degomagem: Processo de remoção de fosfatídeos do óleo de soja (LOPES, 2008).

Dessolventização: No meio industrial, dessolventizar significa retirar o solvente e tostar. Além da retirada do solvente residual, o farelo do grão recebe um tratamento de calor e umidade visando o aumento da sua qualidade nutricional (LOPES, 2008).

Difusão: Exemplo de fenômeno de transporte de matéria em que um soluto é transportado devido aos movimentos das moléculas de um fluido. Estes movimentos fazem com que, do ponto de vista macroscópico, o soluto passe das zonas de concentração mais elevada para zonas de baixa concentração (BARBOSA, 2000).

Floculação: Uma das etapas do processo de tratamento de águas em que após adicionar coagulantes (substâncias químicas), as partículas em suspensão se tornam pequenos flocos,

decantando em seguida, ou seja; as impurezas presentes na água se separam por ação da gravidade ficando no fundo do recipiente (BARBOSA, 2000).

Flotação: Flotação é um processo de separação de misturas sólido-líquido, que anexa o sólido à superfície de bolhas de gás fazendo com que ele se separe do líquido. A técnica utiliza diferenças nas propriedades de superfície de partículas diferentes para as separar. As partículas a serem flotadas são tornadas hidrofóbicas pela adição de produtos químicos apropriados. Então, fazem-se passar bolhas de ar através da mistura e as partículas que se pretende recolher ligam-se ao ar e deslocam-se para a superfície, onde se acumulam sob a forma de espuma (BARBOSA, 2000).

Fosfatídeos: Os fosfatídeos são também conhecidos como gomas ou lecitina. A remoção dos fosfatídeos ocorre na etapa de degomagem durante processo de refino do óleo bruto (vegetal) (ESCOLA de Química, 2006).

Isotrópico: substância que possui as mesmas propriedades físicas independentemente da direção considerada (BARBOSA, 2000).

Miscela: No processo de extração de óleos vegetais forma-se a miscela que é uma mistura estável entre o óleo vegetal e o hexano (solvente) (BARBOSA, 2000).

Osmose inversa: A osmose inversa ou osmose reversa é um processo de separação em que um solvente é separado de um soluto de baixa massa molecular por uma membrana permeável ao solvente e impermeável ao soluto. A água, levada por uma força causada pela diferença na concentração – a pressão osmótica – passa através da membrana para a solução concentrada. O fluxo de água continua até a solução concentrada ficar diluída e a contra-pressão impedir a continuação do fluxo através da membrana (equilíbrio osmótico). Quando é aplicada uma pressão superior à pressão osmótica no lado da membrana onde se encontra a maior concentração, o sentido normal do fluxo osmótico é invertido, a água pura passa da solução concentrada através da membrana e é assim separada dos seus contaminantes. Este é o princípio básico da osmose inversa (às vezes chamada hiperfiltração). As membranas de osmose inversa retêm partículas cujo diâmetro varia entre 1 e 10 Å. As partículas retidas são solutos de baixa massa molecular, como sais ou moléculas orgânicas simples (ELGA, 2009).

Pervaporação: Constitui-se em uma técnica de separação por membranas, que integra os processos de evaporação e difusão gasosa em uma única etapa. A separação ocorre quando

um dos componentes de uma mistura líquida é permeado pela membrana seletiva, com mudança de estado, do líquido para o gasoso (MATTOS e QUEIROZ, 1998).

Retentado: As operações de separação por membranas concentram ou fracionam um líquido por obter duas soluções de composição distintas. Desta forma, a corrente de alimentação se separa em duas: o fluido que atravessa a membrana, permeado e o que permanece ao lado da alimentação que contém os sólidos suspensos retidos pela membrana, chamado de retentado ou concentrado (LIRA, 2007).

Troca-iônica: Processo de remoção praticamente total dos íons presentes em água, através de resinas catiônicas e aniônicas. As membranas de troca catiônica são aplicadas em diversos processos que envolvem potencial elétrico, tais como: eletrodiálise, diálise, osmose inversa e eletrólise. Atualmente, com a procura de uma forma alternativa de produção de energia menos prejudicial ao meio ambiente, as membranas de troca catiônica têm sido utilizadas em células a combustível (AZEVEDO et al., 2006).

APÊNDICE

APÊNDICE - Ajustes na manufatura das membranas cerâmicas

Para que os tubos alcançassem o formato (aparência) desejado, ou seja; não apresentassem trincas (observadas à olho nu), foi preciso fazer alguns ajustes. Na etapa de conformação os tubos quebravam em uma das extremidades ao retirá-los do molde, então foi preciso ajustar uma das tampas para que não entrasse água no molde no momento da prensagem e os tubos não quebrassem após a queima, como mostra a Figura 44.

Figura 44. Tubos quebrados após a queima até 1000°C.

Mas após esse ajuste, a retirada dos tubos (por entre o núcleo) ficou dificultada e isso acabou causando trincas em toda a estrutura dos tubos após a queima dos mesmos.

Para resolver esse problema, foi feito um novo núcleo de aço inox retificado, assim, o tubo deslizaria facilmente ao retirá-lo do núcleo.

Mas mesmo com a troca do núcleo houve dificuldade em desmoldar os tubos. Então, para conformar outros tubos colocou-se um pouco de grafite sobre a superfície do núcleo antes de introduzir o pó no molde, para lubrificar o núcleo e facilitar a retirada dos tubos. A temperatura de queima da sacarose foi também aumentada até 160°C, para garantir uma queima mais completa da sacarose. Em seguida, queimaram-se os tubos até 1000°C em mufla termoprogramada e observou-se que os mesmos não apresentaram trincas, podendo ser sinterizados até 1500°C.

Figura 45. Tubos sem trincas, queimados até 1000°C.

Entretanto, após a sinterização desses tubos foi possível observar trincas muito pequenas no comprimento deles, inviabilizando o uso dos tubos nos ensaios de microfiltração. Outra série de tubos foi conformada e, ao retirar os tubos do molde (após prensagem), todos quebraram novamente em uma das extremidades devido à entrada de água durante a prensagem.

Por isso, foi preciso fazer uma adaptação no molde, de forma que as tampas não deixassem penetrar água durante a prensagem, melhorando a vedação. O molde reajustado e o anterior a ele são mostrados na Figura 46.

Figura 46. Moldes. (a.1, a.2) não reajustado e (b.1, b.2) reajustado.

Depois de resolvido o problema de vedação do molde, uma nova série de tubos foi conformada. A forte aderência destes tubos ao núcleo exigiu força para soltá-los, voltando a formar trincas longitudinais após a queima. Provavelmente devido à absorção de água pela sacarose (por ser higroscópica), que faria com que a mesma se expandisse durante a queima a altas temperaturas.

Uma nova tentativa foi realizada para conformação dos tubos. Antes de moldá-los, espalhou-se um pouco de graxa siliconada com um pincel, formando um filme fino ao redor do núcleo para melhorar a lubrificação. Após a conformação dos tubos, os mesmos foram calcinados a 1000°C e depois sinterizados a $1500^{\circ}\text{C} - 1\text{h}$. Percebeu-se que os tubos ainda apresentavam trincas longitudinais. Assim, optou-se por trocar o núcleo do molde, visto que este apresentou uma pequena tortuosidade no comprimento, dificultando a saída do tubo após a conformação e, conseqüentemente, conduzindo às trincas.

Este fato pode ser comprovado após uma nova conformação de tubos que depois de sofrerem o tratamento térmico necessário, não apresentaram nenhuma trinca.

Pode-se perceber após a conformação de outra série de tubos, que a graxa siliconada ainda não permitia que os tubos deslizassem facilmente, por isso, outro lubrificante foi usado. Depois de todos esses ajustes os tubos foram manufaturados sem nenhum problema.