Cerâmica
Industrial

http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.084

Utilização de Matéria-prima Natural de Baixo Custo na Obtenção de Membrana Cerâmica Assimétrica Tubular para Aplicação em Processos de Microfiltração

Mirele Costa da Silva[a]*, Hélio de Lucena Lira[a], Francisco Nilsom da Silva[a], Normanda Lino de Freitas[a],

[a]Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande, PB, Brasil
**e-mail: mirelecsilva@hotmail.com*

Resumo: Diante da diversidade na possibilidade de matérias-primas utilizadas na obtenção de membranas cerâmicas, a literatura tem apresentado crescimento no número de pesquisas para diversas áreas nas quais se enquadra essa tecnologia. Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo obter a camada filtrante de membrana assimétrica, com argila, para aplicações em processos de microfiltração. O suporte da membrana foi obtido em geometria tubular através da mistura de alumina comercial e bentonita, já a camada filtrante foi obtida com argila. As massas cerâmicas para confecção do suporte e da camada filtrante foram caracterizadas por espectroscopia e difração de raios X. Tanto o suporte quanto a membrana foram caracterizados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria por intrusão ao mercúrio e análises de fluxo. Os resultados mostraram que a argila é eficaz na produção da camada filtrante da membrana, permitindo excelente adesão e homogeneidade de superfície, com espessura na faixa de 42 μm, atingindo fluxo de 90,83 L/h.m^2 e classificação para aplicações em processos de microfiltração.

Palavras-chave: *membrana, assimétrica, argila, microfiltração.*

1. Introdução

A tecnologia de membranas engloba um vasto campo dentro da ciência devido sua aplicação ser voltada para diversos setores industriais, laboratoriais, da medicina, de alimentos, entre outros. Podendo ser produzidas com materiais orgânicos ou inorgânicos, as membranas inorgânicas destacam-se por poder serem aplicadas em condições nas quais as orgânicas apresentam restrições como na realização de limpeza com ácido, cloro e solventes, não poder ser esterilizadas a temperatura elevada e exibir um tempo menor de vida quando comparadas as inorgânicas[1].

De acordo com o diâmetro de poro e porosidade atingidos pela membrana, esta pode ser classificada em diferentes processos de separação. Um desses processos é a microfiltração. Esse processo de separação com membranas é o mais próximo da filtração clássica. A microfiltração utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm e porosidade variando de 5 a 70%. Dentre algumas aplicações recentemente reportadas na literatura fazendo-se o uso de microfiltração estão: separação de proteína do leite, Carpintero-Tepole et al.[2]; separação de colóides em águas subterrâneas, Aosai et al.[3]; tratamento de água, Belibi et al.[4]; recuperação de águas residuais, Pramanik et al.[5]; colheita de microalgas, Kim et al[6]; processamento de água de coco, Mahnot et al.[7]; remoção de metais pesados, Doke et al.[8]; tratamento de areias petrolíferas, Dong et al.[9], etc.

A maioria das membranas cerâmicas são produzidas por óxidos, como por exemplo, óxido de alumínio, Ren et al.[10]; de zircônia, Zhu et al.[11] e de titânio, Chang et al.[12]. Esses óxidos são materiais nobres que encarecem a produção da membrana. Porém, a literatura tem reportado resultados satisfatórios para a aplicação a que se destina a membrana fabricada com argilas[4].

O termo argila é empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas micrométricas que apresenta comportamento plástico quando adicionada uma determinada quantidade de água[13]. As argilas são constituídas pelos minerais argilosos de origem secundária (minerais secundários) e pelos minerais não-argilosos de origem primária (minerais primários), às vezes denominados de "impurezas", mas de grande importância na constituição da argila[14].

A importância e a diversidade de uso das argilas é consequência das características específicas destes materiais, tornando-as um dos materiais mais utilizados, seja por sua grande diversidade geológica ou por oferecer simultaneamente um conjunto de fatores essenciais e indispensáveis[14].

As matérias-primas naturais utilizadas para membranas exigem uma melhoria em sua qualidade para proporcionar uma maior rentabilidade na produção da membrana. Podendo ser produzida na morfologia simétrica ou assimétrica, o conceito de membrana assimétrica inclui uma fina camada relativamente espessa suportada por um suporte poroso. Nesta configuração o suporte é utilizado para fornecer uma força mecânica adicional ao conjunto (suporte-camada filtrante) e tem pouco efeito sobre o fenômeno de separação ou transporte de massa através da membrana[15]. Essas membranas são estruturas em camadas em que a porosidade e o tamanho de poro mudam de acordo com a composição da superfície a partir do topo para a parte inferior da membrana. Devido a camada filtrante ser muito fina, os fluxos nesse tipo de membrana são elevados.

O método "*dip-coating*" ou "método de revestimento de retirada", é utilizado para preparar uma ou mais camadas[16]. Para um bom recobrimento do suporte com a camada filtrante, é necessário que a dispersão utilizada alcance uma condição de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão entre as partículas e a força de gravidade[17].

No processo de colagem de barbotina está envolvido a obtenção de um fluido constituído por uma mistura de pó em água, tornando o controle reológico e o controle das propriedades que influenciam a reologia do sistema uma ferramenta indispensável. Para isso, o uso de aditivos torna-se é indispensável. Entre os aditivos utilizados, os defloculantes são largamente utilizados com o objetivo de controlar a viscosidade aparente de barbotinas no processo de colagem a fim de conferir fluidez às suspensões, mesmo com alta concentração de

sólidos. O defloculante é uma substância que, adicionada à suspensão aquosa, tem a capacidade de impedir a aglomeração das partículas coloidais e, por consequência, a sua precipitação[18].

Dessa forma esse trabalho tem como objetivo obter membrana cerâmica assimétrica composta por uma camada filtrante preparada com matéria-prima natural, argila, para aplicações em processos de microfiltração.

2. Materiais e Métodos

Para obtenção dos suportes foram utilizados alumina comercial (Treibacher), bentonita proveniente de Boa Vista no Estado da Paraíba, amido de milho e água. Para obtenção da camada filtrante da membrana foi utilizado argila plástica caulinítica cedida pela empresa ARMIL. E para a dispersão da argila utilizou-se poli-acrilato de amônio, como defloculante, e um antiespumante à base de silicone.

Para confecção do suporte foram misturados a seco 90% da alumina com 10%. Após completa homogeneização dos materiais foi adicionado 10% de água destilada com 2% de amido de milho, no valor total da massa. A massa obtida e a argila utilizada para obtenção da camada filtrante da membrana foram passadas em peneira #200 (abertura 0,075 mm), segundo classificação da ABNT. Uma amostra desse material foi levada para estufa a 100°C/24h para serem efetuadas as caracterizações por análise química por fluorescência de raios X em um EDX 700 da Shimadzu e por difração de raios X em um difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação kα do cobre e varredura de 10 a 80°.

Após conformação, os suportes permaneceram por 24 h expostos em temperatura ambiente a fim de se obter uma secagem lenta com a finalidade de evitar futuros defeitos como trincas e/ou rachaduras devido a rápida eliminação de água. Uma segunda etapa de secagem foi realizada em estufa a 60°C/24h. Em seguida os suportes foram levados à etapa de sinterização em um forno elétrico Linn da Elektro Therm a 1200°C/1h.

A dispersão para obtenção da camada filtrante foi preparada na proporção (80-20)% água-argila. Inicialmente foi realizada a mistura da argila com água destilada em um Becker com 0,7 g de defloculante. Este teor de defloculante foi determinado pelo ensaio de viscosidade mínima em um viscosímetro Brookfield. A dispersão (água-argila) que foi levada para um agitador Hamilton beach modelo 930, a uma velocidade de 17000 rpm por 30 min para gerar uma maior homogeneidade das partículas em suspensão. Após 30 min foi adicionado 1 gota de antiespumante para eliminar a espuma formada durante a etapa de agitação.

Para obtenção da camada filtrante foi feita a deposição da dispersão na região interna do suporte por colagem e de forma manual. Uma das extremidades do tubo foi vedada e na posição vertical a dispersão foi depositada no tempo de 10s. A membrana foi submetida a etapa de sinterização em forno elétrico a atingindo a temperatura máxima de 1200°C/h.

O suporte e a membrana foram submetidos a caracterização por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550, por microscopia óptica em um microscópio óptico HIROX de reflexão e transmissão com acessórios 2D e variação de 50-400x, acoplado a uma estação de análise de imagem, por porosimetria por intrusão ao mercúrio em um porosímetro de mercúrio modelo Autopore IV, da marca Micromeritics e foram realizados ensaios de fluxo com água dessalinizada, a temperatura ambiente, com escoamento tangencial na pressão de 2 Bar.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da composição química da massa cerâmica preparada para confecção do suporte da membrana.

De acordo com a Tabela 1 percebe-se que a massa é composta basicamente por óxido de alumínio encontrado no percentual de 92,5%. Esse elevado percentual junto a sílica, também presente na massa, possibilita que os suportes confeccionados possam ser submetidos a altas temperaturas sem que ocorra mudanças de fases e possíveis defeitos como trincas. Os demais óxidos encontrados estão presentes na bentonita utilizada na composição da massa e apresentaram-se em percentuais insignificante para confecção do suporte.

A Figura 1 ilustra o difratograma da massa cerâmica utilizada para conformar o suporte da membrana.

Observa-se por meio dos picos principais a presença da fase mais estável da alumina, α-Al_2O_3, como fase majoritária de acordo com a ficha padrão JCPDF 75-0782 e alguns traços de quartzo ilustrados em picos menores, com base na ficha padrão JCPDF 79-1910. O que está de acordo com a composição utilizada na massa cerâmica, pois favorece a possibilidade do suporte ser sinterizado a temperaturas elevadas sem que ocorra qualquer mudança de fase proveniente da alumina evitando alterações drásticas na estrutura e morfologia do suporte. O tamanho médio de cristalito calculado foi de 61,28 nm com elevada cristalinidade atingindo o valor de 95,70%.

A Figura 2 exibe as imagens do suporte obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica.

De acordo com as imagens ilustradas percebe-se na Figura 2a que o suporte atingiu espessura média de 1093 µm. A Figura 2b exibe poros esféricos, bem distribuídos ao longo da imagem, deixando evidente a morfologia porosa do suporte. A micrografia (c) ilustra a seção transversal ausente de defeitos e mostra que a temperatura

Tabela 1. Composição da massa utilizada para confecção dos suportes.

Óxidos presentes na amostra	Percentuais (%)
Al_2O_3	92,554
SiO_2	5,70
Fe_2O_3	0,964
SO_3	0,301
BaO	0,222
Cão	0,137
Sm_2O_3	0,064
K_2O	0,025
V_2O_5	0,022
ZnO	0,011

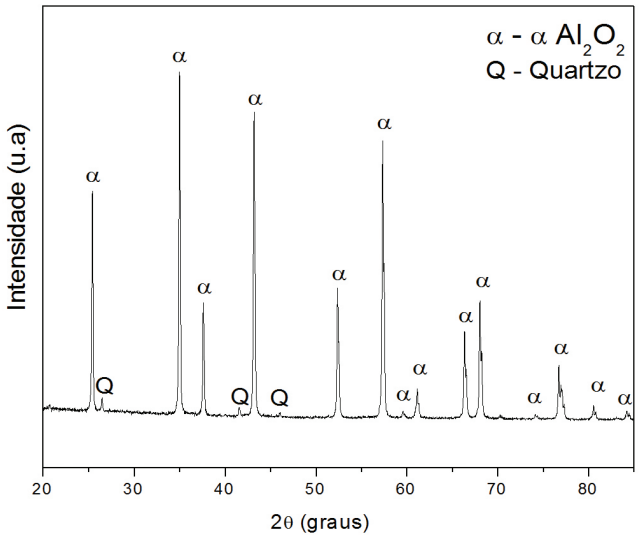

Figura 1. Difratograma da massa cerâmica para obtenção dos suportes.

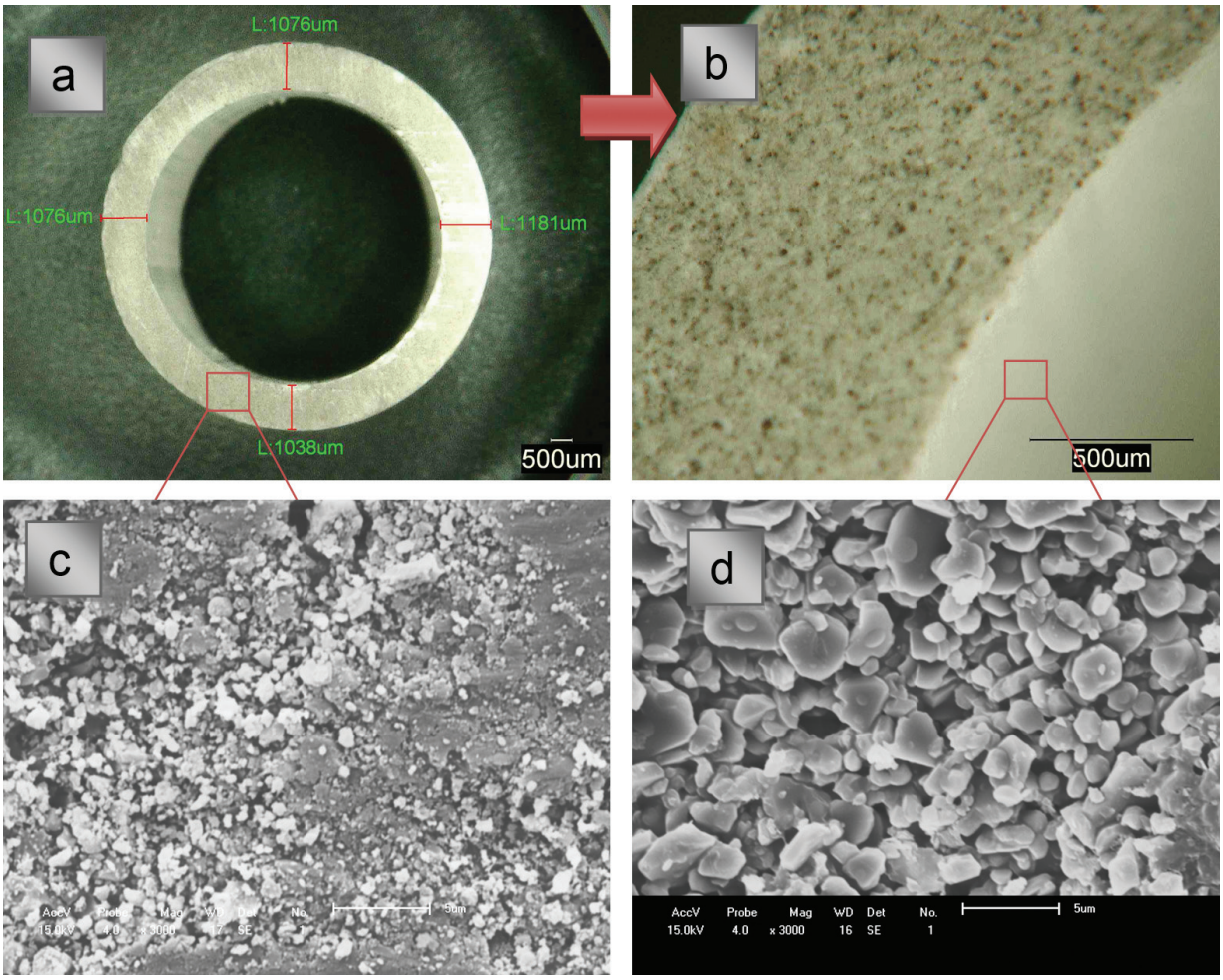

Figura 2. Corte da seção transversal do suporte (a e b), obtidos em microscópio óptico e micrografias da seção transversal (c) e da superfície interna (d) obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

de queima utilizada possibilitou boa sinterização entre as partículas, mas permitindo a presença da porosidade requerida pelo suporte para permeação de componentes. A micrografia (d) exibe a superfície interna do suporte que apresentou-se ausente de defeitos superficiais, observa-se a presença de partículas distribuídas homogeneamente ao longo da superfície, com dimensões que chegam a atingir os 4 µm.

A Figura 3 apresenta a curva de distribuição dos poros do suporte em função do volume de intrusão de mercúrio.

Com base na curva de distribuição percebe-se de acordo com a inclinação da mesma que os poros apresentaram distribuição estreita quanto a suas dimensões, atingindo diâmetro médio de 0,99 µm e porosidade de 39%, sendo classificado dessa forma para faixa de microfiltração.

A Figura 4 apresenta o resultado da análise de fluxo do suporte para água dessalinizada.

Percebe-se que no início da análise o fluxo apresentou-se elevado, chegando a atingir os 1700 L/h.m^2, após 10 min de análises a curva exibe uma queda brusca relacionada ao tempo de hidratação da membrana, uma vez que essa encontrava-se seca antes de ser efetuada a análise. A pós 120 min o fluxo atingiu um valor constante tomado como referencia, nesse caso, 198 L/ h.m^2.

A Tabela 2 apresenta a composição química da argila utilizada na obtenção da camada filtrante da membrana assimétrica.

De acordo com a Tabela 1 percebe-se que a composição química para a argila apresenta alto teor de SiO_2, alcançando um percentual de 65,73% seguido do MgO com 31,27% . O elevado teor de sílica

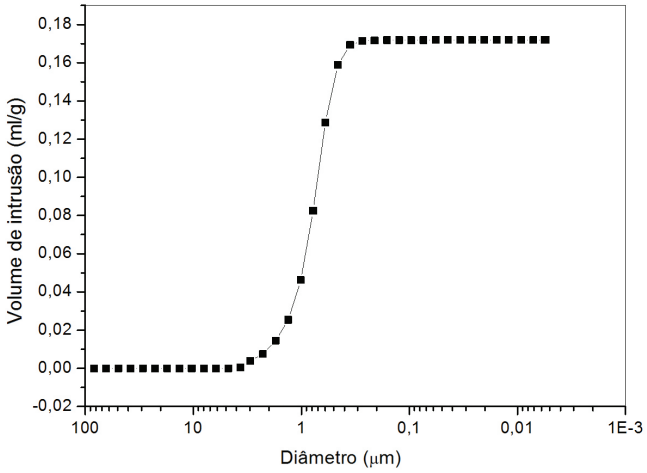

Figura 3. Distribuição do diâmetro médio dos poros do suporte tubular.

gera a possibilidade da massa ser submetida a altas temperaturas de queima sem maiores conseqüências após etapa de queima da peça confeccionada, nesse caso, da camada filtrante da membrana cerâmica. O pequeno percentual de óxido de ferro (Fe_2O_3) é o responsável pela coloração clara após o processo de queima. Os demais óxidos apresentaram pequenos percentuais que não chegam a interferir na morfologia final do material obtido.

A Figura 5 exibe o difratograma da argila utilizada na dispersão para obtenção da camada filtrante da membrana.

Com base no difratograma ilustrado verifica-se que a massa cerâmica analisada apresenta composição heterogênea constituída de minerais acessórios e de argilominerais. Verifica-se a existência de dois picos principais, mais intensos, referentes a caulinita identificado pela ficha padrão JCPDF 29-1488, alguns picos de menores intensidades registrados pela presença de mica com a ficha padrão JCPDF 12-0165, montimorilonita identificada com a ficha padrão JCPDF 29-1490 e alguns traços de sílica com ficha padrão JCPDF 50-1431 e haloisita encontrada com a ficha padrão JCPDF 29-1487. O argilomineral caulinita presente na massa cerâmica é caracterizada por apresentar distância basal 7,2 Å com cristais lamelares o que facilita a penetração de íons, presentes em defloculantes, entre suas lamelas auxiliando dessa forma a obtenção de uma dispersão defloculada o que facilitará a obtenção de uma camada intermediária mais homogênea a ser depositada sobre o suporte. Os materiais identificados por meio da difração de raios X para a argila utilizada estão compatíveis com os resultados apresentados por Leite et al.[19], Andrade et al.[20] e Vieira et al.[21].

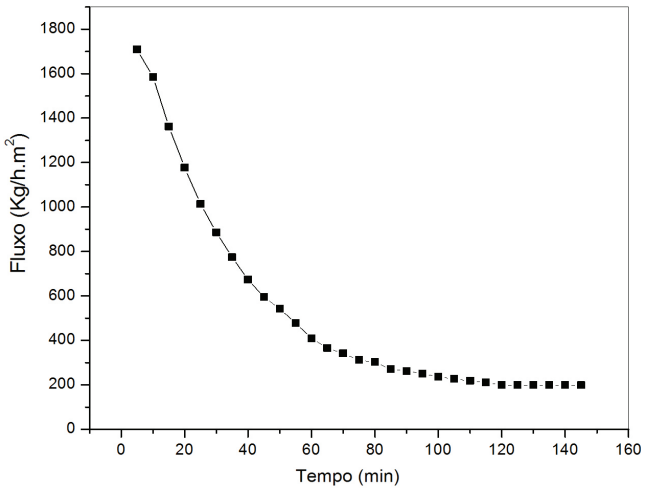

Figura 4. Fluxo permeado pelo suporte utilizando água dessalinizada.

Tabela 2. Composição química da argila utilizada para obtenção da camada filtrante da membrana.

Óxidos presentes na amostra	Percentuais (%)
SiO_2	65,728
MgO	31,272
Al_2O_3	2,393
Fe_2O_3	0,265
CaO	0,229
TiO_2	0,048
MnO	0,035
Sc_2O_3	0,012
CuO	0,011
ZnO	0,008

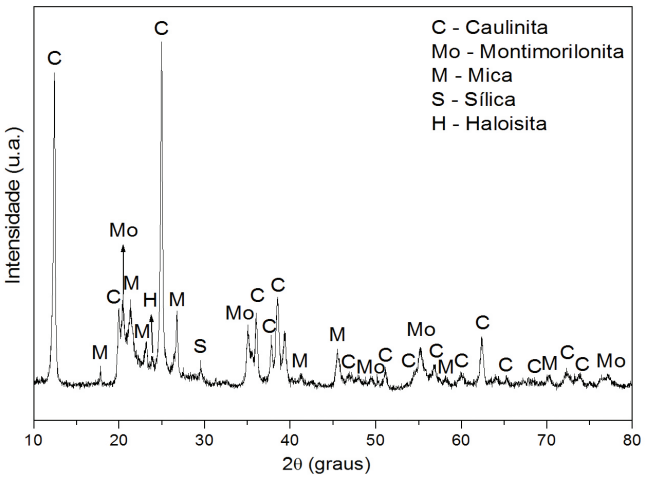

Figura 5. Difratograma da argila utilizada para obtenção da camada filtrante da membrana assimétrica.

A Figura 6 apresenta a curva referente a viscosidade da dispersão (água-argila) preparada com a finalidade de ser depositada sobre o suporte poroso para formar a camada filtrante da membrana.

Por meio da curva ilustrada na Figura 6 observa-se que a viscosidade inicial sem o uso de defloculante atingiu o valor de aproximadamente 1000 cPs decrescendo após a adição de defloculante, alcançando o valor mínimo de 12 cPs quando utilizado o teor de defloculante de 0,7 g.

A Figura 7 ilustra imagens da membrana assimétrica obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura para diferentes regiões. Pode-se observar por meio do corte da seção transversal que a espessura do conjunto formado pelo suporte com a camada filtrante da membrana, atingiu espessura com média de 1214 µm. A ampliação de uma das regiões exibida na Figura 7b deixa evidente a formação da camada filtrante com espessura atingindo uma média para quatro medidas de 41,5 µm. Através dessa mesma imagem fica mais uma vez evidenciada a morfologia porosa apresentada pelo conjunto formado (suporte com camada filtrante), onde é possível observar a presença de poros distribuídos ao longo de toda seção analisada. A superfície da membrana, Figura 7c, está ausente de defeitos superficiais, com toda superfície do suporte recoberta pela camada filtrante que está homogeamente sinterizada ao suporte. A seção transversal da camada filtrante, Figura 7, apresenta morfologia de partículas em geometria de placas, características de argila, distribuídas homogeneamente, na presença de aglomerados com aspecto de flocos porosos.

A Figura 8 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da membrana, ilustrando a interface entre o suporte e a camada filtrante.

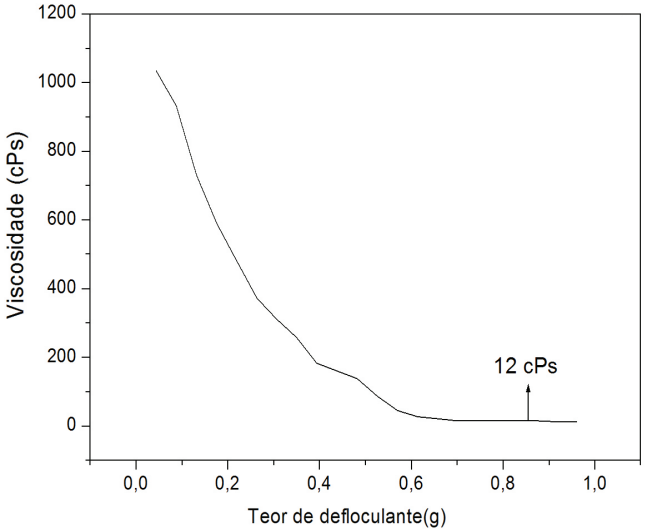

Figura 6. Viscosidade da dispersão em função do teor de defloculante.

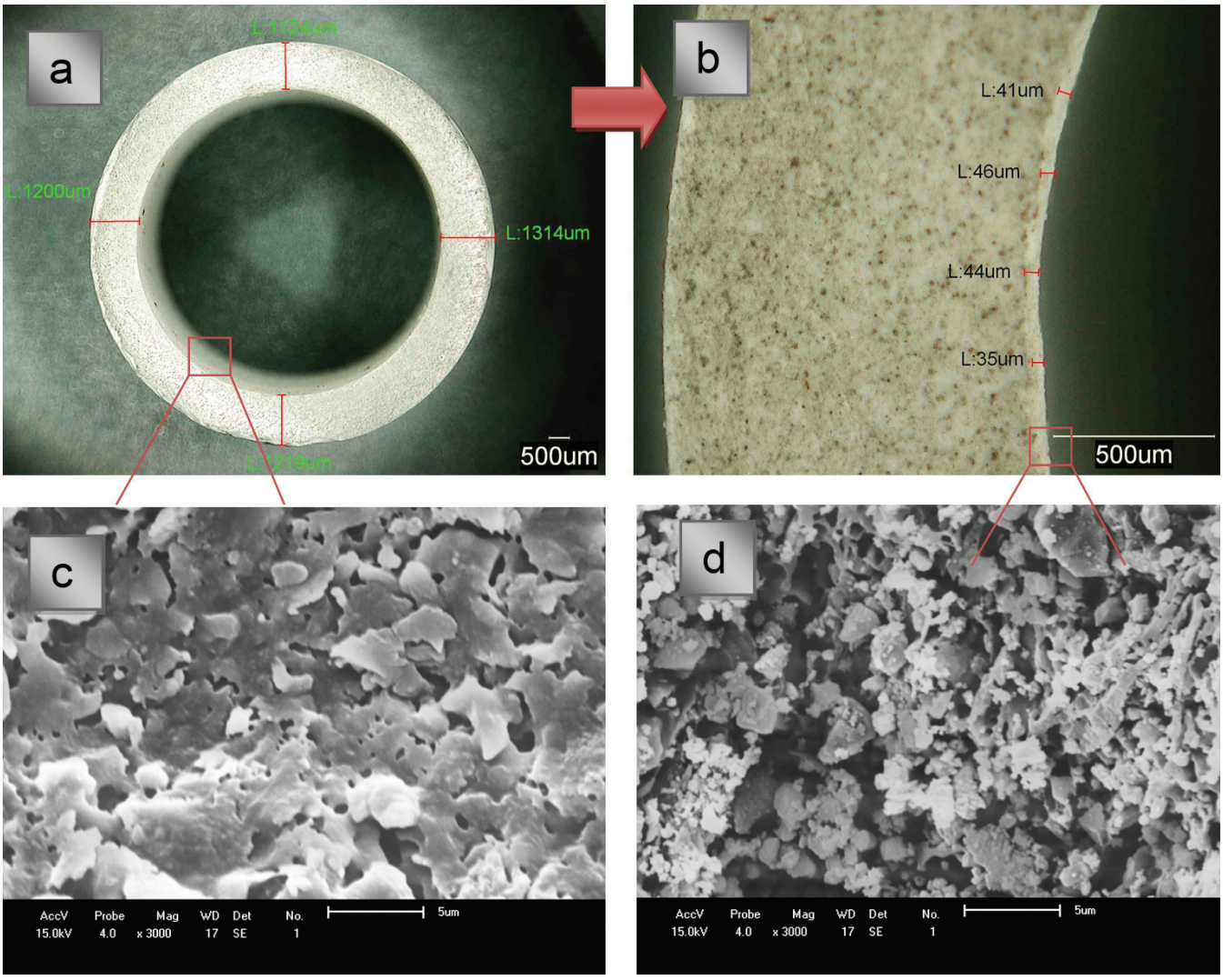

Figura 7. Seção transversal da membrana (a e b) por microscopia óptica, micrografias da superfície da camada filtrante (c) e da seção transversal da camada filtrante (d) obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

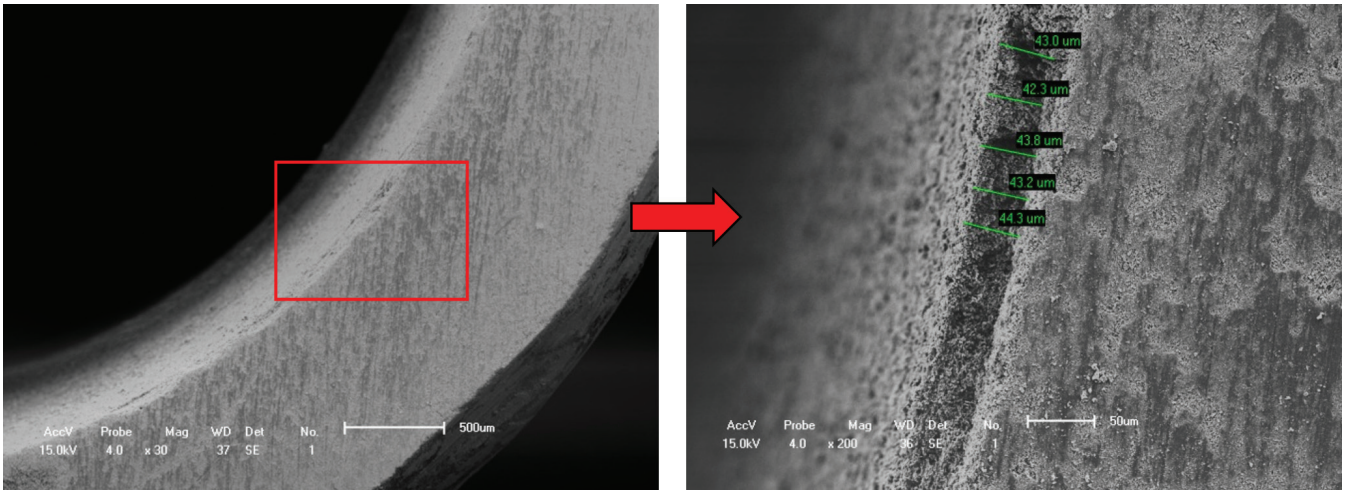

Figura 8. Micrografias da seção transversal da membrana assimétrica.

As micrografias acima ilustradas reafirmam a formação da camada filtrante da membrana, assim como a espessura apresentada pela mesma, atingindo uma média de 43,42 µm para cinco medidas. É possível observar a diferente morfologia apresentada por cada camada que compõe a membrana assimétrica. O suporte ilustra uma morfologia de maior grau de sinterização e a camada filtrante morfologia mostra partículas com aspecto de menor grau de sinterização.

A Figura 9 apresenta a curva de distribuição de diâmetro de poros para a membrana.

Com base na curva referente a distribuição do diâmetro dos poros da camada filtrante da membrana assimétrica, observa-se que os poros apresentam dimensões na faixa de 0,4 e 0,07 µm com diâmetro médio de 0,25 µm e porosidade de 35%, classificando dessa forma a membrana obtida para aplicações em processos de separação por microfiltração

A Figura 10 apresenta as curvas de fluxo com água dessalinizada para a membrana assimétrica, comparando com o resultado do fluxo para o suporte.

Com base nas curvas apresentadas, observa-se que o comportamento foi semelhante durante toda a análise. Assim como ilustrado pelo suporte, a membrana também iniciou a análise com fluxo elevado, em torno de 1200 L/h.m^2, apresentando uma queda brusca devido o tempo de hidratação da mesma, atingindo um comportamento estável após os 80 min de análise com o valor de 90,83 L/h.m^2. A camada filtrante de argila da membrana gerou uma queda no fluxo, o que é coerente devido ao aumento na espessura da membrana final.

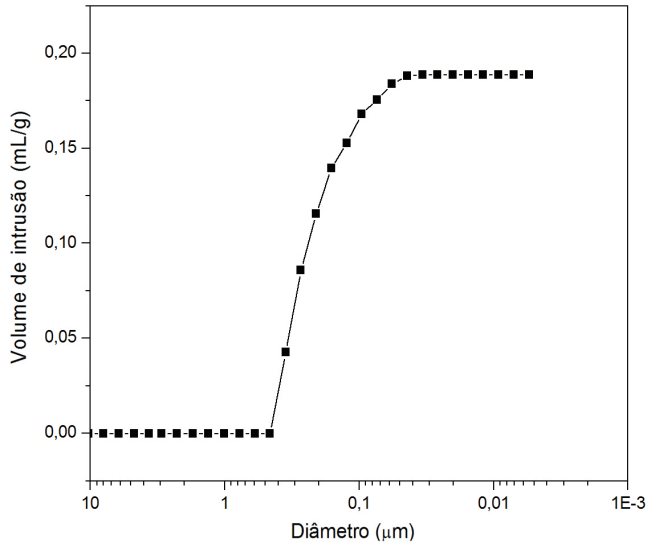

Figura 9. Distribuição do diâmetro de poros da membrana assimétrica.

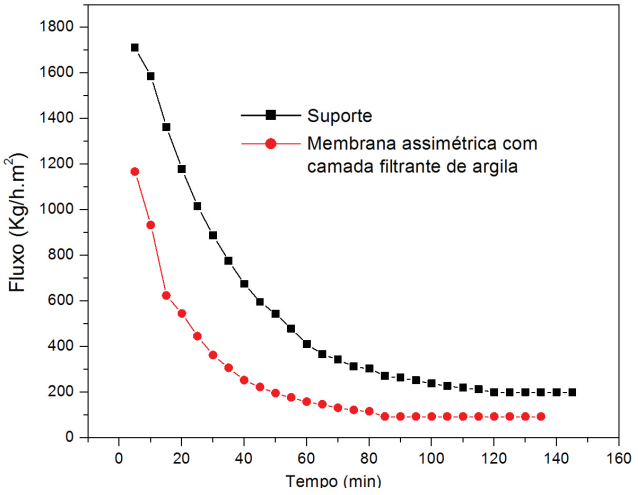

Figura 10. Fluxo com água dessalinizada para o suporte e para a membrana formada pelo suporte com camada filtrante obtida com argila.

4. Conclusões

Baseado nos resultados apresentados conclui-se que o uso de matéria-prima natural de baixo custo, a argila, é eficiente para produção de membranas cerâmicas assimétricas, substituindo materiais mais nobres, como óxidos, permitindo a formação de uma fina camada filtrante depositada sobre o suporte poroso utilizado, atingindo espessura com média de 43,42 µm, ausente de defeitos e homogênea, com classificação para aplicações em processos de microfiltração, atingindo fluxo para água dessalinizada de 90,83 L/h.m^2.

Referências

1. GOEI, R.; LIM, T. Asymmetric TiO_2 hybrid photocatalytic ceramic membrane with porosity gradient: Effect of structure directing agent on the resulting membranes architecture and performances. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6747-6757, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.137
2. CARPINTERO-TEPOLE, V. et al. Microfiltration of concentrated milk protein dispersions: The role of pH and minerals on the performance of silicon nitride microsieves. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 827-833, 2014.
3. AOSAI, D. et al. Size and composition analyses of colloids in deep granitic groundwater using microfiltration/ultrafiltration while maintaining in situ hydrochemical conditions. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, v. 461, n. 1, p. 279-286, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.08.007
4. BELIBI, P. B. et al. Microfiltration ceramic membranes local Cameroonian clay applicable to water treatment. **Ceramics International**, 2014. No prelo.
5. PRAMANIK, B. K.; RODDICK, F. A.; LINHUA, F. A comparative study of biological activated carbon, granular activated carbon and coagulation feed pre-treatment for improving microfiltration performance in wastewater reclamation. **Journal of Membrane Ciência**, v. 475, p. 147-155, 2015.
6. KIM, K. et al. Dynamic Microfiltration with a perforated disc for efficient harvesting of microalgae. **Journal of Membrane Ciência**, 2014. No prelo.
7. MAHNOT, N. K. et al. Effect of additives on the quality of tender coconut water processed by nonthermal two stage microfiltration technique. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, part 1, p. 1191-1195, 2014.
8. DOKE, S. M.; YADAV, G. D. Process efficacy and novelty of titania membrane prepared by polymeric sol–gel method in removal of chromium(VI) by surfactant enhanced microfiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, n. 1, p. 483-491, 2014.
9. DONG, S. et al. **Treatment of oil sands process water affected by submerged ceramic membrane microfiltration system**, 2014. No prelo.
10. REN, C. et al. Preparation and characterization of hydrophobic alumina planar membranes for water desalination. **Jornal da Sociedade Cerâmica Europeia**, v. 35, n. 2, 2015.
11. ZHU, G. et al. Effect of sol size on nanofiltration performance of a sol-gel derived microporous zirconia membrane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2014. No prelo.
12. CHANG, Q. et al. Preparation of microfiltration membrane supports the use of coarse alumina grains coated nano TiO 2 as raw materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 16, p. 4355-4361, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.010

13. MOTTA, J. F. M. et al. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 2, 2004.

14. DUTRA, R. P. S. et al. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte, Brasil. Parte-II: propriedades tecnológicas. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1-2, p. 47-50, 2008.

15. KOVALEVSKY, A. V. et al. Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3 - \delta$. **Ceramic Membranes Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 677-681, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.030

16. BONEKAMP, B. C. Chapter 6: preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. **Membrane Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 141-225, 1996.

17. CATAFESTA, J. et al. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, n. 1, p. 29-34, 2007.

18. LINK, M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANNA, C. P. Influência da Razão SiO_2/Na_2O do Silicato de Sódio na Defloculação de Suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 25-28, 2013. http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.033

19. LEITE, I. F. et al. Influência do tipo de argila no comportamento térmico dos nanocompósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 1, p. 2013.

20. ANDRADE, P. M. et al. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulinítica. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 362-371, 2005. http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132005000400010

21. VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO S. N. Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulinítica e nefelina sienito. **Cerâmica**, v. 54, n. 1, p. 184-192, 2008. http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000200008